МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

С. В. Нестеренко

ХІМІЯ НАФТИ ТА ГАЗУ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальності 185 – Нафтогазова інженерія та технології)

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2024

Нестеренко С. В. Хімія нафти та газу : конспект лекцій для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальності 185 – Нафтогазова інженерія та технології / С. В. Нестеренко ; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024. – 134 с.

Автор
канд. техн. наук, доц. С. В. Нестеренко

Рецензент
О. В. Ромашко, кандидат технічних наук, доцент, завідувач кафедри нафтогазової інженерії і технологій (Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова)

Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 3 від 28.10.2023

© С. В. Нестеренко, 2024
© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2024

ЗМІСТ

Вступ…… 4

Тема 1 Основні поняття та походження нафти..... 5

Тема 2 Основні фізико-хімічні властивості та характеристики нафти і нафтопродуктів..... 16

Тема 3 Основні складові газоподібного палива..... 43

Тема 4 Переробка нафти і нафтопродуктів..... 54

Тема 5 Елементний склад нафти і газу..... 74

Тема 6 Груповий склад нафти..... 76

Тема 7 Фракційний склад нафти……..... 78

Тема 8 Вуглеводні у складі нафти і газу……..... 80

Тема 9 Нафтени (Циклоалкани)……..... 93

Тема 10 Ароматичні вуглеводні (Арени)……..... 99

Тема 11 Гетероатомні сполуки нафти……..... 101

Тема 12 Смолисто-асфальтенові речовини……..... 114

Тема 13 Класифікація нафти……..... 119

Список рекомендованих джерел…… 133

ВСТУП

Конспект базується на лекційному курсі хімії нафти та газу. Хімія нафти та газу – одна з найважливіших природознавчих наук, теоретичні дослідження і практичні результати якої проникли абсолютно в усі сфери людської діяльності в області видобутку та переробки нафти та газу. Україна володіє потужною енергетичною системою, що складається з теплоелектростанцій і теплоелектроцентралей, мережею атомних станцій і гідроелектростанцій. Паливно-енергетичний комплекс (далі – ПЕК) – це серйозна структура будь-якої держави. Електроенергія, моторні палива, сировина для нафтохімічної та хімічної промисловості, без яких важко уявити життя сучасної людини, не беруться з нічого. Найбільш значущою частиною ПЕК у XX столітті і досі є нафтогазовий комплекс. Пояснення цьому: відносно невисока вартість видобутку порівняно з іншими енергоносіями нескладно видобувається, транспортується, асортимент продуктів різного призначення, що одержуються з нафти, доволі широкий, нафтопереробка – практично безвідходне виробництво.

Нафтогазовий комплекс є найбільш економічно значущою складовою ПЕК. Нові технології відкривають доступ до величезних запасів вуглеводнів, які раніше вважалися невилученими. Нафтопереробна промисловість – галузь важкої промисловості, підприємства якої з сирої нафти виробляють різні нафтопродукти. Основна продукція нафтопереробної промисловості: паливо для карбюраторних (авіаційні та автомобільні бензини), реактивних (авіаційний гас), дизельних (дизельне паливо) двигунів, котельне паливо (мазути), моторні масла, спеціальні, різного призначення бітуми, парафіни, кокс для електродної промисловості, мастила тощо, всього – понад 300 найменувань. На базі нафтової сировини виготовляють велику кількість хімічної і нафтохімічної продукції. Продукцію нафтопереробної промисловості застосовують у різних галузях народного господарства країни.

ТЕМА 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ПОХОДЖЕННЯ НАФТИ

Нафта *(*від перського *нафти* – спалахувати, спалахувати*)* – горюча, маслянista рідина зі специфічним запахом від світло-коричневого (майже безбарвного) до темно-бурого (майже чорного) кольору. Таку ж якість має і ряд осадових гірських порід: торф, буре і кам'яне вугілля, антрацит. Всі разом гірські породи утворюють особливе сімейство, яке отримало назву **каустобіолітів** (від грецьких слів «каустос» – горючий, «біос» – життя, «лите» – камінь, тобто горючий органічний камінь). Серед них розрізняють каустобіоліти вугільного ряду та нафтового ряду, останні називаються бітумами. До них належить і нафта.

Нафта зазвичай зустрічається як скупчення в пористих породах – вапняках, пісковиках. Повністю витягти нафту з родовищ не вдається. Так званий первинний видобуток здійснюється при природному тиску і дозволяє витягти до 25–30 % нафти, вторинний видобуток дещо збільшує ефективність освоєння родовища (до 35 %) і проводиться накачуванням води (іноді пари). Третинний видобуток передбачає додаткове вилучення нафти за допомогою нових методів, з яких варто згадати такі, як використання поверхнево-активних речовин, полімерних розчинників, подачу CO_2, термічні способи (так зване внутрішньопластове горіння).

Зараз визначилися три основні напрямки використання нафти: одержання енергетичної сировини, одержання матеріалів із заданими властивостями, виробництво хімічних та фармацевтичних продуктів.

Нафта створила як новий рівень продуктивних сил суспільства, так і нову галузь науки – нафтохімію, що виникла на базі органічної хімії, хімії нафти і фізичної хімії. Нафтохімія стала важливою галуззю переробної промисловості, що виробляє хімічні продукти з нафти, попутних та природних газів та їхніх окремих компонентів. На частку нафтохімії припадає понад чверть усієї хімічної продукції світу. Орієнтація економіки розвинутих країн на нафтову сировину дозволила зробити в середині XX століття якісний стрибок і стати однією з

найважливіших галузей важкої промисловості.

У наші дні в промислово розвинених країнах вся нафта, що видобувається і купується, йде на переробку. Але при цьому близько 90 % усієї маси нафтопродуктів – це палива та олії, і лише 10 % – сировина для нафтохімії. Таким чином, нафта не тільки паливо, а й основа багатьох абсолютно необхідних нам палив, насамперед моторних. І потреба у них починає зростати.

Численні прогнози розвитку суспільства та її продуктивних сил за всієї роз'єднаності і суперечливості їхніх відправних позицій єдині одному – збіднення природних сировинних ресурсів, насамперед нафти, стане визначальним чинником у тенденціях розвитку різних галузей промисловості. Подолати майбутню кризову ситуацію у забезпеченні невідновлюваними природними ресурсами можна двома шляхами:

1) економно та розумно використовувати природні ресурси;

2) створити нові сировинні джерела, що замінюють традиційну природну сировину.

У ринкових відносинах нафта – це стратегічний біржовий товар, тому її якість необхідно стандартизувати. Усього на світових ринках торгується понад 10 загальновизнаних марок нафти, з яких найвідомішими є WTI (Західно-техаська середня), що котирується на Нью-Йоркській біржі NYMEX (New York Merchandise Exchange), і Brent, котирована на Лондонській біржі IPE (International Petrole). Обидві марки також котируються на Сінгапурській біржі SIMEX. Росія експортує нафту під двома марками, що є сумішшю різних сортів, Urals та Siberian Light. Urals – основна російська нафта, що поставляється на експорт, вона торгується з дисконтом до Brent в 1–1,5 дол. Siberian Light вищий якістю і цінується трохи дорожче. Переважна частка російської нафти експортується до Європи. Ціна на нафту марки Urals залежить від обсягу поставок нафти Іраком, оскільки іракська нафта Kirkuk за своєю якістю близька до російської. Скасування санкцій ООН щодо Іраку може призвести до значного зростання її видобутку, і в цьому випадку дисконт Urals до Brent може значно збільшитися. «Кошик ОПЕК» є середньозваженим показником відпускних цін

для наступних семи сортів нафти: Saharan Blend (Алжир), Minas (Індонезія), Bonny Light (Нігерія), Arabian Light (Саудівська Аравія), Dubai (ОАЕ), Tia Juana (Вене) Isthmus (Мексика).

Основою енергетики є теплові електростанції, що працюють на органічному паливі (мазут, вугілля, нафта). Це спричиняє гострі екологічні проблеми. Використання газу радикально змінює ставлення до природи. Усуваються викиди в атмосферу оксидів сірки та азоту, зменшується вдвічі забрудненість повітря оксидом вуглецю (II). Адже саме цей продукт породжує «парниковий» ефект, здатний згубно впливати на клімат планети. Використання природного газу на 20–30 % зменшує витрати на видобуток та транспортування палива порівняно з вугіллям і навіть ядерною енергією.

У питаннях розвитку енергетики потрібна довгострокова програма з її свідомої переорієнтації. Тільки вона дозволить вирішити і пов'язати докупи три завдання: енергетику, екологію та економіку. Передбачається створення «щадної» енергетики, яка завдавала б мінімальної шкоди життю людини. Добре відомо, що автомобільний транспорт у наші дні дуже забруднює атмосферу продуктами неповного згоряння бензину. Тому як паливо в майбутньому будуть широко використовуватися метиловий і етиловий спирти. Причому етиловий спирт можна отримувати з постійно відновлюваного джерела – біомаси (речовини рослинного та тваринного походження та продукти їхніх перетворень, пов'язані з життєдіяльністю та виробничою діяльністю людини).

Значне місце в енергетиці посідають АЕС. Проте потрібно проєктувати та будувати такі АЕС, які матимуть змогу відповідати вимогам повної безпеки. Такі станції дозволять назавжди виключити повторення трагедії Чорнобиля та Фукусіми з історії людства.

З урахуванням географічного положення України, а також завдяки новим фотоелементам інтенсивними темпами розвивається сонячна енергетика та інші нетрадиційні енергетики, що використовують енергію вітру, гідротермальну (енергію гарячої води природних джерел), а також енергію морських припливів. Вже сьогодні велике значення надається виробництву синтетичного палива із

вугілля. Його роль особливо зросте в майбутньому, коли вичерпаються запаси природного газу та нафти. Вугілля буде найважливішим видом сировини для хімічної промисловості та основним видом палива на теплових електростанціях. ТЕС, що працюють на вугіллі, багато і зараз. Але вони, на жаль, є основним джерелом забруднення атмосфери.

Потрібно мінімізувати негативний вплив на природу великих ГЕС на рівнинних річках.

Наша країна не повністю забезпечує себе паливом та енергією завдяки власним природним ресурсам, більшість закуповується за кордоном, хоча водночас здійснюється експорт електроенергії до інших країн. Тому актуальною проблемою є побудова енергоефективного виробництва та комунального господарства. Стратегічним напрямком розвитку енергетики на перспективу в 50–100 років є перехід від сьогоднішньої енергетичної системи, що базується переважно на використанні органічної природної сировини, до системи, яка базується на практично невичерпних ресурсах ядерної та термоядерної енергії, на використанні таких «дарових» джерел, як радіація, сонце, енергія вітру, морських хвиль. Широке впровадження нових технологій виробництва – це також потужний засіб зниження енергетичних витрат.

З наведених цифр (табл. 1.1) теплота згоряння нафти має найвище значення, і начебто нафта першою повинна використовуватися як котельне паливо, але є факт, зазначений ще Д. І. Менделєєвим: «Топити нафтою – це топити асигнаціями», тобто спалювати гроші. Факельне спалювання на промислах вуглеводневої сировини наявне за технологічною потребою, це стосується попутного нафтового газу (ПНГ). Для порівняння за теплотою згоряння різних енергоносіїв (наприклад, газ та вугілля) було введено поняття «умовне паливо» – теплота згоряння 1 кг або 1 м^3 палива, прийнята рівною – 29,3 МДж або 7 000 ккал. Раніше вже було сказано про широке використання нафти як сировини для отримання дуже великої кількості нафтопродуктів.

Таблиця 1.1 – Теплота згоряння природних енергоносіїв

Енергоносій	Теплота згоряння, МДж/кг
Вугілля:	
– газове;	33,28
– коксове;	35,38
– худе;	34,33
– антрацит;	35,89
– буре	22,6–31,0
Горючі сланці	14,6–16,7
Нафта	43,7–46,2
Газ природний	32,7 МДж/м^3

У чому причина використання саме нафти, природного газу для різних технологій, як сировини, якщо з матеріалу таблиці 1.1 видно, що вміст нафти та газу в надрах не такий вже й великий, є енергоносії, яких у надрах значно більше. Щоб дати цьому пояснення, ми маємо розглянути питання походження нафти.

Походження нафти

Існує дві основні гіпотези:

1. Органічна.

Пояснення походження нафти, кожен свого часу, давали великі вчені. М. В. Ломоносов перший зробив припущення про зв’язок між горючими корисними копалинами та запропонував розглянути утворення нафти (1757 р.) при впливі підвищеної температури на біогенну органічну речовину осадових порід, отримуючи асфальти, нафту та «кам’яні олії». Підтвердження цього отримали наприкінці XIX – на початку XX століть під час проведення експериментальних хімічних та геологічних досліджень. Щодо вихідного матеріалу утворення нафти було кілька припущень. Хтось думав, що нафта виникла з жирів (риба, планктон), інші за основу брали білки, хтось основу бачив у вуглеводах.

К. О. Енглер (1890 р.), розганяючи оселедцевий жир, отримав темно-коричневого кольору олії, горючі гази та воду. У легкій фракції одержаних олій містилися вуглеводні від C_5 до C_9, у фракції >300 °С – парафіни, нафтени, олефіни та ароматичні вуглеводні. Виникла гіпотеза утворення нафти із жирів тваринного походження.

Н. Д. Зелінський в 1919 р., переганяючи сапропелевий мул озерний, що складався з рослинних залишків планктонних водоростей з високим вмістом ліпідів, отримав кокс, смоли та газ. Газ складався з CH_4, $C0_2$, H_2 та H_2S. Смола містила бензин, гас і важкі смолисті речовини. У бензині були виявлені алкани, нафтени та арени; у гасі переважали циклічні поліметиленові вуглеводні. Отримана суміш була подібна до природної нафти, важкі фракції мали оптичну активність.

Підтвердження гіпотези М. В. Ломоносова про органічне походження нафти наприкінці XIX – на початку XX століття, була продовжена А. Д. Архангельським, І. М. Губкіним, який вважав, що джерелом нафти може бути органічна композиція рослин та тварин. І. М. Губкін продовжив гіпотезу, що всі вуглецеві копалини (а це нафта, газ, вугілля, сланці) утворені з залишків живих організмів, що мешкали у воді та на дні водойм:

а) рослинних:

в) водорості, планктон;

б) тварин: бактерії, рачки тощо.

Весь цей матеріал у природних умовах відмирав, розкладався, утворюючи сапропель, який під впливом термобаричних (температура і тиск) умов глибин залягання пласта, що утворюється, через сотні тисяч років термокаталітично перетворювався на нафту. В. І. Вернадський виявив у складі нафти азотисті сполуки ідентичні природному органічному світу, що зустрічається навколо нас. Т. Л. Гинзбург-Карагичева виявила присутність у нафтах мікроорганізмів, які живучи у ній, харчуючись нею, створюють певний хімічний склад нафти, змінюють його, перетворюючи органічні речовини одного класу на інший, розкладаючи їх із виділенням водню, під впливом якого органічний матеріал

перетворюється на нафту. Н. Д. Зелінський звернув увагу на вплив радіоактивних елементів при утворенні нафти, зробив припущення про те, що нафтоутворення – це класичний термокаталітичний процес та експериментально довів це припущення. Роль каталізатора в природі відіграють глини, глинисті вапняки та інші породи, що містять глинисті мінерали. Сучасну органічну теорію походження нафти доповнено тим, що вихідним матеріалом розглядають не лише сапропель, а й органічні залишки наземних рослин (гумусу). На підтвердження цієї гіпотези було проведено багато експериментальних робіт.

2. Неорганічна.

Майже 10 років Д. І. Менделєєв схилявся до органічного походження нафти, а в 1877 запропонував гіпотезу мінерального походження нафти (карбідна), за якою вуглеводні утворюються з карбідів металів під час реакції з водою, що проникає з поверхні по тріщинах:

$$CaC_2 + H_2O \rightarrow C_2H_2 + Ca(OH)_2$$

$$2FeC + 3H_2O = Fe_2O_3 + C_2H_6.$$

Отримані газоподібні вуглеводні піднімаються природно вгору, де температура нижча, конденсуються і накопичуються в пористих породах. Припущення Д. І. Менделєєва підтвердилося. Карбіди заліза, титану, хрому, кремнію знайдені в глибинних породах, але їх небагато. Отже, як отримати великий обсяг нафти, пояснити було важко. За цією гіпотезою також складно пояснити, чому з однієї сировини виходять нафти дуже різного складу, навіть в одній географічній точці.

Гіпотезу мінерального походження нафти підтримав Н. А. Кудрявцев. Він припускав, що нафта синтезується із суміші оксиду вуглецю та водню:

$$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O.$$

Були й оригінальні версії. Наприкінці XIX століття Н. А. Соколовим була висунута гіпотеза космічного походження нафти, за якою синтез вуглеводнів походить з простих речовин тільки на першій космічній стадії появи Землі.

В основі цієї гіпотези були вуглець і водень у хвостах комет та вуглеводні у метеоритах. Цей факт підтвердився, лише незрозуміло їхнє походження. Передбачається, що знаходження органічних речовин у метеоритах до мінеральної нафти із глибин Землі ніякого відношення не має.

Таблиця 1.2 – Вміст у надрах горючих копалин

Носії	Вміст в надрах, % мас.
Газ природний	0,1
Нафта	0,7
Торф	3,4
Вугілля, сланець	95,8

Уповільнений процес утворення горючих копалин та не завжди сприятливі умови для формування нафти і газу в результаті дають такі дані щодо наявності горючих копалин у земній корі. Важливим доказом органічного походження нафти було відкриття у її складі біомолекул або біомаркерів, властивих живій речовині:

1. Холестерин – оптично активна речовина, що наявна в нафті і перейшла до її складу з живого організму.

2. Порфірини, що складаються з 4 пірольних кілець, що утворюють через атом азоту комплексні сполуки з металами. Якщо метал залізо – входять до складу геміну (фарбуючої речовини крові). У складі порфіринів можуть бути нікель та ванадій, їхнє утворення з хлорофілу рослин безперечно.

3. Ізопреноїди – ізоалкани, у молекули яких входить вуглеводнева ланка, що повторюється (вуглецевий скелет відповідає структурі ізопрену).

Наявність біомаркерів говорить про можливість походження нафти з органічного матеріалу, а це: білки, жири, вуглеводи.

Якщо звернути увагу на загальні формули вихідного матеріалу під час утворення нафти, то можна визначитися з основними хімічними елементами таблиці Д. І. Менделєєва, що входять до складу нафти та газу, а також розглянути складний склад нафти та виразити його у вигляді: елементного, групового, фракційного складів. Важливими «біогенними мітками» є властиві живій речовині багато ізопреноїдних вуглеводнів, виникнення яких пов'язують із фітолом – периферичним структурним елементом молекули хлорофілу. Завдяки великій схожості в молекулярній структурі між стероїдами та стеранами, тритерпеноїдами та тритерпанами живої речовини та нафти, їхня присутність є надійним показником органічного генези нафти.

За стереохімічними особливостями нафтові стерани і тритерпани все-таки дещо відрізняються від вихідних біологічних сполук, що пов'язано із змінами при термічному перетворенні просторової будови одного або кількох хіральних центрів біомолекул. Пентоциклічні трітерпени зустрічаються переважно в наземних рослинах. В органічній речовині морських осадових порід і в нафті поширені тетрациклічні вуглеводні-стерани, властиві синьо-зеленим планктонним водоростям, які стали одним з основних біопродуцентів під час накопичення сапропелевої органічної речовини з морських опадів протягом усього геологічного часу.

До успадкованих біогенних структур відносяться і нормальні алкани. Зміст їх у нафтах сягає 10–15, іноді до 30 %. Свідченням утворення нормальних алканів з біогенних жирних кислот є випадки переважання у малоперетворених нафтах нормальних алканів з непарним числом атомів вуглеводнів над «парними». Для живої речовини та утвореної з неї органічної речовини опадів завжди характерне переважання жирних кислот із парним числом атомів вуглецю.

Поступове згладжування цих первинних генетичних ознак до приблизно однакової концентрації «парних» та «непарних» нормальних алканів та в органічній речовині нафти материнських порід та нафтокладів відбувається у міру наростання глибини та температури в надрах внаслідок вторинних реакцій.

Таким чином, за багатьма ознаками на молекулярному рівні та наявності «біомаркерів» простежується зв'язок між живою речовиною організмів, органічною речовиною осадових нафтоматеринських порід та нафтами у покладах. Сумарна кількість успадкованих від живої речовини біогенних молекулярних структур іноді досягає в нафтах 30 % їхньої маси.

Детальне вивчення складу та розподілу «біомаркерів» в органічній речовині осадових порід і в нафтах дозволяє не тільки стверджувати органічне походження нафти, але навіть визначати для конкретних покладів, з яких саме відкладень у них надходили нафтові вуглеводні для формування родовищ.

Відомо, що нафта розподілена в осадових товщах нерівномірно, і це також зрозуміло з позицій органічної концепції її утворення. Вихідна нафти – органічна речовина – накопичувалося в опадах протягом геологічного часу нерівномірно. Максимумам його накопичення в девонських, юрсько-крейдових і третинних відкладах відповідають максимальні маси розсіяних нафтових вуглеводнів, що утворилися в нафтоматеринських відкладах цього віку і максимуми запасів нафти у відкритих родовищах.

Таким чином, усі хімічні, геохімічні та геологічні дані без сумніву свідчать про органічне походження нафти.

Відомо, що під час нагрівання сапропелевих сланців до 150–170 °С починається слабке термічне розкладання термічної речовини, що призводить до підвищення виходу екстрактивних речовин; при 200 °С їх утворюється помітно більше, а при 370–400 °С після нагрівання протягом 1 години вже до 60–80 % органічної речовини сланців перетворюється на розчинний стан. Утворюються багато асфальто–смолистих речовин, що містить всі основні класи нафтових вуглеводнів, а також гази (CO_2, CH_4, H_2S) та пірогенну воду.

У принципі той самий процес термічного (або термокаталітичного) розкладання відбувається і в природних умовах під час занурення відкладень, що містять сапропелеву органічну речовину. Тільки в природних умовах він протікає вкрай повільно, зі швидкістю занурення опадів, зазвичай від 50–100 м/мільон до 300 м/мільон у рік. Опускання на глибину 2–3 км, що

характеризується утворенням покладів нафти, і температурою до 150–160 °С здійснюється за час від 10 до 60 млн років. Такий дуже повільний природний «технологічний» процес термічного перетворення органічної речовини з підйомом температури на один градус Цельсія за 60–400 тис. років важко уявити, проте проведені дослідження підтверджують, що в природних умовах він дійсно реалізується дуже широко в багатьох западинах, заповнених потужними товщами накопичених опадів. Детальні геолого-геохімічні дослідження дали змогу вченим простежити послідовні стадії цього процесу.

Балансові розрахунки термічного перетворення сапропелевої органічної речовини та процесів міграції нафтових вуглеводнів за отриманими експериментальними даними дозволили створити **теоретичну кількісну модель утворення нафти.** Головна фаза нафтоутворення характеризується максимальною швидкістю генерації нафтових вуглеводнів, зазвичай у глибинному діапазоні 2–3 км за температури від 80–90 °С до 150–160 °С. За низького геотермічного градієнта, повільне наростання температури з глибиною головної фази нафтоутворення реалізується у глибшій зоні, приблизно 6–8 км. Загальна кількість бітумінозних речовин і нафтових вуглеводнів, що утворюються, перевищує 30 %, а кількість,що мігрувала в пористі пласти–колектори нафти досягає 20 % від вихідної маси сапропелевої органічної речовини.

Випливання нафти, винесеної з глинистих нафтоматеринських порід у водонасичені пористі пласти, призводить поступово до утворення її скупчень (покладів) у найбільш піднятих ділянках пластів (на антиклінальних структурах). Процес нафтоутворення та формування її покладів на цьому закінчується.

ТЕМА 2 ОСНОВНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ

У світі існує два стандарти для вимірювання обсягу та кількості нафти: барелі (barrel-бочка) у США та тони в Європі. У минулому нафту транспортували в бочках і цистернах, тому зручніше було вимірювати її кількість за обсягом, а Європі, де нафту транспортували переважно морем, було простіше вимірювати її вагу (водотоннажність): 1 барель нафти = 159 л = 0,159 м^3. Механізм перерахунку тон у барелі ґрунтується на відносній щільності нафти у вакуумі за 20 °С. В одній тонні в середньому від 6, 7 барелів до 7,6 барелів залежно від її щільності, для російської марки нафти Urals цей показник становить приблизно 7,16 барелів на тонну. Нижче наведено коефіцієнти перерахунку для основних видів нафтопродуктів (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Коефіцієнти перерахунку для основних видів нафтопродуктів

Нафтопродукти	Барелів у тоні
Бензин	8,5
Дистиляти	7,2
Гас	7,8
Мазут, залишкові паливні олії	6,6
Мінеральні та мастильні олії	7
Нафтові розчинники	8,6

Нині у Росії діє державний стандарт Р 51858–2002, у якому прописані основні характеристики нафти. Відповідно до цього стандарту прийнято 2 визначення нафти. ***Сира нафта*** – рідка природна копалина суміш вуглеводнів широкого фізико-хімічного складу, що містить розчинений газ, воду, мінеральні солі, механічні домішки і є основною сировиною для виробництва рідких енергоносіїв (бензину, гасу, дизельного палива, мазуту), мазу коксу.

Товарна нафта – нафта, підготовлена до постачання споживачеві відповідно до вимог чинних нормативних та технічних документів, прийнятих у встановленому порядку.

Газ та найлегші вуглеводні необхідно виділяти зі складу нафти, оскільки вони є цінними продуктами, які можуть бути втрачені під час її зберігання. Крім того, наявність легких газів під час транспортування нафти трубопроводом може призвести до утворення газових пробок на піднесених ділянках траси. У природному та попутному нафтовому газі зазвичай переважають вуглеводні метанового ряду (метан CH_4, етан C_2H_6, пропан C_3H_8 та бутан C_4H_{10}), що знаходяться за атмосферного тиску та нормальної температури в газоподібному стані. Пентан C_5H_{12}, гексан C_6H_{14} та гептан C_7H_{16} нестійкі, легко переходять із газоподібного стану в рідкий та назад. Супутніми компонентами газу є азот, сірководень, кисень, вуглекислий газ, і навіть гелій і водень. Нафти та гази різних родовищ нерідко сильно відрізняються один від одного. Майже неможливо знайти нафту з однаковими властивостями. Однак з технологічного погляду всі вони мають певний набір фізико-хімічних властивостей, що дозволяють об’єднувати їх у групи для подальшої переробки. До основних фізико-хімічних характеристик нафти та нафтопродуктів відносяться:

1) густина;
2) молекулярна маса;
3) в’язкість;
4) теплові властивості;
5) температури спалаху, займання та самозаймання;
6) температури застигання, помутніння та початку кристалізації;
7) електричні чи діелектричні властивості;
8) оптичні властивості;
9) розчинність і розчинна здатність;
10) поверхневий натяг.

Під час видобутку і переробки нафту двічі поєднують з водою: при виході з великою швидкістю зі свердловини разом із супутньою їй пластової водою й у процесі знесолення, тобто промивання прісною водою для видалення хлористих солей. У нафти і нафтопродуктах вода може міститися як у вигляді простої суспензії, тоді вона легко відстоюється під час зберігання, так і у вигляді стійкої емульсії, тоді доводиться вдаватися до спеціальних методів зневоднення. Частина емульсії вловлюється пастками, збирається і накопичується у земляних коморах та нафтових ставках, де з неї випаровуються легкі фракції. Такі нафти отримали назву «комори». Вони високообводнені та смолисті, з великим вмістом механічних домішок, важко зневоднюються. Присутня у нафті, особливо з розчиненими у ній хлористими солями, вода ускладнює її переробку. За наявності води в карбюраторному та дизельному паливі знижується їхня теплотворна здатність, відбувається засмічення та закупорка частин двигуна автомобіля або авіалайнера. Вміст води в маслі посилює його схильність до окислення, прискорює процес корозії металевих деталей, що стикаються з олією. Присутність механічних домішок у нафті пояснюється умовами її залягання та способами видобутку. Механічні домішки складаються з частинок піску, глини та інших твердих порід, які осідаючи на поверхні води, сприяють утворенню нафтової емульсії. У відстійниках, резервуарах та трубах під час підігріву нафти частина механічних домішок осідає на дні та стінках, утворюючи шар бруду та твердого осаду. При цьому зменшується продуктивність обладнання, а при відкладанні осаду на стінках труб зменшується теплопровідність. Масова частка механічних домішок до 0,005 % включно оцінюється як їхня відсутність. Найбільшу цінність має легка нафта з низьким вмістом сірки, води, солей та механічних домішок, а також з низькою в’язкістю. Очищену від домішок, води та газів нафту поставляють на нафтопереробні заводи (НПЗ), де у процесі переробки з неї одержують різні види нафтопродуктів. Якість сирої нафти і нафтопродуктів, одержуваних із неї, визначається її складом: саме він визначає напрямок переробки нафти і впливає вихід і якість кінцевих товарів.

Густина нафти та нафтопродуктів

Оскільки основу нафти становлять вуглеводні, то її густина зазвичай менша за одиницю. Густина нафтопродуктів суттєво залежить від фракційного складу та змінюються в таких межах (табл. 2.2).

Таблиця 2.2 – Густина нафтопродуктів

Нафта густина 0,800–0,950 г/см^3	Бензин (густина 0,710–0,750 г/см^3)
	Гас (густина 0,750–0,780 г/см^3)
	Дизельне паливо (густина 0,800–0,850 г/см^3)
	Масляні погони (густина 0,910–0,980 г/см^3)
	Мазут (густина 0,950 г/см^3)
	Дьоготь (густина 0,990–1,0 г/см^3)
	Смоли (густина > 1,0 г/см^3)

Густина (об'ємна маса) – маса одиниці обсягу тіла, тобто відношення маси тіла у стані спокою до його об'єму. Одиниця виміру густини в системі СІ виражається у кг/м^3 (г/см^3). Вимірюється густина ареометром – приладом визначення густини рідини по глибині занурення поплавця (трубка з поділками і вантажем внизу). На шкалі ареометра нанесені поділки, що показують густину нафти, що досліджується. Більш точно густину нафти можна виміряти пікнометром шляхом зважування певного обсягу рідини на лабораторних терезах. Цей метод застосовується для визначення густини всіх нафтопродуктів. Сутність методу визначення відносної густини нафтопродуктів – відношення маси випробуваного продукту до маси води, взятої в тому ж обсязі і за тієї саме температури. Оскільки за одиницю маси приймається маса 1 см^3 води, то густина, виражена в г/см^3, чисельно дорівнює густині по відношенню до маси води за 4 °С. Густина сирої нафти залежить від вмісту в ній важких вуглеводнів, таких як парафіни та смоли. Для її вираження використовується як відносна густина, виражена в кг/м^3, так і густина, виражена в одиницях Американського інституту нафти – API, що вимірюється в градусах API (табл. 2.3).

Відносна густина дорівнює масі нафти / маса води:

$$API = (141,5/ \text{відносна густина}) – 131,5$$

Таблиця 2.3 – Густина сирої нафти

Нафта	Відносна густина, кг/м^3	Густина API, °API
Легка	800–839	36– 45,4
Середня	840–879	29,5– 36
Важка	880–920	22,3– 29,3
Дуже важка	Понад 920	Менше 22,3

Вимірювання густини передбачено стандартами різних країн. За густиною можна орієнтовно судити про вуглеводневий склад нафти та нафтопродуктів, оскільки її значення для вуглеводнів різних груп різне. Більш висока густина свідчить про більший вміст ароматичних вуглеводнів, а нижча – більший вміст парафінових вуглеводнів. Вуглеводні нафтенової групи займають проміжне положення. Таким чином, величина густини до певної міри характеризуватиме не тільки хімічний склад і походження продукту, але і його якість. Характеризуючи густину окремих фракцій нафти, необхідно насамперед відзначити зростання густини зі збільшенням температури кипіння. Однак це положення, справедливе для більшості випадків, має винятки. Найбільш якісними та цінними є легкі сорти нафти (російська Siberian Light). Чим менша густина нафти, тим легше процес її переробки і вища якість нафтопродуктів, що отримуються з неї. На частку легких нафт (із густиною до 870 кг/м^3) у загальносвітовому видобутку припадає близько 60 % (у Росії – 66 %), частку середніх нафт (871–970 кг/м^3) у Росії – близько 28 %, за кордоном – 31 %; на частку важких (понад 970 кг/м^3) – відповідно близько 6 % та 10 %.

Для характеристики нафти зазвичай використовують величини відносної густини. Відносна густина (d) – це безрозмірна величина, що чисельно дорівнює

відношенню маси нафтопродукту (m_n^t) за температури визначення до маси дистильованої води за 4 °С **(**$m_в^t$**)**, взятої в тому ж обсязі:

$$d^t_4 = m_n^t / (m_в^t)$$

Оскільки густина води за 4 °С дорівнює одиниці, то чисельне значення абсолютної густини і відносної збігаються.

Відповідно до ГОСТу необхідно визначати густину за температур 15 і 20 °С. Залежність густини нафтопродуктів від температури має лінійний характер. Знаючи густину нафти за температури ***t*** градусів, можна знайти її густину за 20 °С:

$$d^{20}_4 = d^t_4 + \Delta t(t - 20),$$

де Δt – температурна поправка до густини на *1 градус,* знаходиться з таблиць або може бути розрахована за формулою:

$$\Delta t = (18{,}310 - 13{,}233\, d^{20}_4)10^{-4}$$

У низці випадків цю формулу наводять у дещо зміненому вигляді та називають формулою Д. І. Менделєєва:

$$d^t_4 = d^{20}_4 - \Delta t(t - 20).$$

Таким чином, густина нафти та нафтопродуктів зменшується зі зростанням температури. Усі нафтопродукти є сумішшю вуглеводнів. Середню густину нафтопродукту визначають за правилом змішування та адитивності.

Визначення густини проводять за допомогою ареометрів або нафтоденсиметрів, а також гідростатичних терезів Мора – Вестфаля або пікнометричним методом. Останній метод вважається найточнішим.

Густина більшості нафт менше одиниці і коливається в діапазоні від 0,80 до 0,90. Високов’язкі смолисті нафти мають густину близьку до одиниці. На величину густини нафти істотно впливає наявність у ній розчинених газів, кількість смолистих речовин і фракційний склад. Густина фракцій нафти плавно

збільшується за фракціями.

Для вуглеводнів середніх фракцій нафти з однаковим числом вуглецевих атомів густина зростає у наступному ряду:

н-алкани→ н–алкени→ізоалкани→ізоалкени→алкілциклопентани→
→алкілциклогексани→алкілбензоли→алкілнафталіни.

Для бензинових фракцій густина помітно збільшується зі збільшенням кількості бензолу та його гомологів. Для нафти та нафтопродуктів густина є нормованим показником якості. Легкі нафти найцінніші.

Молекулярна маса

Оскільки нафта та її фракції не є індивідуальними речовинами, то можна говорити лише про їхню середню молекулярну масу, величина якої залежить від молекулярних мас індивідуальних сполук та кількісного співвідношення їх у нафті.

Молекулярна маса нафтових фракцій збільшується зі зростанням температури їхнього кипіння.

($M_{порівн.}$) – *середнє значення молекулярної маси*

Неважко визначити, що перший представник рідких вуглеводнів, який входять до складу нафти, – пентан, має молекулярну масу 72. У смолистих речовин ці величини можуть досягати величини 1,5–2,0 тис. у. о. Для більшості нафт середня молекулярна маса знаходиться в межах 250–300 у. о. У міру збільшення діапазону кипіння нафтових фракцій молекулярна маса ($M_{порівн.}$) плавно збільшується від 90 (для фракції з температурою кипіння 50–100 °С) до 480 у. о. (для 550–60 °С).

Для спрощених технологічних розрахунків існує формула Воїнова:

$M_{порівн.} = a + bt + ct^2_{ср.}$ *($t_{ср}$ – середня температура кипіння).*

Зокрема, для алканів ця формула має вигляд:

$$M_{порівн.} = 60 + 0.3\ t_{порівн.} + 0.001\ t^2_{ср.}$$

За кордоном для характеристики молекулярної маси нафти та нафтопродуктів нерідко використовують формулу Крега, у якій фігурує значення густини за 15 °С:

$$M_{порівн.} = 44.29\ d^{15}/(1.03 - d^{15}).$$

Для більш точного визначення середньої молекулярної маси нафтопродуктів користуються експериментальними даними, отриманими кріоскопічним та ебуліоскопічним методами.

Кріоскопічний метод визначення молекулярної маси будь-якої речовини заснований на зниженні температури замерзання розчину цієї речовини порівняно з температурою замерзання чистого розчинника. Як розчинник легких фракцій нафти зазвичай використовують бензол, а більш високомолекулярних фракцій – нафталін або камфору.

Ебуліоскопічний метод заснований на підвищенні температури кипіння розчину речовини, порівняно з температурою кипіння чистого розчинника. Зазвичай він застосовується під час аналізу легких фракцій. Як розчинники використовуються бензол, нітробензол та деякі інші речовини.

Розрахунок молекулярної маси ведеться за формулою:

$$M = K \cdot G\ 1\ 000/G\ \Delta t,$$

де К – кріоскопічна ($К_{кр}$) або ебуліоскопічна ($К_{еб}$) константа розчинника; g – маса розчиненої досліджуваної речовини; G – маса розчинника; Δt – зниження температури замерзання ($\Delta t_з$) або підвищення температури кипіння ($\Delta t_к$).

Для технологічних розрахунків молекулярної маси використовують спеціальні графіки залежності середньої молекулярної маси від середньої температури кипіння чи густини нафти.

Молекулярні маси окремих нафтових фракцій мають властивість адитивності, тому, знаючи молекулярну масу окремих компонентів та їхній вміст

у суміші, можна розрахувати середню молекулярну масу нафтопродуктів:

$$M_{порівн.} = M_1 n_1 + M_2 n_2 + M_3 n_3 + \ldots$$

Зв'язок між молекулярною масою та відносною густиною нафтових фракцій визначається за формулою Крега:

$$M = (44.29\ d^{15}) / (1.03 - d^{15}).$$

В'язкість

В'язкість (або внутрішнє тертя) нафти та нафтопродуктів залежить від хімічного та фракційного складу. Розрізняють динамічну (μ) і кінематичну (ν) в'язкість. Для визначення в'язкості нафтопродуктів використовують поняття кінематичної та динамічної в'язкості. Під час визначення кінематичної в'язкості зразок термостатують за заданої температури, після чого певному об'єму аналізованої рідини дають протікати під дією сили тяжіння через калібрований скляний капіляр. Величина в'язкості розраховується множенням часу витікання на калібрувальний чинник використаного капіляра. Для високов'язких нафтопродуктів типу смол і бітумів застосовують поняття умовної в'язкості, яка вимірюється за температур, що викликають витікання нафтопродуктів через калібрувальний отвір. Умовна в'язкість виражається у певних умовних одиницях як час витікання певної порції товару через калібрований отвір до часу витікання якогось стандартного зразка (зазвичай, дистильованої води) через той самий отвір. Визначення в'язкості проводять згідно з ДСТУ (ГОСТ) 33–2003, йому відповідає ASTM D 445–88 (ISO 3104–94). Метод установлює визначення кінематичної в'язкості нафтопродуктів скляним віскозиметром. Сутність методу полягає у вимірюванні часу витікання певного об'єму випробувальної рідини під впливом зовнішніх сил тяжіння (крім бітумів).

Динамічна в'язкість **(μ)** або внутрішнє тертя – це властивість реальних рідин чинити опір зсувним дотичним зусиллям. Ця властивість проявляється під час руху рідин. Одиниця виміру – Н с/м^2. За одиницю динамічної в'язкості

прийнято паскаль-секунду (Па·с), тобто в'язкість такої рідини, у якій на 1 м^2 поверхні шару діє сила, що дорівнює одному ньютону, якщо швидкість між шарами на відстані 1 см змінюється на 1 см/с. Рідина з в'язкістю 1 Па · с належить до високов'язких. У нафтовій справі, так само як і в гідрогеології, та низці інших областей науки і техніки, для зручності прийнято користуватися одиницею в'язкості, у 1 000 разів меншою – мПа с. Зокрема, прісна вода за температури 20 °С має в'язкість 1 мПа с, а більшість нафт, що видобуваються в Україні – від 1 мПа с до 10 мПа с, але зустрічаються нафти з в'язкістю менше 1 мПа с і кілька тисяч мПа с. Зі збільшенням вмісту нафти розчиненого газу її в'язкість помітно зменшується. Для більшості нафт, що видобуваються в Україні, в'язкість за повного виділення з них газу (за постійної температури) збільшується в 24 рази, а з підвищенням температури різко зменшується.

В'язкість також визначається структурою вуглеводнів, що входять до складу нафти, тобто їхньою природою та співвідношенням, вона характеризує можливість розпилення та перекачування нафти та нафтопродуктів: чим нижче в'язкість рідини, тим легше здійснювати її транспортування трубопроводами, проводити її переробку. Особливо важлива ця характеристика для визначення якості олійних фракцій, одержуваних під час переробки нафти та якості стандартних мастил. Чим більша в'язкість нафтових фракцій, тим більша температура їхнього кипіння.

В'язкість змінюється в широких межах і залежить від хімічного та фракційного складу нафти та смолистості (вмісту в ній асфальтеново-смолистих речовин). Динамічну в'язкість іноді характеризують як опір, який чинить рідина при відносному переміщенні двох шарів.

Кінематична в'язкість **(*ν*)** – величина, що дорівнює відношенню динамічної в'язкості () до її густини () за тієї ж температури, тобто

$$\nu = \mu / d.$$

Кінематична в'язкість нафт різних родовищ змінюється у межах (від 2 *сст* до 300 *сст* – сантистокс за 20 °С). Проте середня в'язкість більшості

нафт становить величину від 40 сст до 60 сст.

Кінематична в'язкість є найважливішою характеристикою нафтових мастил, оскільки саме від величини в'язкості залежить здатність мастила забезпечувати необхідний гідродинамічний режим мастила. Не випадково для мастил, призначених для певного типу машин і механізмів, значення в'язкості (ν_{50}/ν_{100}) є основним стандартизувальним компонентом. Визначення кінематичної в'язкості проводять у скляних віскозиметрах, з каліброваними капілярами.

Для низки нафтопродуктів нормованим параметром є так звана *умовна в'язкість*, яка визначається металевими віскозиметрами.

Умовною в'язкістю називається відношення часу витікання з віскозиметра 200 мл нафтопродукту за температури випробування до часу витікання 200 мл дистильованої води за 20 °С. *Умовна в'язкість* – величина відносна, безрозмірна і виражається в умовних градусах (ВУ). Між величинами умовної та кінематичної в'язкості виведено емпіричні залежності.

Для нафтових фракцій у міру збільшення їхньої молекулярної маси і температури кипіння в'язкість значно зростає. Наприклад, в'язкість бензинів за 20 °С приблизно дорівнює 0,6 *сст*, а в'язкість залишкових масел 300–400 *сст*.

Варто пам'ятати, що в'язкість масел не має властивість адитивності. Тому в'язкість суміші масел не можна визначити розрахунковим шляхом як середньозважену величину. Для визначення в'язкості сумішей користуються спеціальними *номограмами.* За цими *номограмами* (кривими) можна встановити, у яких співвідношеннях необхідно змішати компоненти для отримання масел із заданою в'язкістю.

Значення в'язкості залежить від температури. За низьких температур в'язкість нафтопродуктів значно підвищується і навпаки. Оскільки багато масел та інших нафтопродуктів експлуатуються у широкому діапазоні температур, то характер температурної кривої в'язкості є для них важливою якісною характеристикою. Чим ця крива (залежність) більш полога, тим вище якість масла.

Залежність в’язкості масла від температури описується емпіричною формулою Вальтера:

$$\log [\log (\nu_t + 0{,}6)] = A - B \log T,$$

де А і В – постійні величини.

Для оцінки в’язкісно-температурних властивостей нафтових масел застосовують такі показники:

1) *відношення в’язкості* за 50 °С до в’язкості за 100 °С (ν_{50}/ν_{100});

2) *температурний коефіцієнт в’язкості (далі – ТКВ)*. Його визначають у діапазоні від 0 °С до 100 °С і від 20 °С до 100 °С за формулами:

$$ТКВ_{0–100} = (\nu_0 – \nu_{100})/\nu_{50} \text{ і } ТКВ_{20–100} = 1.25(\nu_{20} – \nu_{100})/\nu_{50};$$

2) *індекс в’язкості* – умовний показник, що є порівняльною характеристикою випробуваного та еталонного масла. Зазвичай розраховується за спеціальними таблицями як відношення значень кінематичної в’язкості нафтопродукту за 50 і 100 °С відповідно:

$$I = \nu_{50}/\nu_{100}.$$

Запропоновано метод оцінки температурної залежності в’язкості фракції нафти з використанням параметра значення температури, за якої википає 50 % фракції. В основу розрахунку покладено рівняння Антуана:

$$Y = A + B / (t + c),$$

де Y – логарифм в’язкості; t – температура, за якої визначається в’язкість;

А, В, с – емпіричні коефіцієнти.

Залежність С від t_{50} прийнято за Голетцем – Тасіосом у вигляді:

$$C = 238 – 0,19\ t_{50}.$$

Для підбору коефіцієнтів А і В використовували дані Россіні для температурної залежності в’язкості 104 індивідуальних вуглеводнів.

Знайдено, що A = -3,0171 і B = 442,78 – 1,6452 t_{50}. Середнє арифметичне відхилення при використанні цієї формули 5,26 % в інтервалі 0–100 °C для нафтопродуктів з t_{50} 83,3–226,1.

Ньютонівські та неньютонівські рідини. Залежність, у якій в'язкість є константою незалежно від напруження чи швидкості зсуву, називається законом в'язкості Ньютона. Закону в'язкості Ньютона підпорядковується більшість звичайних розчинників, мінеральні основні оливи, синтетичні основні оливи, повністю синтетичні однокомпонентні оливи. Вони називаються ньютонівськими рідинами.

Не ньютонівські рідини можуть бути визначені як такі, для яких в'язкість не є константою, а змінюється залежно від швидкості зсуву чи напруження зсуву, за якого здійснюється вимірювання. Більшість сучасних моторних олив мають властивість мультив'язкості і виготовлені із застосуванням високомолекулярних полімерів, так званих модифікаторів в'язкості. В'язкість таких олив зменшується зі збільшенням швидкості зсуву. Прикладами інших неньютонівських рідин є фарба для стель, притиральна паста і гумовий цемент.

Методи вимірювання в'язкості. Віскозиметри можна класифікувати за трьома основними типами:

1. Капілярні віскозиметри вимірюють витрату фіксованого об'єму рідини крізь отвір малого діаметра за контрольованої температури. Швидкість зсуву можна виміряти приблизно від нуля до 106 $с^{-1}$, змінюючи капілярний діаметр і величину прикладеного тиску.

Типи капілярних віскозиметрів та їхні режими роботи:

– скляний капілярний віскозиметр (ASTM D 445) – рідина проходить крізь отвір певного діаметра, установлюваного під дією сили тяжіння. Швидкість зсуву – менше 10 $с^{-1}$. Кінематична в'язкість усіх автомобільних олив вимірюється капілярними віскозиметрами;

– капілярний віскозиметр високого тиску (ASTM D 4624 та D 5481) – фіксований об'єм рідини видавлюється через скляний капіляр певного діаметра під дією прикладеного тиску газу. Швидкість зсуву може бути змінено до 106^{-1}.

Ця методика зазвичай використовується для моделювання в'язкості моторних олив у робочих корінних підшипниках. Ця в'язкість називається в'язкістю за високої температури і високого зсуву (HTHS), її вимірюють за 150 °C та 106 $с^{-1}$. HTHS в'язкість також вимірюється імітатором конічного підшипника ASTM D 4683 (див. нижче).

2. Ротаційні віскозиметри використовують для вимірювання опору рідини течії шляхом вимірювання крутного моменту на обертовому валі. До ротаційних віскозиметрів належать імітатор холодного запуску двигуна (CCS), мініротаційний віскозиметр (MRV), віскозиметр Брукфільда та імітатор конічного підшипника (TBS). Швидкість зсуву може бути змінено шляхом зміни габаритів ротора, зазору між ротором та стінкою статора та частоти обертання.

Імітатор холодного прокручування (ASTM D 5293) – CCS вимірює уявну в'язкість у діапазоні від 500 с Пуаз до 200 000 с Пуаз. Швидкість зсуву буде розташовано між 104 та 105 $с^{-1}$. Нормальний діапазон робочої температури – від 0 °C до -40 °C. CCS показує чудову кореляцію із запуском двигуна за низьких температур. Згідно з класифікацією в'язкості SAEJ300, низькотемпературна в'язкісна ефективність моторних олив визначається межами за CCS і MRV (наприклад, ротаційний віскозиметр типу Реотест 2.1 ГОСТ 1929–87).

Мініроторний (ASTM D 4684) – тест MRV, пов'язаний з механізмом прокачуваності оливи, є вимірюванням за низької швидкості зсуву. Головна особливість методу – повільна швидкість охолодження зразка. Зразок приготовляється так, щоб мати певну теплову передісторію, яка включає нагрівання, повільне охолодження та цикли просочення. MRV вимірює уявне залишкове напруження, яке, у разі перевищення порогового значення, вказує на потенційну проблему відмови прокачування, пов'язану з проникненням повітря. Вище деякої в'язкості (нині визначеної як 60 000 с Пуаз згідно з SAE J 300), олива може викликати відмову прокачуваності за механізмом, що називається «ефект обмеженого потоку». Олива SAE 10W, наприклад, повинна мати максимальну в'язкість 60 000 с Пуаз за температури -30 °C без залишкового напруження.

За допомогою цього методу вимірюють також уявну в’язкість за швидкостей зсуву від 1 $с^{-1}$ до 50 $с^{-1}$.

Віскозиметр Брукфільда – визначає в’язкість у широких межах (від 1 Пуаз до 105 Пуаз) за низької швидкості зсуву (до 102 $с^{-1}$). ASTM D 2983 використовується переважно для визначення низькотемпературної в’язкості автомобільних трансмісійних олив, олив для автоматичних трансмісій гідравлічних та тракторних олив. Температура випробувань лежить у діапазоні від -5 °С до -40 °С. ASTM D 5133, метод сканування Брукфільда, вимірює в’язкість зразка за Брукфільдом, під час охолодження з постійною швидкістю 1 °С/год. Аналогічно MRV, метод ASTM D 5133 призначений для визначення прокачуваності оливи за низьких температур. Це випробування допомагає знайти точку структуроутворення, визначену як температура, за якої випробовуваний зразок досягає в’язкості 30,000 с Пуаз. Визначається також індекс (показник) структуроутворення як найбільша швидкість збільшення в’язкості за температур від -5 °С до найнижчої випробувальної температури. Цей метод застосовується для моторних олив згідно з ILSAC GF–2.

Імітатор конічного підшипника (ASTM D 4683) – також використовують для вимірювання в’язкості моторних олив за умов високої температури та високої швидкості зсуву. Високих швидкостей зсуву досягають установленням дуже малого зазору між ротором і стінкою статора.

Різноманітні прилади, які використовують багато інших принципів; наприклад, час падіння сталевої кульки або голки в рідині; тиск, прикладений до зонда протічною рідиною; опір зонда вібрації.

Індекс в’язкості. Індекс в’язкості (далі – ІВ) – емпіричне число, що показує ступінь зміни в’язкості оливи в межах заданого діапазона температур. Високий ІВ означає відносно невелику зміну в’язкості зі зміною температури, а низький ІВ означає велику зміну в’язкості залежно від температури. Більшість мінеральних основних олив має ІВ від 0 до 110, але ІВ полімеровмісної оливи (multigrage) часто може перевищувати 110. Для визначення індексу в’язкості потрібно визначити кінематичну в’язкість за температур 40 °С і 100 °С. Після

цього ІВ визначають із таблиць згідно з ASTM D 2270 або ASTM D 39B. Оскільки ІВ визначається з в'язкості за температур 40 °С та 100 °С, він не пов'язаний з низькотемпературною або HTHS в'язкістю. Ці значення одержують, використовуючи CCS, MRV, низькотемпературний віскозиметр Брукфільда та віскозиметри високої швидкості зсуву. SAE не використовує ІВ для класифікації моторних олив починаючи з 1967 р. через технічну застарілість терміна. Однак у методиці Американського нафтового інституту API 1509 описано систему класифікації основних олив з використанням ІВ як одного з кількох параметрів для забезпечення принципів взаємозамінності олив та універсалізації шкали в'язкості.

Основні типи модифікаторів в'язкості. Хімічна структура і розмір молекул – найважливіші елементи молекулярної архітектури модифікаторів в'язкості. Є чимало типів модифікаторів в'язкості, вибір залежить від специфічних обставин. Усі модифікатори в'язкості, що випускаються нині, складаються з аліфатичних вуглецевих ланцюжків. Основні структурні відмінності є у бічних групах, відмінних і хімічно, і розмірами. Ці зміни в хімічній структурі забезпечують різні властивості модифікаторів в'язкості типу олив, такі як здатність до загусання, залежність в'язкості від температури, окислювальна стабільність та характеристики економії палива.

Поліізобутилен (PIB або полібутен) – переважні модифікатори в'язкості наприкінці 1950-х, відтоді PIB модифікатори було замінено модифікаторами інших типів, бо вони зазвичай не забезпечують задовільної роботи за низьких температур і роботи дизельних двигунів. Однак низькомолекулярні PIB і досі широко використовуються в автомобільних трансмісійних оливах.

Поліметилакрилат (PMA) – PMA модифікатори в'язкості містять алкільні бічні ланцюжки, які перешкоджають утворенню кристалів воску в оливі, забезпечуючи у такий спосіб дуже добрі властивості за низької температури.

Олефінові сополімери (далі – OCP) – OCP модифікатори в'язкості широко використовуються для моторних олив завдяки їхньої низькій вартості та задовільній моторній ефективності. Випускаються різні OCP, що відрізняються

переважно молекулярною масою і відношенням етилену до вмісту пропілену. Складні ефіри кополімеру стиролу та малеїнового ангідриду (стиролові ефіри) – мультифункціональні модифікатори в'язкості високої ефективності. Комбінація різних алкільних груп надає оливам з такими домішками дуже добрих властивостей за низької температури. Стирольні модифікатори в'язкості використовувалися в оливах для енергоощадних двигунів і, як і раніше, використовуються в трансмісійних оливах для автоматичних коробок передач.

Насичені стиролдієнові сополімери / співполімери – модифікатори на основі гідрогенізованих кополімерів стиролу з ізопреном або бутадієном сприяють економії палива, мають добрі характеристики в'язкості за низьких температур і високотемпературні властивості. Насичені радіальні полістироли (STAR) – модифікатори на основі гідрогенізованих радіальних полістирольних модифікаторів в'язкості показують гарний опір зсуву за відносно низької вартості обробки, порівняно з іншими типами в'язкості модифікаторів. Їхні властивості за низької температури подібні до властивостей модифікаторів OCP.

Теплові властивості

Одним з основних напрямків використання нафти є виробництво різних видів палива. Тому важливою характеристикою нафти та нафтових фракцій є кількість тепла, що виділяється при повному згорянні 1 кг або 1 г палива **(теплота згоряння).**

Теплота згоряння визначається з великою точністю шляхом спалення палива в атмосфері кисню за підвищеного тиску в спеціальних апаратах – калориметричних бомбах. Нафта має винятково високу теплоту згоряння: 43 250–45 500 Дж/кг:

1 кал = 4,19 Дж.

Теплота згоряння нафти залежить від її густини: що менше густина, то вище теплота згоряння. Можна приблизно оцінювати теплоту згоряння нафти, з її елементарного складу (похибка 3–5 %).

Для цього користуються формулою Менделєєва:

$$Q = 81\ C + 300\ H – 26\ (O – S),$$

де Q – теплота згоряння; C, H, O, S – відсотковий вміст відповідно вуглецю, водню, кисню та сірки.

Іншою важливою тепловою характеристикою є теплоємність. **Питомою масовою теплоємністю** називається кількість тепла, яке необхідно витратити для нагрівання нафти масою 1 г на градус за постійного тиску. Питома масова теплоємність нафти за температур від 0 °С до 50 °С коливається у вузьких межах – від 1,7 Дж/(кг × К) до 2,1 Дж/(кг ×°К), причому з підвищенням її густини теплоємність зменшується. Встановлено, що теплоємність окремих погонів однієї й тієї ж нафти зменшується з підвищенням густини, молекулярної маси нафтових фракцій і від хімічного складу і температури. Теплоємність вуглеводневих газів та нафтової пари залежить від їхнього хімічного складу та зовнішніх умов (температури та тиску). За тієї самої кількості вуглецевих атомів у молекулі найбільша теплоємність відповідає вуглеводням метанового ряду.

Теплове розширення. Чим легша нафта (або її фракція), тим більша величина її коефіцієнта розширення. Для його визначення в лабораторній практиці користуються зазвичай або пікнометром з довгою капілярною каліброваною шкалою або дилатометром.

Прихована теплота випаровування. Експериментальне визначення прихованої теплоти випаровування для нафт, як дуже складних сумішей, надзвичайно утруднено. Тому найчастіше є дані про теплоту випаровування лише вузькокиплячих фракцій нафти.

Теплоту випаровування можна розрахувати за правилом Трутона, згідно з яким молекулярна теплота випаровування речовин пропорційна їхній абсолютній температурі кипіння:

$$L = k(T/M),$$

де L – теплота випаровування, кДж/кг; M – середня молекулярна маса вузької нафтової фракції; k – коефіцієнт пропорційності (для вуглеводнів

дорівнює 85–90); Т – температура кипіння, °К. Теплота випаровування нафтових дистилятів при атмосферному тиску приблизно дорівнює 320–160 кДж/кг.

Теплопровідність нафтопродуктів залежить від їхнього хімічного складу, фазового стану, температури і тиску. Найменшу теплопровідність мають гази та пари, найбільшу – тверді нафтопродукти. Рідини займають проміжне положення. Теплопровідність вуглеводневих газів та нафтової пари збільшується з підвищенням температури. Чим важчий газ, тим нижча його теплопровідність. Для рідких нафтопродуктів теплопровідність зменшується з підвищенням температури та збільшується з підвищенням молекулярної маси. З підвищенням тиску теплопровідність газів підвищується, а для рідких нафтопродуктів це зростання незначне.

Теплоти хімічних реакцій, розчинення, адсорбції та змочування. Тепловий ефект процесу нафтопереробки складається з теплот численних фізико-хімічних та хімічних реакцій.

Розчинення вуглеводневих газів та нафтових парів у рідких нафтопродуктах супроводжується виділенням теплоти. У цьому випадку теплота розчинення дорівнює теплоті конденсації розчиненого газу або нафтової пари. Розчинення твердих вуглеводнів у рідких нафтопродуктах зазвичай супроводжується поглинанням теплоти.

При адсорбції газів та пари на поверхні твердих тіл виділяється теплота, кількість якої залежить від природи адсорбату та адсорбенту.

При зануренні твердої речовини рідкий нафтопродукт виділяється теплота змочування. Тепловий ефект змочування залежить від природи речовини.

Пожежонебезпека

Температури спалаху, запалення та самозаймання. Продукти нафтопереробки належать до пожежонебезпечних речовин. Пожежо-небезпечність гасу, масел, мазутів та інших важких нафтопродуктів оцінюється температурами спалаху та займання.

Температурою спалаху називається температура, за якої пари

нафтопродукту, що нагрівається в певних стандартних умовах, утворюють з навколишнім повітрям вибухову суміш і спалахують при піднесенні до неї полум'я. Варто зазначити, що з визначення температури спалаху бензинів і легких нафт визначають верхню межу вибуховості, а інших нафтопродуктів – нижню. Температура спалаху залежить від фракційного складу нафтопродуктів. Чим нижчі межі перегонки нафтопродукту, тим нижча і температура спалаху. У середньому температура спалаху бензинів знаходиться в межах від -30 °С до -40 °С, гасу 30–60 °С, дизельних палив 30–90 °С та нафтових масл 130–320 °С. За температурою спалаху можна судити про наявність домішок нижчих за кипіння фракцій у тих чи інших товарних чи проміжних нафтопродуктах.

Температурою займання називається температура, за якою нафтопродукт, що нагрівається в певних умовах, займається при піднесенні до нього полум'я і горить не менше 5 секунд. Температура займання завжди вища за температуру спалаху. Чим важчий нафтопродукт, тим більша ця різниця. За наявності в маслах летючих домішок ці температури зближуються.

Температурою самозаймання називається температура, коли нагрітий нафтопродукт у контакті з повітрям спалахує вільно без зовнішнього полум'я. Температура самозаймання нафтопродуктів залежить і від фракційного складу та від переважання вуглеводнів того чи іншого класу. Чим нижчі межі кипіння нафтової фракції, тим менш небезпечна з погляду самозаймання. Температура самозаймання зменшується із збільшенням середньої молекулярної ваги нафтопродукту. Важкі нафтові залишки самозаймаються при 300–350 °С, а бензини лише за температури вище 500 °С.

З появою зовнішнього джерела полум'я (вогню чи іскри) становище різко змінюється, і легкі нафтопродукти стають вибухо- і пожежонебезпечними. З вуглеводнів найвищими температурами самозаймання характеризуються ароматичні вуглеводні.

Для визначення температури спалаху практично поширені два основних

типи приладів – відкриті і закриті. Відкриті складаються або з металевої чашки на металевій підставці (прилад Клівленда), або з порцелянового тигля, вміщеного в піщану баню (прилад Бренкена). У закритих апаратах нафта або нафтопродукти заливають у мідний або латунний балон, який оточують повітряною банею, розігрівають пальником і закривають кришкою з заслінкою, що зачиняє вікно. У момент відчинення заслінки до вікна автоматично наближається полум'я маленького пальника. Прилад має термометр. Основний вплив на температуру спалаху мають температура кипіння речовини, частка легких домішок та тиск.

Стандартизовані методи визначення $T_{СП}$ та займання в апараті закритого типу ГОСТ 6356–75 та в апараті відкритого типу ГОСТ 4333–87 (ASTM D 93–90, ASTM D 92–90).

Температурні переходи та агрегатні перетворення

Оскільки нафта не є індивідуальною хімічною сполукою, перехід її з одного агрегатного стану до іншого відбувається поступово. Зокрема, переходу з рідкого стану в тверде (застигання) передує загусання, а переходу з твердого в рідке (плавлення) – розм'якшення.

Температура застигання нафти залежить від її складу – чим більш парафініста нафта, тим вище її температура застигання.

Смолисті речовини мають протилежний вплив – з підвищенням їхнього вмісту температура застигання знижується. Таким чином, за температурою застигання нафти можна судити про її хімічний склад.

Наприклад, Грозненська парафінова нафта (ρ_4^{20} = 0,838) замерзає за +11 °С, а Грозненська депарафінована (ρ_4^{20} = 0,863) – за температури нижче -20 °С.

Під час випаровування нафти, як і будь-яких інших складних сумішей, насамперед випаровуються найлегші компоненти, причому залежно та умовами випаровування разом із легкими компонентами захоплюється і деяка частина

більш важких. На швидкість випаровування рідин впливає безліч факторів: температура, величина поверхні випаровування, висота шару рідини, швидкість струму повітря, що забирає пари. Тому для зберігання нафти потрібні резервуари спеціальної конструкції.

Під час нагрівання рідини тиск пари над нею поступово зростає і досягає нарешті зовнішнього тиску. Водночас пароутворення відбувається вже у всій масі рідини і рідина закипає.

Під час кипіння індивідуальної рідини температура залишається постійною, аж до википання. Якщо ми маємо справу з такою складною сумішшю, як нафта, то за підвищення температури спочатку закипають і переганяються найлегші частини суміші, водночас (як і при випаровуванні) захоплюється частина і більш важких компонентів. У міру википання найлегших частин їхнє місце займають важчі компоненти, температура кипіння яких вище. Таким чином, температура кипіння нафти не може становити постійну величину.

Температури застигання, помутніння та початку кристалізації. Нафта і нафтопродукти не є індивідуальними речовинами, а є складною сумішшю органічних сполук і тому не мають певної точки переходу з одного агрегатного стану в інший.

Низькотемпературні властивості нафти, дизельних та котельних палив, а також нафтових олій характеризуються *температурою застигання.*

Карбюраторні, реактивні та дизельні палива характеризуються температурою помутніння. Карбюраторні та реактивні палива, що містять ароматичні вуглеводні, характеризуються температурою початку кристалізації. Зазначені характеристики не є фізичними константами, проте достатньо чітко визначають температурний діапазон практичного застосування відповідних нафтопродуктів.

Температура застигання характеризує можливу втрату плинності нафтопродукту у зоні низьких температур. Чим більше вміст парафінів (твердих вуглеводнів), то вище температура застигання нафтопродукту. Варто зазначити,

що втрата плинності може бути пов’язана зі збільшенням в’язкості продукту зі зниженням температури. Наприклад, кінематична в’язкість залишкового авіамасла за 50 °С дорівнює 2 *сст*, за 0 °С – 130 *сст*, а за -25 °С вона підвищується до 3 500 *сст*. За такого високого ступеня в’язкості масло втрачає рухливість і його неможливо прокачувати.

За температуру застигання приймають умовно ту температуру, коли налитий у пробірку стандартних розмірів нафтопродукт під час охолодження застигає настільки, що після нахилу її на 45 градусів рівень рідини залишається нерухомим протягом 1 хвилини.

Визначення температури застигання

Пробірку з продуктом і термометром зміцнюють у муфті, поміщають у посудину з охолоджувальною сумішшю. Після досягнення заданої температури застигання пробірку нахиляють під кутом 45 градусів, не виймаючи її з охолоджуючої суміші, тримають так протягом 1 хвилин. Виймають пробірку з муфтою з бані і дивляться, чи не змістився меніск. Якщо меніск змістився, то випробування повторюють за температури нижче за попередню на 4 градуси.

Межа рухливості (плинності) – це та температура, коли продукт ще зберігає рухливість і може виливатися з посудини стандартної форми. *Температура помутніння* вказує на схильність палива поглинати за низьких температур вологу з повітря (це особливо небезпечно для авіаційних палив, оскільки кристалики льоду, що утворюються, можуть засмічувати паливоподавальну апаратуру, що може призвести до трагедії).

Температура початку кристалізації карбюраторного та реактивного палива не повинна перевищувати -60 °С. За підвищеного вмісту бензолу та деяких інших ароматичних вуглеводів у зимових сортах бензину ці сполуки можуть випадати в осад з палива у вигляді кристалів, що призводить до засмічення паливних фільтрів та зупинки двигуна.

Електричні (діелектричні) властивості нафти

Безводна нафта та нафтопродукти є діелектриками (діелектрична проникність нафти 2; для порівняння для скла вона 7–8). У безводних чистих нафтопродуктів електропровідність зовсім незначна, що має важливе практичне значення під час застосування. Наприклад, тверді парафіни застосовуються в електротехнічній промисловості як ізолятори, а спеціальні нафтові олії (конденсаторна, трансформаторна) – для заливання трансформаторів, конденсаторів та іншої апаратури, наприклад, для наповнення кабелів високого тиску (ізоляційна олія С–220).

Діелектричний опір парафіну дуже великий і становить 2×10^8 Ом · м. Пробивна напруга нафти і нафтопродуктів залежить від багатьох факторів – вологості, домішок, температури, тиску. Електрична міцність трансформаторної оливи на пробій повинна бути не нижче 40 кВ/см.

Тангенс кута діелектричних втрат – показник ізоляційних властивостей нафтопродуктів, що характеризує витрати енергії на нагрівання діелектрика. У нейтральних оливах ці втрати пов’язані з електропровідністю, а в оливах з домішкою полярних компонентів – з поляризацією молекул у змінному електричному полі. Високі діелектричні властивості нафтопродуктів сприяють накопиченню на поверхні зарядів статичної електрики. Їхній розряд може викликати іскру, а відтак і загоряння нафтопродукту. Надійним методом боротьби із накопиченням статичної електрики є заземлення всіх металевих частин апаратури, насосів, трубопроводів тощо.

Оптичні показники нафти

До оптичних характеристик нафти відносять *колір, флуоресцентну та оптичну активність.* Вуглеводні нафти *безбарвні*. Той чи інший колір нафти надають частинки, які містять смоли й асфальтени, і навіть деякі сірчисті сполуки. Чим важче нафта, тим більше міститься в ній смолисто-асфальтенових речовин, і тим вона темніша. ***Колір*** нафти варіюється від світло-коричневого до

темно-бурого і чорного, густина від 730 кг/м^3 до 1 050 кг/м^3 (густина менше 800 кг/м^3 мають газові конденсати).

Флуоресценцією називається світіння у відбитому світлі. Більшість нафт має помітну флюоресценцію – райдужним забарвленням на поверхні у відбитому світлі. Це характерне для сирої нафти та нафтопродуктів. Причини флуоресценції нафти точно невідомі. Це може бути пов'язано з наявністю в нафті ароматичних поліядерних вуглеводнів або домішок. Глибоке очищення нафти ліквідує флуоресценцію.

Під *оптичною* активністю нафтопродуктів, як і інших органічних сполук, розуміють їхню здатність обертати площину поляризації світла. Більшість нафт обертають площину поляризації вправо, тобто, містять у своєму складі правообертальні ізомери. Ця властивість визначається за допомогою поляриметрів. Практичного значення ця властивість нафти не має. Оптична активність зростає із підвищенням температури кипіння фракції та із збільшенням молекулярної маси. З'ясовано, що зовсім не обертають площину поляризації бензинові фракції нафти, багаті на метанові та нафтенові вуглеводні, а також смоли та нафтенові кислоти. Ця властивість найбільшою мірою притаманна, мабуть, складним або гібридним нафтеноароматичним вуглеводням. Штучні нафти оптичної активності не виявляють.

Оптичну активність більшості природних нафт пояснюють наявністю у них продуктів розкладання холестерину і фітостерину, які є в організмах тварин і рослин. У цьому вбачається доказ саме органічного походження нафти.

Для кількісної характеристики оптичних властивостей нафти і нафтопродуктів нерідко використовують *показник заломлення* (n^{20}_D), питому рефракцію (*r*), *рефрактометричну різницю* (R_i), *питому дисперсію* (δ).

Питома рефракція (r) визначається формулою Л. Лоренца та Г. Лоренца:

$$r = (n^2_D - 1)/ (n^2_D + 2)\, d$$

або формулою Гладсона – Дейля:

$$r = (n_D - 1) / d$$

В обох формулах значення коефіцієнта заломлення (n_D) і густини (d) беруться для однієї температури.

Рефрактометрична різниця (інтерцепт рефракції) R_i також пов'язаний із густиною та показником заломлення:

$$R_i = n^{20}_D \; d^{20}_4 / 2$$

Ця константа має постійне значення окремих класів вуглеводнів, наприклад, алкани – 1,046 1; моноциклічні вуглеводні – 1,040 0; поліциклічні – 1,028 5; ароматичні – 1,062 7 тощо.

Питома дисперсія (δ) характеризує відношення різниці показників заломлення для двох різних частин спектра до щільності:

$$\delta = (n_F / n_c)\, 10^4 / d^{20}_4$$

де n_F і n_c – показники заломлення для блакитної та червоної ліній водню відповідно (λ = 4 861 *ммк* та 6 563 *ммк*).

Однією з важливих оптичних характеристик нафти та нафтопродуктів є **показник заломлення** (коефіцієнт рефракції). При заломленні світла на межі розділу двох середовищ відношення синуса кута падіння до синуса кута заломлення залишається постійною величиною. Це відношення зветься показником заломлення другого середовища відносно першого (n). Визначення n проводять зазвичай у спеціальних приладах – рефрактометрах. Показник заломлення є надійною характеристикою чистоти лише індивідуального з'єднання, та його застосування до такої складної суміші, як нафта, обмежене, але зберігає своє значення вивчення її окремих компонентів і фракцій.

Показники заломлення вуглеводнів залежать від густини та молекулярної маси. Встановлено достатньо точні кількісні співвідношення між цими величинами для різних класів вуглеводнів. Користуючись ними, можна визначити склад окремих фракцій нафти.

Наприклад, для вуглеводнів жирного ряду ($C_5H_{12} - C_{10}H_{22}$) n_D^{20} коливається від 1,357 5 до 1,411 9, а про вміст ароматичних вуглеводнів свідчить більш високий показник заломлення (для бензолу C_6H_6 n_D^{20} = 1,501 1).

Розчинність та розчинна здатність

Нафта та рідкі вуглеводні добре розчиняють йод, сірку, сірчисті сполуки, різні смоли, рослинні та тваринні жири. Ця властивість нафтопродуктів широко використовується у техніці. На основі нафтопродуктів виробляють велику кількість високоякісних розчинників для лакофарбової, гумової та інших галузей промисловості. Нафта також добре розчиняє гази (повітря, оксид та діоксид вуглецю, сірководень, газоподібні алкани тощо).

У воді ні нафта, ні вуглеводні мало розчинні. З вуглеводнів гірша розчинність у воді у алканів, дещо більшою мірою розчиняються у воді ароматичні вуглеводні. Варто пам’ятати, що будь-яка система *розчинник – речовина,* характеризується *критичною температурою розчинення (КТР)*, при якій і вище якої настає повне розчинення. Причому, якщо в суміші знаходяться речовини, що розчиняються в цьому розчиннику за різних температур, то з’являється можливість їхнього кількісного поділу.

Поверхневий натяг

Для різних нафт поверхневий натяг на кордоні з повітрям коливається в межах 25–30 мН/м. На кордоні з водою картина інша. Нафтопродукти, слабо очищені від полярних домішок, також мають низький поверхневий натяг. Для добре очищених бензинів і масел значення поверхневого натягу становлять до 50 мН/м. Поверхневий натяг залежить від хімічного складу. За однакової кількості вуглецевих атомів у молекулі (C_6) найбільший поверхневий натяг за температури 20 °С мають ароматичні вуглеводні, найменший – метанові, а нафтенові та олефінові вуглеводні займають проміжне положення.

Поверхневий натяг вуглеводнів та нафтових фракцій є лінійною функцією температури. З підвищенням температури він зменшується і за критичної температури дорівнює нулю. Зі збільшенням тиску поверхневий натяг у системі газ-рідина зменшується.

Речовини, що розчиняються в рідині, здатні змінювати її початковий

поверхневий натяг і якщо при цьому останній зменшується, то такі речовини називаються поверхнево-активними речовинами (далі – ПАВ). Ці явища пов’язані з адсорбційними процесами ПАР на межі поділу фаз.

ТЕМА 3 ОСНОВНІ СКЛАДОВІ ГАЗОПОДІБНОГО ПАЛИВА

Природні гази – це гази, що знаходяться в надрах Землі, а також гази земної атмосфери. Вони частково розчинені у підземних і наземних водах і нафтах, сорбовані вугіллям і деякими глинистими породами. Природні гази виділяються з надр Землі під час вулканічної діяльності тектонічними щілинами, пов’язаними з газоносними пластами, виносяться мінеральними джерелами. Їх можна поділити на гази біохімічні, вулканічні, метаморфічні, повітряного і хімічного походження, гази радіоактивних і термоядерних процесів.

Біохімічні гази – продукти життєдіяльності бактерій. Вони виникають при перетвореннях органічних речовин, відновленні сульфатів чи інших мінеральних солей. У результаті таких процесів можуть утворюватися CH_4, C_2H_6, H_2, H_2S, CO_2, N_2.

Вулканічні гази виділяються з надр Землі під час виверженъ. Вони розчинені у розплавленій магмі, а також утворюються в процесі дії парів води за високих температур на речовини магми і контактуючих з магмою порід.

Метаморфічні гази утворюються при перетвореннях викопного вугілля та інших гірських порід під дією тепла і тиску; містять CH_4, CO_2, H_2, різноманітні вуглеводні, H_2S, CO та ін.

Повітряні гази – гази атмосфери і гази, що знаходяться в надрах Землі. Сухе атмосферне повітря біля поверхні Землі складається з N_2 (78,09 об. %), O_2 (20,95 об. %), а також невеликих кількостей Ar, CO_2, Ne, He, Kr, H_2, N_2O. Важливим джерелом газів атмосфери слугують вулканічні виверження, процеси «дихання Землі» (мікрогазові виділення), радіоактивний розпад та ін. Найбільш легкі гази (наприклад гелій) не накопичуються в атмосфері й відходять у світовий простір. Промислова діяльність людини також впливає на склад

атмосфери. Гази, що знаходяться у надрах Землі, складаються з N_2 та інертних газів; вільний кисень у них відсутній.

Гази хімічного походження виникають під час хімічної взаємодії між газоподібними речовинами, водяними розчинами і гірськими породами як за нормальних умов, так і за підвищених температур і тисків, що спостерігаються на різних глибинах земної кори. При цьому можуть утворюватися H_2, CO, CO_2, H_2S, N_2, а також CH_4 та інші вуглеводні.

У результаті радіоактивних процесів та термоядерних реакцій утворюються гелій, аргон, ксенон та інші гази.

До природних газів відносяться також горючі гази, що накопичуються в породах-колекторах у вигляді самостійних газових покладів, і горючі гази, розміщені у вугільних пластах.

Походження природних горючих газів обумовлене біохімічним розпадом органічної речовини і подальшим метаморфізмом останнього під впливом геохімічних факторів. Крім того, горючі гази утворюються під час взаємодії парів води з карбідом металів, а також CO і H_2. Найбільше значення має природний газ із газоносних пластів – одна з основних горючих копалин, що займає ключові позиції у паливно-енергетичних балансах багатьох держав, важлива сировина для хімічної промисловості. Більше ніж на 90 % воно складається з вуглеводнів, переважно метану CH4. Містить і більш важкі вуглеводні – етан, пропан, бутан, а також меркаптани і сірководень (зазвичай ці домішки шкідливі), азот і вуглекислий газ (вони в принципі некорисні, але й не шкідливі), пари води, корисні домішки гелію та інших інертних газів. У викопному природному газі містяться вуглеводні з низькою молекулярною масою. Він має приблизно такий склад (за об’ємом): 80–98 % метану; 2–3 % його найближчих гомологів – етану, пропану, бутану і невеликої кількості домішок – сірководню, азоту, благородних газів, оксиду вуглецю (IV) і водяної пари. У таблиці 3.1 показано приблизний склад газових покладів різних родовищ.

Основним газом самостійних газових покладів і вугільних пластів є метан. У газах, супутніх нафті, крім метану, містяться значні кількості його гомологів.

Теплота згоряння сухого природного газу 33,52–35,61 МДж/м^3 (8 000– 8 500 ккал/м^3). У таблиці 3.2 наведено густину і теплоту згоряння газів, які входять до складу газоподібного палива.

Таблиця 3.1 – Склад газових покладів різних родовищ, об. %

Родовище	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	N_2+CO_2
Шебелинське (Харківська обл.)	92,50	2,78	0,65	0,56	3,51
Дашавське (Львівська обл.)	97,80	0,50	0,20	0,10	1,40
Хрестищенське	93,50	3,30	0,80	0,30	2,00
Котелевське	87,40	5,50	2,40	0,80	3,30
Уренгойське (сеноман.)	98,80	0,07	–	–	1,10

Таблиця 3.2 – Характеристика газів, які входять до складу газоподібного палива

Газ	Позначення	Густина, кг/м^3	Теплота згоряння	
			МДж/м^3	ккал/м^3
1	2	3	4	5
Водень	H_2	0,090	10,80	2 579
Азот елементарний	N_2	1,251	–	–
Азот повітря (з домішкою аргону)	N_2	1,257	–	–
Кисень	O_2	1,428	–	–
Оксид вуглецю	CO	1,250	12,65	3 018

Продовження таблиці 3.2

1	2	3	4	5
Вуглекислота	CO_2	1,964	–	–
Сірчистий газ	SO_2	2,858	–	–
Сірководень	H_2S	1,520	23,40	5 585
Метан	CH_4	0,716	35,85	8 555
Етан	C_2H_6	1,342	63,80	15 226
Пропан	C_3H_8	1,967	91,30	21 795
Бутан	C_4H_{10}	2,593	118,74	28 338
Пентан	C_5H_{12}	3,218	146,20	34 890
Етилен	C_2H_4	1,251	59,10	14 107
Пропілен	C_3H_6	1,877	86,07	20 541
Бутилен	C_4H_8	2,503	113,60	27 111
Бензол	C_6H_6	3,485	141,50	33 528

За способом видобутку природні горючі гази поділяються на власне природні гази, що видобуваються із суто газових родовищ, які практично не містять нафти; супутні гази, котрі розчинені у нафті та добуваються разом з нею, і гази газоконденсатних родовищ, що знаходяться в пластах під тиском і містять (у результаті так званого «зворотного» випаровування) керосинові, а іноді й солярові фракції нафти. Власне природні гази і гази газоконденсатних родовищ виходять на поверхню Землі під значним тиском (50–100 ат); супутні гази виділяються з нафти у сепараторах під невеликим надлишковим тиском або при розрідженні. Природні та супутні гази складаються загалом з алканів, незначної кількості цикланів і ароматичних вуглеводнів, невеликих кількостей азоту і аргону, а також містять сліди гелію і водню. Крім того, іноді в газах містяться H_2S, меркаптани і CO_2. За складом природні горючі гази іноді поділяють на сухі та жирні. До жирних відносяться гази, що містять 50–100 (і більше) г/м^3 вуглеводнів від C_3 і вище. Власне природні гази зазвичай відносяться до сухих

газів, супутні та газоконденсатні – до жирних.

Майже всі природні горючі гази зовсім не мають запаху або мають дуже слабкий запах, за яким їх складно розпізнати. Внаслідок цього важко своєчасно виявити присутність газу в приміщеннях і вжити заходів щодо запобігання його накопиченню, уникнувши пожеж, вибухів і отруєнь.

Для того щоб можна було своєчасно виявити газ, який не має власного специфічного запаху, йому штучно додають запаху, тобто одоризують. Речовини, використовувані для штучної одоризації газу, називаються одорантами, а апарати, в яких відбувається одоризація, одоризаторами.

Уживані для одоризації газу речовини повинні відповідати низці вимог, основні з яких:

– запах одоранта має бути різким і специфічним, тобто відрізнятися від інших запахів житлових та інших приміщень;

– одоранти і продукти їхнього згоряння мають бути фізіологічно нешкідливими і не впливати на газопроводи, прилади та обстановку приміщень;

– одорант має бути недефіцитним.

Як одоранти найбільше поширені органічні сірчисті сполуки (меркаптани, сульфіди і дисульфіди). Вони вживаються як у вигляді індивідуальних хімічних речовин (наприклад етил меркаптан), так і у вигляді технічних промислових продуктів, що містять вказані сірчисті органічні сполуки (колодорант, пенталарм, каптан та ін.).

Норма питомої витрати вживаного одоранту залежить як від його природи, так і від складу і властивостей газу, який одоризують, а також від кліматичних умов.

Характерною особливістю складу нафтових супутніх газів є наявність у них, окрім метану, також етану, пропану, бутанів і пари більш важких вуглеводнів. У багатьох з них присутні сірководень і негорючі компоненти: азот, вуглекислий газ, а також рідкісні гази – He, Ar. Останні містяться в кількостях, що дуже рідко становлять промисловий інтерес. У газах родовищ Апшеронського півострова, грозненських, сахалінських, Небіт-дагу їх близько

10–3 %. Значні кількості Не містяться в нафтових супутніх газах деяких родовищ США: Харлей (штат Юта) – 7,16 %; Клітсайд (штат Техас) – до 2 %.

Нафта і газ скупчуються в таких ділянках земної кори («пастках»), де фізичні та геологічні умови сприяють їхньому тривалому збереженню.

Будь-який газ має здатність у тій чи іншій мірі розчинятися в рідині. На кількість розчиненого газу впливають його властивості, природа рідини і зовнішні умови (тиск, температура).

Вуглеводневі гази, що утворилися одночасно з нафтою і залягають разом з нею, знаходяться в розчиненому вигляді, утворюючи нафтогазові пласти. Оскільки температура в покладах нафти змінюється мало, то кількість розчинених у нафті газів залежить переважно від їхніх властивостей і тиску в пласті.

Розчинність газоподібних вуглеводнів у нафті підвищується зі збільшенням молекулярної маси газу. Різна розчинність вуглеводневих газів приводить до того, що в природних умовах, коли нафта і газ містяться в одному підземному резервуарі, гази об’єднуються завдяки майже повному розчиненню в нафті за високого тиску більш важких вуглеводнів. Тому в підземному резервуарі, у якому нафта залягає разом із газом, частина вуглеводневих газів (більш важких) знаходитиметься в розчиненому вигляді, а частина (здебільшого легша: метан, етан) розташовуватиметься над нафтою, утворюючи так звану газову шапку. Після розкриття пласта шляхом буріння свердловини спочатку почне фонтанувати газ газової шапки, а потім вже внаслідок зниження тиску виділятиметься газ із розчину (нафти). Спочатку з’являться гази, що мають найменшу розчинність, а при значному зниженні тиску почнуть виділятися гази з максимальною розчинністю.

Деяка частина цих газів виділяється з нафти тільки після виходу її на поверхню. Газова шапка є складовою нафтового покладу, який експлуатується з урахуванням максимального використання пластової енергії газу (його тиску) для фонтанного видобування нафти. Іншими словами, газові шапки газонафтових родовищ не є самостійними об’єктами видобування газу. Кількість

газу в кубічних метрах, яка припадає на 1 т нафти, що видобувається, називають *газовим чинником.*

Газовий чинник для різних родовищ неоднаковий і залежить від природи родовища, режиму його експлуатації і може змінюватися від 1–2 $м^3$ до декількох тисяч $м^3$ на тонну нафти, що здобувається. Зазвичай газу міститься 200–400 $м^3$ в 1 т нафти. Склад нафтових супутніх газів залежить від природи нафти, у якій вони розміщені, а також від прийнятої схеми відділення газу від нафти при виході їх зі свердловини. Склад супутніх газів деяких нафтогазових родовищ показано в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 – Склад супутнього газу (для декількох родовищ)

Гази	Вміст, % об.
CH_4	40,0–85,0
C_2H_6	4,0–21,0
C_3H_8	3,0–20,5
C_4H_{10}	1,0–8,8
C_{5+}	2,0–5,0
H_2S	0–2,8
CO_2	0,1–4,0 (інколи вище)
N_2	0,1–14,0

Склад нафтових супутніх газів, що виділяються з нафти в процесі її видобутку, значно відрізняється від складу вільних газів, що видобуваються з газоносних пластів того ж родовища. Впливом розчинності важких вуглеводнів можуть бути пояснені часто спостережувані розбіжності у складі зразків газів, що отримуються з однієї і тієї ж нафтової свердловини. Склад газів сильно залежить від умов відбору проби, тиску, під яким знаходиться газ у свердловині, співвідношення в пробі вільного газу з покладу і газу, що виділився з нафти при

її підйомі в свердловині. У зв'язку з цим вміст і склад важких вуглеводнів у газах, відібраних на одній і тій же площі, показують значні коливання. Це відноситься і до таких добре розчинних газів, як H_2S і CO_2.

Більша частина нафтових супутніх газів відноситься до так званих «жирних» газів, що містять, окрім метану, важкі вуглеводні (пропан, бутан тощо) в кількості 50 г/м^3 і вище. Гази, що складаються переважно з метану і містять до 50 г/м^3 важких вуглеводнів, називають «сухими», або «пісними». Це переважно гази суто газових родовищ; вміст метану в них може складати 90–98 %. Під час переробки жирні гази насамперед піддаються так званому «відбензинюванню» (видаленню бензину), у результаті якого з них виділяються вуглеводні, що входять до складу бензину. Отриманий в ході такого процесу бензин називається газовим. Після відбензинювання нафтові супутні гази складаються переважно з метану, а також невеликих кількостей етану, пропану і бутану.

Нафтові супутні гази використовують як паливо і хімічну сировину. Енергетичне використання нафтових супутніх газів пов'язане з їхньою високою теплотворною здатністю, яка коливається від 9 300 до 14 000 ккал на 1 м^3 вуглеводневої частини газу. При електрокрекінгу з метану утворюється ацетилен; при конверсії метану перегрітою водяною парою або CO_2 у присутності каталізаторів – суміш CO і H_2, що застосовується в багатьох органічних синтезах. Етан і пропан нафтових супутніх газів можуть слугувати джерелом отримання ацетилену, бутилену, ацетальдегіду, інших кисневмісних з'єднань. Бутан може бути використаний для отримання дивінілу, бутилових спиртів, метилетилкетона та інших сполук.

Гази нафтопереробки – гази, що виділяються під час перегонки нафти або утворюються при крекінгу, пиролізу, коксуванні, деструктивній гідрогенезації та інших процесах її переробки.

Під час перегонки нафти склад вуглеводнів не змінюється, відбувається лише процес термічного розділення її на окремі фракції: бензинову, гасову, газойлеву і т. ін. Співвідношення різних вуглеводнів у газах прямої перегонки

нафти суттєво залежить від природи взятої сировини.

Гази нафтопереробки містять від 12 % до 51 % негранічних вуглеводнів. У газах рідкофазного крекінгу вміст метану знижується до 40–50 %, в газах парофазного крекінгу – до 30 % і в газах каталітичного крекінгу – до 10 %. Гази каталітичного і термічного рідкофазного крекінгу за загальним вмістом граничних вуглеводнів близькі між собою, але різко відрізняються за складом компонентів. Кількість негранічних газів цих двох процесів практично однакова, за складом компонентів вони близькі.

Гази вугільних пластів добуваються при розробці вугільних родовищ з метою запобігання їхньому виділенню в гірничі виробки. В останні роки стає все більш очевидною об'єктивна необхідність добування і використання метану вугільних родовищ як енергоносія для промислових і комунальних потреб. Основними джерелами виробництва *зріджених вуглеводневих газів* є супутні гази, гази стабілізації нафти, жирні природні гази газоконденсатних родовищ і гази нафтопереробки. Кількість зріджених газів, отриманих з однієї тони нафти, залежить від технологічної схеми нафтопереробки.

У практиці зрідженими вуглеводневими газами називають вуглеводні, які в чистому вигляді або у вигляді сумішей при невеликому підвищенні тиску і температури навколишнього середовища переходять в рідкий стан. До таких вуглеводнів відносяться пропан C_3H_8, бутан C_4H_{10} (ізобутан і н-бутан), пропілен C_3H_6, бутилен C_4H_8. Іноді гази називають «рідкими».

Пропан $CH_3CH_2CH_3$ – це безбарвний, горючий, такий, що не має запаху, газ з молекулярною вагою 44,068. Температура плавлення пропану складає – 187,69 °С, температура кипіння – (-42,07 °С), температура займання – 465 °С; межі вибуховості в суміші з повітрям 2,1–9,5 об. %, теплота згоряння газу до рідкої води і СО2 – 120,34 ккал/кг (25 °С); $H°_{293}$ – 24,820 ккал/моль (25 °С), теплоємність Ср –17,57 кал/град · моль.

Пропан міститься в природних газах, у супутніх газах нафтовидобутку і нафтопереробки, наприклад у газах каталітичного крекінгу, у коксових газах, газах синтезу вуглеводнів із СО і H_2 по Фішеру – Тропшу.

З промислових газів пропан виділяють ректифікацією під тиском, низькотемпературною абсорбцією в розчинниках під тиском, адсорбцією активним вугіллям, молекулярними ситами.

Пропан знайшов застосування як розчинник для депарафінізації і деасфальтування нафтопродуктів, у процесах полімеризації вінілових ефірів і для екстракції жирів. Пропан застосовують також для отримання сажі; спільно з киснем – для різки металу. У суміші з бутаном у балонах пропан широко використовується як побутовий газ і як бездимне пальне для автомобілів.

Бутани – газоподібні насичені вуглеводні C_4H_{10}, без кольору і запаху, молекулярна вага 58,52. Відомо 2 ізомери: н–бутан $CH_3(CH_2)_2CH_3$ та ізобутан $(CH_3)_2CHCH_3$. Бутани містяться в нафтових газах, у природному газі та газах нафтопереробки. Температура плавлення н–бутану – (-138,4 °С), а ізобутану – (-159,6 °С). Теплота випаровування н–бутану – 5 035 ккал/моль (25 °С), а теплота згоряння – 635,05 ккал/моль (p = const, 25 °С). Останнім часом стали зріджувати метан, етан та етилен. Їхнє зріджування, зберігання і транспортування здійснюються зазвичай під тиском, близьким до атмосферного, але за низьких температур (від -161 °С до -90 °С). Перехід зріджених вуглеводневих газів у газоподібний або рідкий стан залежить від тиску, температури, об’єму і складу. Зріджений пропан може бути використаний в температурному інтервалі від -35 °С до +45 °С, а бутан в умовах із природним випаровуванням не може застосовуватися за температури нижче 0 °С.

Під час роботи зі зрідженими газами необхідно враховувати:

– пари зрідженого газу важчі за повітря;

– суміш пари зріджених вуглеводневих газів із повітрям вибухонебезпечна. Межі вибуховості для пропану: нижній – 2 %, верхній – 9,5 %, для бутану:

– нижній – 1,8 % і верхній – 8,5 %. Якщо вміст пари пропану або бутану в повітрі вищий за верхню межу, то при піднесенні відкритого полум’я газоповітряна суміш спалахує, газ згоряє і, підходячи до верхньої межі, вибухає;

– при зберіганні зріджених вуглеводневих газів у відкритих посудинах газ випаровується, утворюючи з повітрям вибухонебезпечну суміш навіть за умови, що температура повітря дещо нижча за температуру кипіння рідини;

– водяна пара в газоповітряній суміші знижує можливість її запалення;

– тиск насиченої пари зрідженого газу значно вищий за тиск пари бензину;

– за умови відбору пари зрідженого газу з ємності температура знижується, зменшується також тиск пари в ній; прискорений відбір рідини не знижує тиск в ємності;

– за підвищення зовнішньої температури рідина значно розширюється, тому ємності сховищ, балонів не потрібно заповнювати повністю. Необхідно обов'язково контролювати, щоб ступінь наповнення не перевищив норму;

– при контакті із зрідженими газами під час їхнього відкачування або закачування в посудини внаслідок прискореної абсорбції тепла рідиною при її випаровуванні можливе обмороження рук або інших частин тіла.

Швидке зростання виробництва і споживання зріджених газів обумовлене їхніми властивостями. За порівняно невеликого тиску вони переходять у рідкий стан, що обумовлює економічність їхнього транспортування. Їх можна транспортувати в залізничних і автоцистернах, у танкерах, у балонах. За великих об'ємів перевезення іноді виявляється вигідніше транспортувати їх трубопроводами. У рідкому стані пропан зменшує свій об'єм у 290 разів, бутан – у 222 рази. Висока ефективність згоряння зріджених газів визначається теплотою згоряння компонентів (вища теплота згоряння пропану – 100 МДж/м^3, бутану – 134 МДж/м^3) і чистотою полум'я згоряння. Порівняно з природним газом зріджені гази мають теплоту згоряння майже в 3 рази більшу, а порівняно зі штучним газом – у 6 разів більшу. ККД побутових приладів, що працюють на зрідженому газі, значно вище, ніж ККД приладів, що працюють на твердому і рідкому паливі. Відсутність сірки в зріджених газах зумовлює різке зниження вмісту шкідливих домішок у повітрі при згорянні газу і покращує умови праці обслуговуючого персоналу.На сьогодні газ є одним з основних видів палива і хімічної сировини для низки найважливіших галузей промисловості.

Застосування газу приводить до поліпшення якості продукції, що випускається, зростання продуктивності праці, зниження собівартості, підвищення культури виробництва, полегшення умов праці. Великі вигоди і зручності від використання газу на побутові потреби отримує населення. За останні роки різко збільшилося застосування зріджених вуглеводневих газів для опалювання побутових і комунальних приміщень, сушки, різки і зварювання металів, як палива для двигунів внутрішнього згоряння, автомобілів, тракторів, автонавантажувачів і легкових автомашин. Величезне значення має використання газів у сільському господарстві для сушки зерна, тютюну, трави та ін.

ТЕМА 4 ПЕРЕРОБКА НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ

Нафта – це рідкий горючий мінерал. Вона становить складну суміш рідких вуглеводнів і сірчистих, кисневих і азотистих органічних сполук, у якій також розчинені тверді вуглеводні і смолисті речовини. Крім того, у нафті часто розчинені і газоподібні насичені вуглеводні.

По зовнішньому вигляду нафта – маслянистa, ймовірніше темна рідина, яка флуоренцентує на світлі. Колір її залежить від вмісту і будови смолистих речовин. Зустрічаються іноді червоні, бурі і навіть майже безбарвні нафти. Нафта легша за воду. Взаємна розчинність нафти і води дуже мала, однак при інтенсивному перемішуванні утворюються, іноді дуже стійкі, нафтові емульсії.

В’язкість нафти, залежно від складу, може бути різною, але завжди значно вища, ніж у води. На відміну від твердого палива – кам’яного і бурого вугілля, сланців, торфу – нафта містить дуже мало золи. Нафта – горючий матеріал. Теплота її згорання ≈ 10 000 ккал/кг ($4{,}2 \times 10^4$ Дж/кг), тобто вища ніж у твердих горючих копалин.

Для видобутку нафти з земних глибин, бурять свердловини, найчастіше у вертикальному напрямку. Для руйнування породи застосовують різноманітні

долота, частіше всього шарошкового типу. Вони складаються з зубчастих конусів, які, перекочуючись по породі, дроблять і розтирають її. Тепер стали застосовувати алмазні долота. Під час роботи долото мусить весь час крутитися. Це досягається або обертанням всієї бурильної системи труб (роторне буріння), або застосуванням турбобуру або електробуру. У цьому випадку разом з долотом у забій свердловини спускається багатоступінчаста турбіна або електродвигун, які і приводять долото у дію. Це найбільш прогресивний метод, яким переважно і користуються при бурінні газових і нафтових свердловин. Видалення з свердловини подрібненої, роздробленої породи проводиться шляхом нагнітання у свердловину через бурильні труби глинистого розчину. Роль цього розчину при бурінні дуже велика. З його допомогою виноситься зі свердловини порода, охолоджується бурильний інструмент, цементується поверхня стволу свердловини, що перешкоджає його руйнуванню і прориву води, нафти і газу. Крім того, глинистий розчин при турбінному бурінні є рушійною силою, що приводить у дію турбіну і долото. Глибина нафтових і газових свердловин за сучасної техніки буріння може досягати 6–7 км. У перспективі буріння свердловин глибиною 10–15 км. По мірі проходження свердловини необхідно нарощувати бурильні труби.

Окрема труба має довжину 6–10 м. На обидвох кінцях труби є різьба для з’єднання з іншими трубами. Крім бурильних труб у свердловину вводять також обсадні труби великого діаметра (до 426 мм) для кріплення ствола. Всі трудомісткі операції на бурильній установці зараз механізовані.

Коли свердловина доходить до продуктивного пласта, у неї опускають експлуатаційну колону труб, обладнану зверху системою труб, засувок і штуцерів, для запобігання відкритого фонтанування. Така «фонтанна ялинка» витримує тиск до 250×10^5 Па і вище. У подальшому глинистий розчин у свердловині замінюють водою і свердловина якби розкупорюється, тому що тиск у ній послаблюється.

Щоб викликати притік нафти до свердловини, обсадні труби біля пласта прострілюються кульовими або торпедними перфораторами. Нафта і газ у

покладі знаходиться під тиском пластових вод, газу і пружності стиснутих порід. Оскільки цей тиск по мірі добування нафти знижується, то для його підтримки за межі контуру родовища нагнітають воду (законтурне обводнення) або компресорами накачують газ.

Якщо тиск у нафтовому пласті високий, то видобуток нафти ведуть фонтанним способом через запірну арматуру. Нафта у цьому випадку надходить у трапи і ємності з надр землі під власним тиском. Якщо тиск у пласті малий, нафту добувають методом газліфту (компресорний спосіб). У свердловину через кільцевий простір між трубами закачують під тиском до 50×10^5 Па природний газ. У забої свердловини він змішується з нафтою, полегшує її, що і сприяє її надходженню в експлуатаційну колону труб. Третім способом добування нафти є глибинно-насосний. Він застосовується під час експлуатації глибоких свердловин і за великого падіння тиску у пласті. Поршневі насоси опускаються у свердловину. З допомогою колони штанг вони з'єднуються зі станком-качалкою. Балансирний станок – качалка приводиться в дію за допомогою електромотора і здійснює зворотно-поступальний рух плунжера насоса. Насос весь час працює і нафта поступово викачується на поверхню. Зараз стали застосовувати відцентрові насоси з електродвигуном по типу електробуру.

Нафта і газ відіграють важливу роль у розвитку економіки будь-якої країни. Природний газ – дуже зручний для транспортування по трубопроводах і спалювання, дешеве енергетичне і побутове паливо. З нафти виробляються всі види рідкого палива: бензини, гас, реактивні і дизельні сорти палива – для двигунів внутрішнього згорання, мазути – для газових турбін і котельних установок. Із більш висококиплячих фракцій нафти виробляється величезний асортимент замазочних і спеціальних масел і консистентних мастил. З нафти виробляється також парафін, сажа для гумової промисловості, нафтовий кокс, чисельні марки бітумів для дорожнього будівництва і т. п.

Дуже велике значення вуглеводневих газів, ароматичних вуглеводнів, рідких і твердих парафінів і інших продуктів, які виділяються з нафти, як сировина для подальшої хімічної переробки.

Повторна переробка нафтової і газової сировини одержала назву нафтохімічного синтезу. Вже зараз 25 % світової хімічної продукції випускається на основі нафти і вуглеводневих газів. До нафтохімічної продукції відносяться: пластичні маси, синтетичні каучуки і смоли, синтетичні волокна, синтетичні мийні засоби і поверхнево-активні речовини, деякі хімічні добрива, присадки до палива і масел, синтетичні мастильні масла, білково-вітамінні препарати, чисельні індивідуальні органічні речовини: спирти, кислоти, альдегіди, кетони, хлорпохідні, ефіри, гліколіз, полігліколі, гліцерин і ін. Склад і властивості нафти.

Нафта переважно складається з карбону (83–87 %) і гідрогену (12–14 %), які входять у склад складної суміші вуглеводнів. Крім вуглеводної у нафті є невелика невуглеводна частина і мінеральні домішки. Вуглеводна частина нафти складається з парафінових (алканів), нафтенових (цикланів) і ароматичних вуглеводнів. Ненасичені вуглеводні (олефіни) зазвичай у нафті відсутні, але зустрічаються в продуктах її переробки.

Газоподібні парафінові вуглеводні (від CH_4 до C_4H_{10} включно) присутні у нафті у розчиненому стані. При виході нафти з надр землі на поверхню, коли тису у нафти знижується, газоподібні вуглеводні виділяються з неї у вигляді попутних газів. Рідкі парафінові вуглеводні (від C_5H_{12} до $C_{15}H_{32}$ включно) складають основну масу рідкої частини нафти і рідких фракцій, які одержуються під час її перегонки. Тверді парафінові вуглеводні (від $C_{16}H_{34}$ і вище) розчинені у нафті і можуть бути з неї виділені. Нафтенові вуглеводні у нафтах представлені здебільшого похідними циклопентану і циклогексану. Ароматичні вуглеводні зустрічаються у нафтах у відносно невеликих кількостях, у більшості у вигляді бензолу і його гомологів: толуолу, ксилолів, а також утворюються в процесах переробки нафти.

Залежно від переважного вмісту у нафтах вуглеводнів різних класів вони поділяються на:

– парафінисті;

– нафтені;

– парафінисті;

– нафтено-ароматичні;

– парафіно-нафтено-ароматичні.

Невуглеводнева частина нафти складається з сірчистих, кисневих і азотистих органічних сполук. Сірка входить у склад меркаптанів, сульфідів, дисульфідів жирного ряду. За вмістом сірки нафти поділяються на мало сірчисті (наприклад, Кавказькі нафти) і багато сірчисті (нафти Башкирії, Татарії). Кисневі сполуки нафти складають нафтенові кислоти, смоли і асфальтові речовини. Смоли й асфальти – продукти з високою молекулярною вагою, що надають нафті темного кольору, вони хімічно нестійкі і легко розкладаються і коксуються під час нагрівання. Азотисті сполуки нафти представлені похідними піридину, хіноліну й амінами. Сумарний вміст кисню й азоту у нафтах 0,5–1,7 %.

Мінеральні домішки у нафті: механічні домішки, мінеральні солі, зола. Механічні домішки: тверді частинки піску, глини, які виносяться нафтою під час добування. Вода у нафті знаходиться у двох видах: та, що відділяється від нафти при відстоюванні, і у вигляді стійких емульсій, які можуть бути зруйновані тільки спеціальними методами. Мінеральні солі, наприклад $CaCl_2$ і $MgCl_2$, розчинені у воді, що міститься у нафті. Зола складає у нафті соті і навіть тисячні долі %; у неї входять Na, Ca, Mg, Fe і інші елементи.

Фракційний склад нафти визначається фракційною перегонкою, за якої нафта розділяється на фракції за температурою кипіння. При цьому відбирають зазвичай такі фракції, або дистиляти:

- бензинова, яка переганяється в межах від початку кипіння до 180 °С;
- гасова (керосинова) – 120–315 °С;
- дизельна або гасо-газойлева – 180–350 °С;
- різні проміжні погони.

Із дистилятів виробляють так звані світлі нафтопродукти: авіаційні й автомобільні бензини; бензини-розчинники; авіаційні, тракторні і освітлювальні гаси; різні сорити дизельного палива. Для всіх цих нафтопродуктів відповідними ГОСТами нормується певний фракційний склад.

Залишок після відбору світлих дистилятів називається мазутом. Мазут розганяють під вакуумом на різні масляні фракції, з яких одержують мастильні і спеціальні масла. Залишок після розгонки мазуту (вище 500 ^{0}C) називається, в залежності від в'язкості, гудроном або напівгудроном. Гудрон є сировиною для одержання високов'язких мастильних масел і різних бітумів.

Підготовка нафти до переробки

Підготовка нафти до переробки полягає у видаленні з сирої нафти, добутої на промислах, розчинених газів, мінеральних солей, води і механічних домішок – піску і глини. Видалення домішок проводиться на промислах і на нафтопереробних заводах.

Відділення газів здійснюється в апаратах, які називаються трапами, у яких знижується тиск і швидкість руху нафти, при цьому з неї десорбуються попутні гази. Поряд із попутними газами у низці випадків видаляються суміші найлегших вуглеводнів, які називаються газовим бензином. Газовий бензин відділяється від попутних газів абсорбцією соляровим маслом або адсорбцією активованим вугіллям. Газовий бензин містить вуглеводні C_3 і вище.

Мінеральні солі видаляються при знесолені, яке полягає в тому, що нафта для розчинення солей декілька раз промивається теплою водою. Утворені під час промивки емульсії відділяються від нафти при зневодненні.

Зневоднення може проводитися тривалим відстоюванням нафти, причому поряд із водою відділяються механічні домішки. Оскільки вода з нафтою утворює стійкі емульсії, повне зневоднення може проводитися за умови руйнування емульсій введенням у нафту під час нагрівання деемульгаторів, наприклад натрієвих солей нафтенових кислот. Ефективне електрозневоднення нафти, яке полягає в тому, що при проходженні плівки нагрітої нафти між електродами, які живляться змінним струмом напругою 30–40 тис. В, відбувається руйнування емульсії; водяні крапельки зливаються і потім вода відділяється від нафти відстоюванням.

Основні методи переробки

Методи переробки нафти і рідких нафтопродуктів поділяються на дві групи: фізичні і хімічні.

Фізичні методи переробки полягають в тому, що із нафти або нафтопродуктів одержуються індивідуальні вуглеводні, або частіше їхні суміші на основі різниці в їхніх фізичних властивостях – температурі кипіння, кристалізації, розчинності і т. п. Найбільше поширена так звана пряма перегонка нафти і нафтопродуктів, заснована на різниці в температурах кипіння окремих фракцій нафти. Хімічні методи засновані на глибоких хімічних деструктивних перетвореннях, яких зазнають вуглеводні, що містяться у нафті або нафтопродуктах під впливом температури, тиску, каталізаторів. Найбільше поширені серед цих методів різні види крекінгу.

Апаратура, яка застосовується для здійснення фізичних і хімічних процесів переробки нафти і нафтопродуктів, повинна забезпечувати, по-перше, нагрівання до високої температури і, по-друге, розділення одержаних продуктів. Для деяких хімічних методів переробки, що включають каталітичні процеси, необхідні контактні апарати.

Нагрівання нафти або нафтопродуктів проводиться переважно у трубчастих печах, у яких передача тепла від горючих газів до матеріалу, що переробляється, проводиться через стінки радіантних труб шляхом випромінювання від полум’я, розжарених газів, а також від склепіння і шляхом конвекції через стінки конвекційних трубок.

Розділення продуктів нафтопереробки проводиться переважно ректифікацією у ректифікаційних колонах різних типів. Найбільше поширені колони з барботажними ковпаками. Особливістю ректифікаційних колон нафтопереробних установок є те, що вони мовби становлять декілька поставлених одна на одну простих самостійних колон із відбором по висоті рідини. Рідина надходить у розміщені поза колоною відпарні секції і обробляється у них парою. При цьому одержуються пари низькокиплячих

фракцій, які повертаються у колону і рідкий нафто-продукт, або дистилят. Ректифікаційні колони працюють за підвищеного або атмосферного тиску, а також під вакуумом.

Каталітичні процеси нафтопереробних установок здійснюються у контактних апаратах різних конструкцій, зазвичай каталізатор у цих процесах дуже скоро втрачає активність і тому контактні вузли включають контактні апарати і регенератори. Експлуатуються контактні апарати і регенератори з фільтрувальним шаром каталізатора, киплячим шаром і з рухомим каталізатором.

Поряд з указаними основними апаратами на установках є теплообмінники, конденсатори, сховища та інші апарати.

Пряма атмосферно-вакуумна перегонка нафти

Зневоднену нафту піддають атмосферно-вакуумній перегонці: відгонку легких фракцій (бензин, лігроїн, гас, газойль) здійснюють при атмосферному тиску, а перегонку мазуту з виділенням масел (веретенного, машинного, циліндрового) – під вакуумом. На сучасних установках перегонки нафти застосовують метод одноразового нагрівання продуктів переробки в трубчастих печах з наступною подачею нагрітої маси в ректифікаційну колону. Колона зрошується найбільш легкою фракцією і з неї відбирають кілька різних фракцій. Для більш ефективної роботи у колону подають перегріту водяну пару, яка не змішується з нафтопродуктами і легко розділяється. Схема такої установки подана на рисунку 4.1.

Нафта насосом (5) подається через систему теплообмінників (6, 9, 12, 13) у трубчасту піч (1), де нагрівається до 320 °С і надходить у ректифікаційну колону (3), що зрошується бензином. Із цієї колони відбирають бензин, гас, лігроїн і легкий газойль, а мазут подається в трубчасту піч (2), де під тиском 8×10^3 Па нагрівається до 410 °С і надходить у ректифікаційну колону (4), що зрошується важким газойлем. З цієї колони відбирають важкий газойль, веретенне, машинне і циліндрове масло та гудрон.

Попутні гази містять метан, етан, пропан, бутан і невеликі кількості пентану та гексану. Зрідженням таких газів добувають рідину, що називається газовим бензином. Добавка його до автомобільного та авіаційного бензинів значно покращує їхні пускові якості.

Під час атмосферно-вакуумної перегонки гродненської нафти утворюється 14–15 % бензину, 17–18 % гасу, 5 % газойльо-солярової фракції і близько 55 % мазуту. Така кількість палива не може задовольнити потреби машинного парку, тому мазут переробляють не тільки для виділення масел (суміші важких вуглеводнів), а й для збільшення легких фракцій (крекінг).

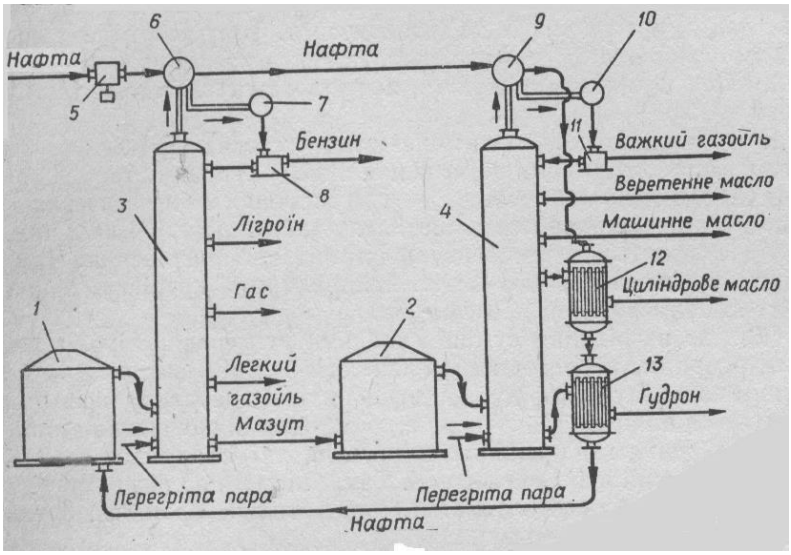


Рисунок 4.1 – Схема установки для атмосферно-вакуумної перегонки нафти:

1, 2 – трубчасті печі; 3, 4 – ректифікаційні колони, 5 – насос; 6, 9, 12, 13 – теплообмінники; 7, 10 – холодильники-конденсатори; 8, 11 – приймачі

Крекінг вуглеводнів

Крекінг вуглеводнів – це розкладання їх під час нагрівання. Він може бути термічним (без каталізатора) і каталітичним (у присутності каталізатора). Під час термічного крекінгу відбувається розрив довжини вуглецевих ланцюгів з утворенням парафінів і олефінів або відщеплення гідрогену з утворенням ненасичених вуглеводнів. Під час каталітичного крекінгу спостерігається не

тільки розрив вуглецевих ланцюгів, а й інші процеси, такі як: гідрування, циклізація, ароматизація та ізомеризація. Тому асортимент продуктів, що утворюються під час каталітичного крекінгу, набагато більший, ніж асортимент продуктів, які утворюються під час термічного крекінгу. Крекінгу піддаються практично всі вуглеводні. Крекінг нафтопродуктів застосовують для збільшення виходу бензину і гасу, а крекінг газів (природного та попутного) – для виробництва ненасичених вуглеводнів (етилену, пропілену, ацетилену та бутадієну). Вихід цих продуктів залежить від температури і тривалості нагрівання. Чим простіший вуглеводень, тим він стійкіший проти крекінгу, наприклад найстійкішим вуглеводнем є метан.

Термічний крекінг

Термічний крекінг проводиться за температури 470–540 °С і тиску до 60×10^5 Па.

Алкани (тобто насичені вуглеводні), починаючи з пентану, при підвищених температурах схильні тільки до реакції розпаду по зв'язку С – С з утворенням алкена і алкана

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m} + C_qH_{2q+2}.$$

Одержані насичені осколки знову розпадаються на алкен і алкан

$$C_qH_{2q+2} \rightarrow C_pH_{2p} + C_zH_{2z+2}.$$

Низькомолекулярні вуглеводні – етан, пропан і бутани – можуть також дегідруватися, внаслідок чого в газах накопичується водень.

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n} + H_2.$$

Розпад алканів може відбуватися по всіх зв'язках С – С. Місце розриву, а отже, переважне утворення тих чи інших продуктів реакції залежить від температури і тиску. Чим вища температура і нижчий тиск, тим місце розриву вуглецевого ланцюга все більше переміщається до його кінця і значно зростає

вихід газоподібних продуктів. За температури ~ 450 °С розрив відбувається посередині ланцюга.

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \neq CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow \underset{\text{насичений}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3} +$$

$$+ \underset{\text{ненасичений}}{CH_3 - CH = CH - CH_3} \qquad 450^0C; \quad p = const$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \neq CH_2 - CH_2 - CH_3 \longrightarrow \underset{\text{насичений}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3} +$$

$$+ \underset{\text{ненасичений}}{CH_3 - CH = CH_2} \qquad 500^0C; \quad p = const$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \neq CH_2 - CH_3 \longrightarrow \underset{\text{насичений}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3} +$$

$$+ \underset{\text{ненасичений}}{CH_2 = CH_2} \qquad 550^0C; \quad p = const$$

$$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 \neq CH_3 \longrightarrow \underset{\text{насичений}}{CH_4} +$$

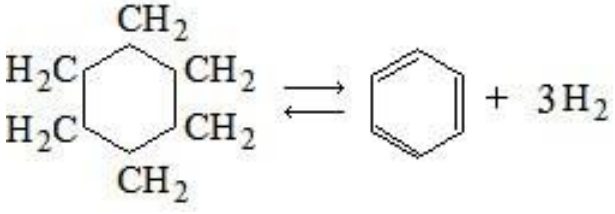
$$+ \underset{\text{ненасичений}}{CH_3 - CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH_3} \qquad 600^0C; \quad p = const$$

Підвищення тиску зміщує місце розриву до центра молекули. Тому крекінг під тиском дозволяє одержувати більше цільових рідких продуктів.

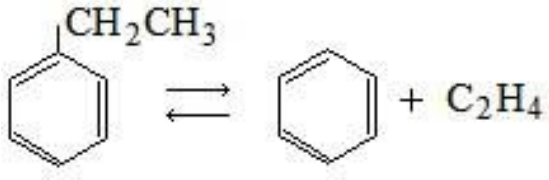
У ряді алканів метан є найбільш термічно стійким, оскільки у нього відсутній зв'язок С – С. Розклад метану на вуглець і водень можливий за дуже високих температур (~ 1 500 °С).

Розклад алканів має ланцюговий характер.

Нафтенові вуглеводні дегідруються з утворенням ароматичних вуглеводнів, наприклад під час дегідрування циклогексану утворюється бензол:



Ароматичні вуглеводні можуть розщеплюватися по зв'язку $C_{ар} - C_{ал}$ з відривом бокового ланцюга. При цьому утворюються прості ароматичні і ненасичені вуглеводні, наприклад з етилбензолу утворюється бензол і етилен.



Крім цього можлива конденсація ароматичних вуглеводнів, яка є джерелом коксоутворення.

Термічний крекінг можна розділити на крекінг, що протікає у двофазній системі пара – рідина, так званий рідкофазний і крекінг у паровій фазі – парофазний. Перший проводять за 470–540 °С і (40–60) × 10^5 Па, другий – за 550 °С і вище за тиску (2–5) × 10^5 Па.

Схему установки термічного крекінгу подано на рисунку 4.2

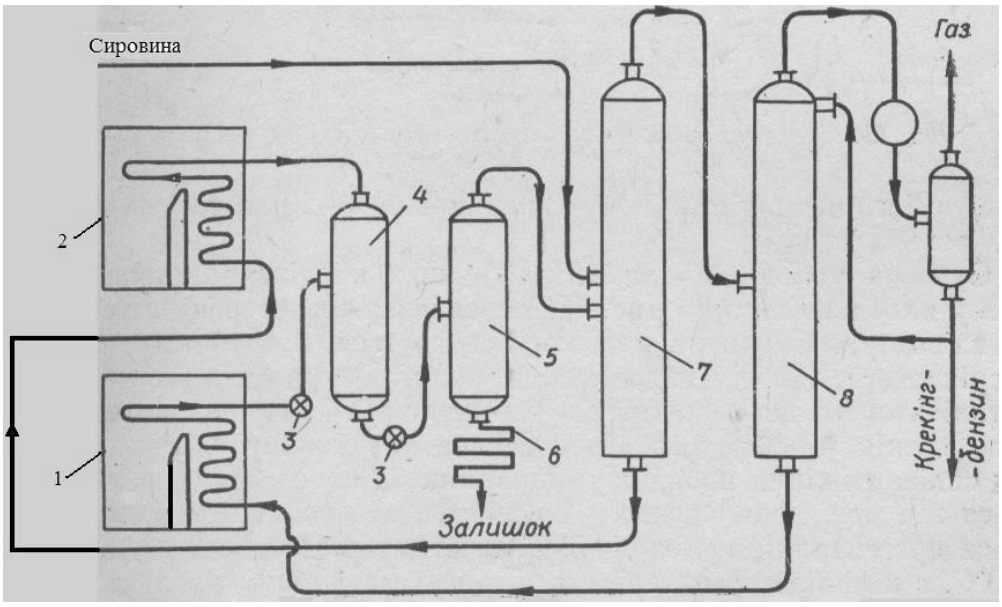


Рисунок 4.2 – Схема установки для термічного крекінгу:
1, 2 – трубчасті печі; 3 – дросель; 4 – реактор; 5 – випарник;
6 – холодильник; 7, 8 – колони

Сировину подають у колону (7), яка змішується з продуктами термічного крекінгу. При цьому з неї відділяються легкі продукти, а залишок (важка фракція) надходить у піч (2), де нагрівається до 400–480 °С під тиском (15–20) × 10^5 Па і подається в реактор (4). Легкі фракції, що виділяються з колони (7), подаються в колону (8), у якій відганяється бензин і гази, а залишок подається в піч (1), де нагрівається до 500–510 °С під тиском 60 × 10^5 Па. З печі (1) продукти крекінгу після проходження через дросель (3) теж подаються в реактор, звідки через дросель (3) потрапляють у випарник (5), а потім у колону (7). Залишок видаляється через холодильник (6).

Під час термічного крекінгу мазуту утворюється лише 7–15 % бензину і 15–25 % газойле-солярової фракції; при крекінгу лігроїну вихід бензину досягає 70 %.

Бензини термічного крекінгу володіють більш високою детонаційною стійкістю, ніж деякі бензини прямої гонки, дякуючи тому, що в них є ароматичні вуглеводні і вуглеводні розгалуженої будови. Октанове число таких бензинів близько 70. Присутність у крекінг-бензинах реакційно здатних ненасичених вуглеводнів робить їх менш стабільними, ніж бензини прямої гонки. Гази термічного крекінгу – суміш насичених і ненасичених вуглеводнів: етану, етилену, пропану, пропілену, бутанів, бутиленів, пентанів і ін. Крекінг – залишок використовується переважно як котельне паливо.

Каталітичний крекінг

Сьогодні це один з основних деструктивних методів виробництва автомобільних бензинів. Переваги каталітичного крекінгу полягають в тому, що:

1) у результаті загального прискорення процесу (у 500–4 000 разів швидше, ніж відповідний термічний) вдається дещо знизити температуру крекінгу (450–500 °С проти 470–540 °С при термічному) і проводити процес за низького тиску (1,5 × 10^5 Па проти 60 × 10^5 Па за термічного);

2) селективна дія каталізатора прискорює такі реакції, які спричиняють накопичення у крекінг-бензині ароматичних, ізопарафінових і ізоолефінових вуглеводнів, що володіють великими октановими числами.

Таким чином, процес каталітичного крекінгу проводять за 450–500 °С під тиском не вище 1,5 × 10^5 Па у паровій фазі. Як каталізатори застосовують природні, синтетичні і змішані алюмосилікати, у складі яких міститься в середньому 10–25 % Al_2O_3, 80–75 % SiO_2 і деяка кількість води. Каталізатори з підвищеним вмістом Al_2O_3 більш активні. Нещодавно стали застосовувати цеолітні каталізатори – алюмосилікати з порами малого і точно визначеного діаметра. Переваги цеолітвмістних каталізаторів у більшій активності і селективності. Застосування цеолітних каталізаторів дозволяє підвищити вихід бензину і покращити його антидетонаційні властивості, а також розширити сировинну базу каталітичного крекінгу.

Парафінові вуглеводні при каталітичному крекінгу, як і при термічному, розкладаються на олефін і парафін меншої молекулярної маси. Розпад відбувається в декількох місцях вуглецевого ланцюга, але не на самому його краї. Виходи метану, етану і етилену незначні. У газі накопичуються вуглеводні C_3–C_4.

Ненасичені вуглеводні розщеплюються по С–С зв’язку, ізомеризуються, полімеризуються, а також піддаються реакціям ароматизації. Вказані процеси обумовлюються, з одного боку, одержанням стабільних бензинів, дякуючи малому вмісту в них ненасичених вуглеводнів, а з другого – утворенню на поверхні каталізатора коксових відкладень.

Нафтенові вуглеводні в присутності алюмосилікатів піддаються дегідруванню і розщепленню зв’язку С–С як із розкриттям кілець, так і з відривом бокових ланцюгів. У результаті перетворень нафтенів утворюються ароматичні вуглеводні, які підвищують октанові числа бензинів.

Ароматичні вуглеводні з боковими ланцюгами крекуються з відривом кілець від бокових ланцюгів без розщеплення самих кілець. При цьому утворюються найпростіші ароматичні і ненасичені вуглеводні; конденсовані ароматичні вуглеводні схильні до процесів коксоутворення.

Реакції крекінгу вуглеводнів супроводжуються утворенням не тільки паро- і газоподібних вуглеводнів, але і твердих коксових відкладень на поверхні каталізатора, що протидіють доступу до нього молекул вуглеводнів і знижують його активність. Для відновлення активності каталізатор регенерують. Регенерація каталізатора полягає у випалюванні з його поверхні коксу при продувці повітрям за температури 550–600 °С, після чого каталізатор знову використовується для крекінгу. Таким чином, каталітичний крекінг практично включає чергування робочого процесу і процесу регенерації каталізатора.

Сировиною для каталітичного крекінгу слугує газойль.

Технологічні процеси каталітичного крекінгу відрізняються один від одного станом шару каталізатора. Зараз існує три види установок: з нерухомим, фільтрувальним шаром каталізатора, з завислим або киплячим шаром каталізатора, з рухомим каталізатором.

Регенерація каталізатора в контактних апаратах з фільтрувальним шаром каталізатора полягає в тому, що періодично зупиняється подача сировини і підводиться до них повітря для випалення коксу.

В установках з киплячим шаром і рухомим каталізатором процеси крекінгу і регенерації каталізатора розділені: крекінг проводиться в контактних апаратах, регенерація в спеціальних апаратах-регенераторах, конструкція яких принципово не відрізняється від конструкції контактних апаратів. Каталізатор безперервно циркулює між контактним апаратом і регенератором.

Сучасна установка для каталітичного крекінгу нафтопродуктів, яка зображена на рисунку 4.3, передбачає безперервну регенерацію каталізатора.

Сировина насосом (1) подається в трубчасту піч (2), де нагрівається і потім подається в реактор (3) разом із регенерованим каталізатором, що рухається з регенератора (7). Продукти каталітичного крекінгу подаються в ректифікаційну колону (4), а каталізатор під силою тяжіння потрапляє у відпарник (5), де водяною парою очищається від продуктів крекінгу і повітрям за допомогою насоса (6) подається в регенераційну колону (7). Кокс на каталізаторі згорає за температури 500–550 °С, а каталізатор повертається в реакцію разом із

продуктами, що надходять у реактор. Оскільки каталізатор подрібнюється, то дрібні частинки його виносяться топковими газами з регенератора, уловлюються електрофільтром (8) і частково повертаються в систему. Втрати каталізатора компенсуються введенням необхідної кількості свіжого каталізатора.

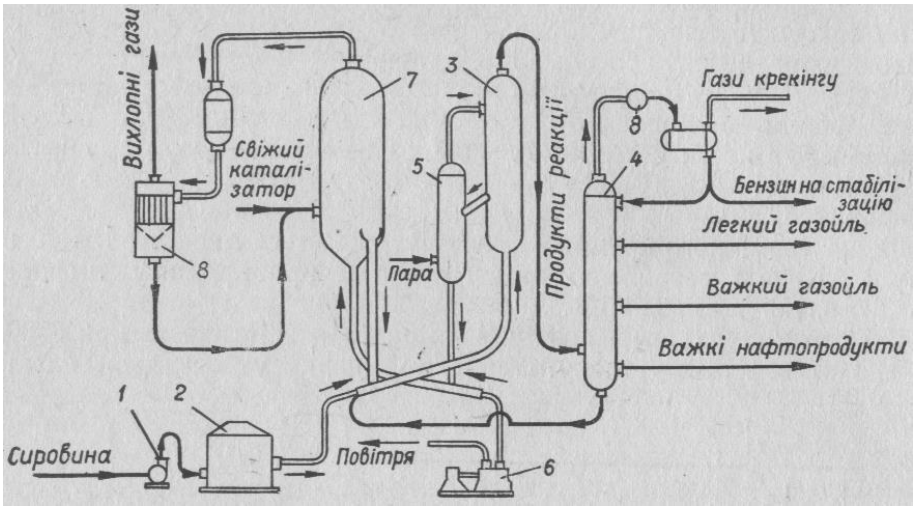
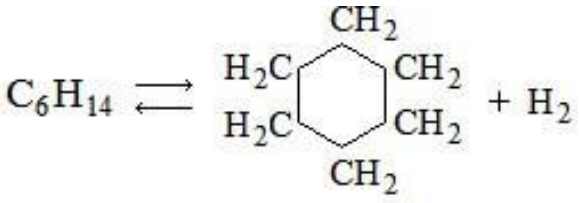
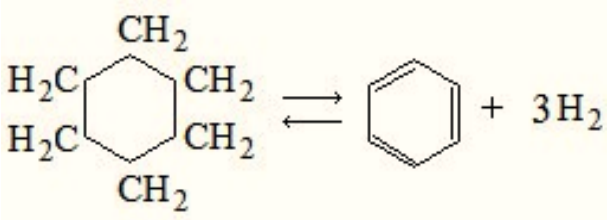


Рисунок 4.3 – Схема установки для каталітичного крекінгу нафтопродуктів:
1, 6 – насоси; 2 – трубчаста піч; 3 – реактор;
4 – ректифікаційна колона; 5 – відпарник; 7 – регенераційна колона;
8 – електрофільтр

Каталітичний риформінг і платформінг

Велике значення в нафтохімічній промисловості мають ароматичні вуглеводні, які є високооктановим паливом і цінною сировиною для хімічної промисловості. Кількість бензолу, який виробляється під час коксування вугілля та перегонки нафти, явно недостатня, тому його виробляють ще і синтетичним способом (риформінгом) з нафтенових або парафінових вуглеводнів. Існує два види риформінгу: платформінг – якщо каталізатором є платина (0,3–0,4 % на оксиді алюмінію) і гідроформінг – якщо каталізатором є оксид молібдену (10 % на оксиді алюмінію). Кращим видом є платформінг, тому що платиновий каталізатор працює довше і дає більший вихід ароматичних вуглеводнів. Крім ароматичних вуглеводнів утворюються також ізопарафіни. Процес ароматизації парафінових вуглеводнів здійснюється у дві стадії: циклізації і дегідрування.





Сумарну реакцію записують таким рівнянням

$$C_6H_{14} \leftrightarrow C_6H_6 + 4H_2.$$

Із гептану відповідно утворюється толуол

$$C_7H_{16} \leftrightarrow C_6H_5CH_3 + 4H_2.$$

Для ароматизації нафтенових вуглеводнів здійснюють лише процес дегідрування. Реакції ароматизації парафінових і нафтенових вуглеводнів ендотермічні, тому підвищення температури сприяє збільшенню виходу ароматичних вуглеводнів з одночасним збільшенням виходу коксу, який відкладається на каталізаторі. Зменшення коксоутворення досягається збільшенням тиску. Під час ароматизації парафінових вуглеводнів процес здійснюють за температури 500 °С і тиску (15–20) × 10^5 Па, а при ароматизації нафтенових вуглеводнів – за температури 550 °С і тиску (30–60) × 10^5 Па.

При всіх способах каталітичного риформінгу поряд з рідкими продуктами одержуються гази, які містять водень, метан, етан, пропан, бутан. Ці гази можна використовувати як сировину для органічного і неорганічного синтезів аміака, метанолу й інших сполук. Вихід газів каталітичного риформінгу складає 5–15 % від маси сировини.

Як сировину каталітичного риформінгу застосовують бензинові фракції з початком кипіння 60 °С і вище і кінцем кипіння не вище 180 °С. Бензини з початком кипіння нижче 60 °С не має змісту піддавати риформінгуванню,

оскільки тут не міститься ні цикланів, ні алканів, здатних перетворитися у ароматичні вуглеводні, а є тільки вуглеводні з числом атомів карбону менше 6, які перетворюються у вуглеводневий газ. Це баластні фракції, які підвищують навантаження установки, збільшуючи вихід газу, причому на газоутворення витрачається водень. Застосування фракційного складу сировини вище 180 °С призводить до більших відкладів коксу на каталізаторах.

Піроліз – це високотемпературний крекінг. Цей процес здійснюють за температури 670–720 °С і атмосферному тиску. У цьому випадку утворюється багато газів, у яких міститься близько 30 % олефінових (етилен, пропілен, бутилен) і ароматичних вуглеводнів (нафталін, бензол та його похідні), які після уловлювання використовують як сировину для хімічної промисловості. Ароматичні вуглеводні додають до авіаційного бензину.

Піролізу піддаються природні вуглеводневі гази, попутні гази нафтовидобутку і гази, які виділяються з нафти під час її стабілізації на промислах і нафтопереробних заводах, а також продукти переробки нафти, такі як ненасичені газові потоки установок термічної переробки нафти і каталітичного крекінгу, прямогонний бензин і бензин-рафінат з установок екстракції ароматичних вуглеводнів.

Очищення нафтопродуктів

Під час крекінгу та перегонки нафти утворюються погони, які мають темне забарвлення, неприємний запах, змінюються під час зберігання, утворюють нагар у циліндрах та призводять до корозії деталей машин. Пояснюється це тим, що в нафтопродуктах містяться сірчисті сполуки, карбонові кислоти, діолефіни, асфальтени та різні сполуки, які здатні утворювати полімери або коксуватися під час згорання палива. Тому всі нафтопродукти потрібно очищати, застосовуючи хімічні та фізико-хімічні методи. До хімічних методів очищення нафтопродуктів належать сірчанокислотний і лужний, а також метод гідроочищення. Сірчанокислотний метод.

Із названих вище продуктів, а також парафінів, олефінів та ароматичних вуглеводнів із сульфатною кислотою при кімнатній температурі реагують сірчисті сполуки (тіофен), діолефіни та олефіни. Ароматичні сполуки реагують з H_2SO_4 тільки за високої температури, а парафіни та нафтени зовсім не реагують. Олефіни утворюють алкілсульфати, розчинні у сульфатній кислоті

$$RCH = CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow RCH - OSO_2OH$$

$$I\ CH_3$$

Діолефіни й асфальтени під дією H_2SO_4 полімеризуються і випадають з очищених продуктів. У вигляді чорної маси (її називають «чорний контакт» або «кислий гудрон») її нейтралізують і використовують для деемульсації сирої нафти.

Щоб зменшити витрату сульфатної кислоти і запобігти видаленню з нафтопродуктів олефінів, H_2SO_4 додають невеликими порціями при ретельному перемішуванні. Щоб очистити нафтопродукти від залишків сульфатної кислоти, їх промивають водою, розчином соди або лугу.

Сірководень і меркаптани, якщо вони попередньо не були видалені залуговуванням, реагують з сульфатною кислотою

$$H_2S + H_2SO_4 \rightarrow S + SO_2 + 2H_2O$$

$$2RSH + H_2SO_4 \rightarrow \rightarrow RS - SR + SO_2 + 2H_2O$$

Сірка і дисульфіди залишаються в продукті, що очищується.

Лужний метод

Нафтопродукти з високим вмістом сірчистих сполук (меркаптанів, нафтенових кислот та фенолів) краще очищати лужним методом. Ці сполуки добре реагують з лугом і переходять у водну фазу:

$$H_2S + 2NaOH = Na_2S + 2H_2O\ RSH + NaOH = RSNa + H_2O\ ROH + NaOH = RONa + H_2O\ RCOOH + NaOH = RCOONa + H_2O,$$

де R – радикал органічної сполуки.

Для більш повного вилучення меркаптанів у систему вводять метанол, що сприяє переходу їх у водно-метанольну фазу.

Метод гідроочищення

Цей метод набуває дедалі широкого застосування, оскільки він не призводить до видалення з нафтопродуктів цінних компонентів, нафтопродукти гідруються за температури 260–430 °С і тиску в системі (10–100) × 10^5 Па за наявності відповідних каталізаторів, наприклад алюмомолібдату. При цьому насамперед гідруються меркаптани, аміни та кисневі сполуки:

$$R – SH + H_2 \leftrightarrow R – H + H_2S$$
$$R – NH_2 + H_2 \leftrightarrow R – H + NH_3$$
$$R – OH + H_2 \leftrightarrow R – H + H_2O$$

Сірководень і аміак уловлюють і переробляють на відповідні продукти, одночасно при цьому гідруються нові сполуки і частково олефіни. На очищення 1 $м^3$ нафтопродуктів витрачається 9–18 $м^3$ водню. Тому метод гідроочищення комбінують з методом ароматизації вуглеводнів, за якого виділяється велика кількість водню. Метод гідроочищення застосовують для рідких нафтопродуктів і масел із високим вмістом сірки. Тому очищені нафтопродукти під час згорання не руйнують апаратури і не забруднюють навколишнє середовище шкідливими газами.

Фізико-хімічні методи очищення

Вони ґрунтуються на адсорбції алюмосилікатами з домішкою каталізаторів окислених сірчистих і інших речовин, що містяться в нафтопродуктах. Вони поділяються на парофазні і рідкофазні, причому перші застосовуються для очищення бензинів, лігроїну, гасу та газойлю, а другі – для очищення масел.

Каталізаторами є суміш сульфідів нікелю та вольфраму або алюмо-кобальту-молібдену. На поверхні каталізатора сірчисті сполуки окислюються, діолефіни і частково олефіни полімеризуються, а смоли адсорбуються. Процес очищення парофазним методом здійснюється за температури 230–370 °С і тиску (50–55) × 10^5 Па, а рідкофазним – за температури 390–420 °С і тиску (40–50) × 10^5 Па. Якщо масла очищають методом вибіркової екстракції, то застосовують різні розчинники.

Наприклад, за допомогою рідкого діоксиду сірки з масел можна вилучити сірчисті сполуки, олефіни та ароматичні вуглеводні. Багато шкідливих домішок з масел видаляють фурфуролом.

ТЕМА 5 ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД НАФТИ І ГАЗУ

Елементний склад нафти та природних газів достатньо простий. У будові беруть участь переважно біогенні елементи – основні у структурі будь-якої речовини органічного походження. Нафта за своїм елементним складом близька до інших горючих копалин, органічне походження яких не викликає сумнівів.

Цифрові дані позначено тільки для хімічних елементів С і Н – це основа (композиції, які будуть складатися з цих елементів, називатимуться вуглеводнями), хоча фактично майже всі елементи таблиці Д. І. Менделєєва наявні особливо у нафті. З наведеного матеріалу (табл. 3) видно, що вміст вуглецю в горючих корисних копалинах майже однаковий, тим часом як вміст водню, здатного сполучатися з вуглецем, значно відрізняється. Елементний склад нафт характеризується великою часткою водню – від 12 % до 14 %. Ця особливість і зумовлює рідкий стан нафти, газоконденсатів.

Таблиця 5.1 – Карбоно-водневий склад горючих копалин

Горючі корисні копалини	Вміст, % мас.	
	C	H
1	2	3
Вугілля: – антрацит; – коксове; – буре	 95 90 85	 2,5 4,8 5,0
Сланці	82	6,0
Нафта	82–87	12–14
Газ природний	75	25

Вміст елементів, що входять до складу нафти з різних родовищ, достатньо сталий і змінюється лише у вузьких межах: 84–87 %, 12–14 % H і залишок – O, N, S. Вміст азоту в нафтах коливається від 0,001 % до 0,3 %, а кисню від 0,1 % до 1 %. Вміст сірки у багатьох нафтах може бути невеликим (0,1–1 %). Проте нині у видобутку зростає частка нафти з 1–3 % S і навіть > 3 %.

Вміст сірки у нафті є настільки важливою властивістю, що цей показник використовується для поділу нафт на класи:

1. (I клас) – малосірчиста нафта (містить < 0,6 % S);
2. (II клас) – сірчиста нафта (0,61–1,8 % S);
3. (III клас) – нафта високосірчиста (1,8–3,5 % S);
4. (III клас) – нафта особливо високосірчиста >3,5 % S.

У нафті, крім п’яти основних хімічних елементів, у дуже малих кількостях є й інші елементи, здебільшого метали: ванадій, хром, нікель, залізо, кобальт, магній, титан, натрій, кальцій, германій, а також фосфор і кремній (табл. 2.2). Під час визначення елементного складу нафти ці елементи концентруються у залишку, що має назву «золи».

Таблиця 5.2 – Вміст металів у нафті

Елемент	Межі значень, мг/кг		Елемент	Межі значень, мг/кг	
	min	***max***		***min***	***max***
1	2	3	4	5	6
Ванадій (V)	0,01	1200	Магній (Mg)	0,00 1	10
Нікель (Ni)	0,01	150	Алюміній (Al)	0,01	8
Ферум (Fe)	0,4	60	Титан (Ti)	0,000 1	5
Натрій (Na)	0,1	38	Цинк (Zn)	0,00 1	4
Ртуть (Hg)	0,01	29	Хром (Cr)	0,000 1	3
Кобальт (Co)	0,000 1	13	Олово (Sn)	–	2
Мідь (Cu)	0,01	12	Плюмбум (Pb)	–	2
Кальцій (Ca)	0,001	10			

ТЕМА 6 ГРУПОВИЙ СКЛАД НАФТИ

Відносно невеликий список елементів з таблиці Д. І. Менделєєва (принаймні не всі) наявні у складі нафти, але навіть 5 основних елементів дають таку різноманітність композицій, роблять нафту такою складною багатокомпонентною системою, що виникла потреба запровадити певну класифікацію: розділили всі сполуки вуглецю і водню, тобто вуглеводні на класи та окремо розглянули сірко-, кисне- та азотовмісні сполуки, гетеросполуки (гетеросторонній, сторонній стосовно до С та Н).

Сукупний хімічний склад нафти залежить від багатьох чинників:

1. Елементного складу вихідного матеріалу.

2. Віку нафти (визначається за віком осадових порід, з якої добуто нафту). Загальна тривалість осаду накопичення ~520 млн років:

- кайнозою до 67 млн років;
- мезозою до 230 млн років;
- палеозою 570 млн років.

3. Властивостей речовин, з якими контактує нафта (підземні води, гази, осадова чи гірська порода).

4. Тиску та температури в пласті. Температура зростає на 1° на 30 м (геотермічний градієнт – це величина не стала і залежить від кліматичного району, складу порід, наявності висхідних гарячих вод). Для нафтових родовищ градієнт коливається в межах 10–30 м.

5. Можлива наявність також інших факторів, що так чи інакше впливають на хімічний склад нафт.

Знання групового складу нафти дає змогу зробити висновок про походження нафти і, що дуже важливо, для пропозиції щодо варіанта її високоефективної переробки.

Традиційно перелік сполук групового складу нафти наводиться у такому порядку:

I. Вуглеводні:

1. Алкани (парафінові вуглеводні).

2. Циклоалкани (нафтенові вуглеводні).

3. Арени (ароматичні вуглеводні).

II. Гетероатомні сполуки:

1. Сполуки, що містять сірку.

2. Сполуки, що містять азот.

3. Сполуки, що містять кисень.

III. Смолисто-асфальтенові речовини (САР):

1. Смоли.

2. Асфальтени.

3. Карбени.

4. Карбоїди.

ТЕМА 7 ФРАКЦІЙНИЙ СКЛАД НАФТИ

Через складність складу поділити нафту на індивідуальні вуглеводні не вдається, та й немає потреби. Зазвичай поділяють те що, що надалі можна використовувати за призначенням. Розділяти нафту, до складу якої входить дуже велика кількість індивідуальних вуглеводнів, навчилися і велика заслуга в цьому належить російському інженеру В. Г. Шухову. Розділення проводять, одержуючи не індивідуальні вуглеводні, а групи або фракції (дистиляти), що складаються з індивідуальних вуглеводнів зі схожими властивостями та однаковим призначенням або застосуванням.

Термін «дистиляція» означає «розділення по краплях» або «стікання по краплях». Найпростіший приклад використання цієї технології людиною – це отримання дистильованої (очищеної, прісної) води із забрудненої чи морської. Цей процес належить до фізичних методів поділу, заснований на випаровуванні рідини та конденсації парів, збагачених легколетким компонентом, який може проходити безперервно та періодично. Під час дистиляції відбувається постійна зміна складу рідкої та парової фаз та температури відбору. Цим методом можна розділити рідини, якщо їхні температури кипіння відрізняються не менше ніж на 50 ºС. Під час перегонки нафтові фракції відокремлюються за температури кипіння, що постійно зростає, оскільки до складу входить багато вуглеводнів, кожен з яких має свою температуру кипіння, першим закипає вуглеводень з меншою кількістю вуглецевих атомів, відповідно з низькою температурою кипіння, наступний – з вищою, і так далі, тобто кожна нафтова фракція википає не за якогось одного значення температури, а в температурному діапазоні від температури початку кипіння (п. к.) і до кінця кипіння (к. к).

На промислових установках за атмосферного тиску зазвичай виділяють фракції:

– п. к. – 180 ºС – бензинову;

– 180–240 ºС – гасову;

– 240–350 ºС – газойлеву;

– більше 350 ºС – мазут.

Технологія переробки нафти за атмосферного тиску – технологія АТ, що дає змогу отримати нафтопродукти. Асортимент їх невеликий, класифікаційна ознака нафтопродуктів – колір.

Фракції, що відбираються до 350 ºС, називаються світлими. З них одержують різні види моторного палива. Температурні межі відбору фракцій можуть відрізнятися від зазначених залежно від якості та асортименту отримуваних палив.

Наступний етап розвитку нафтопереробної промисловості – це розширення асортименту одержуваних нафтопродуктів та спроба розділити на фракції мазут. Залишок вище 350 ºС – мазут розганяється у вакуумі, технологія називається «атмосферно-вакуумна» (далі – АВТ).

Спочатку за атмосферного тиску виділяються світлі фракції, потім з температурою 350 ºС створюють вакуум, за якого відбирають оливні фракції:

– 350–420 ºС – легка оливна фракція (трансформаторний дистилят);

– 420–490 ºС – середня оливна фракція (машинний дистилят);

– 450–500 ºС – важка оливна фракція (циліндровий дистилят).

Вище 500 ºС (іноді 550 ºС) залишається найважчий залишок перегонки – бітум, гудрон.

Нафти різних родовищ значно відрізняються за фракційним складом і, отже, за потенційним вмістом дистилятів: моторних палив та нафтових олив. Більшість нафт містить не більше 30 % бензинових фракцій і 40–65 % гасово-газойлевих фракцій. Відомі родовища легких нафт із високим вмістом світлих фракцій. Зокрема, самотлорська нафта містить 58 % світлих, а газоконденсати більшості родовищ майже повністю (на 85–90 %) складаються зі світлих. Трапляються і дуже важкі нафти, які складаються переважно з висококиплячих фракцій.

ТЕМА 8 ВУГЛЕВОДНІ У СКЛАДІ НАФТИ І ГАЗУ

Алкани (парафінові вуглеводні)

Формула гомологічного ряду $C_nH_{2n+2.}$ Починається цей клас з метану (CH_4), який міститься у нафтах у розчиненому стані і закінчується твердими парафінами з числом вуглецевих атомів 16 і вище. Загальний вміст алканів у нафтах становить 25–35 % мас., у деяких нафтах досягає 40–50 %; за їхньою кількістю нафти поділяють на:

– високо парафінисті (60 % і більше);

– парафінисті (25–50 %);

– малопарафінисті (до 1–2 %).

Алкани нерівномірно розподілені по фракціях, з підвищенням молекулярної маси фракцій нафти вміст у них алканів зменшується.

Попутні нафтові та природні гази практично повністю, а прямогінні бензини – найчастіше на 60–70 % складаються з алканів.

У масляних фракціях їх вміст знижується до 5–20 % мас.

За будовою вуглецевого скелету алкани поділяють на алкани з прямим ланцюгом (нормальні) та розгалуженим (ізоалкани). Слабо розгалужені алкани з 1, 2-метильними радикалами в головному ланцюзі трапляються в багатьох нафтах.

У нафті наявні й сильно розгалуджені алкани, метильні групи яких регулярно розподілені в основному ланцюзі (ізопренани, які входять до складу хлорофілу), їх у нафті може бути до 5 %.

Для того щоб назви розумілись однаково незалежно від того, у якій країні розглядався склад, було запроваджено міжнародну систему – номенклатуру ІЮПАК. У таблиці 8.1 наведено молекулярні формули алканів і навіть позначене в останній формулі значення числа вуглецевих атомів n = 100 не означає, що в складі нафти тільки сто парафінових вуглеводнів. Фактично їхня наявність у нафті значно більша. Пояснив різноманіття вуглеводнів А. М. Бутлеров у теорії будови хімічних речовин, запровадивши термін «ізомери».

Ізомери – це вуглеводні з однаковою молекулярною формулою, але різною будовою, тобто за однією молекулярною формулою з урахуванням ізомерів фактично може бути велика кількість вуглеводнів. У таблиці 8.2 наведено молекулярні формули ізомерів алканів складу C_6H_{14}.

Таблиця 8.1 – Формули і назви нормальних алканів

CH_4	метан	$C_{11}H_{24}$	ундекан	$C_{30}H_{62}$	триаконтан
C_2H_6	етан	$C_{12}H_{26}$	додекан	$C_{40}H_{82}$	тетраконтан
C_3H_8	пропан	$C_{13}H_{28}$	тридекан	$C_{50}H_{102}$	пентаконтан
C_4H_{10}	бутан	$C_{14}H_{30}$	тетрадекан	$C_{60}H_{122}$	гексаконтан
C_5H_{12}	пентан	$C_{15}H_{32}$	пентадекан	$C_{70}H_{142}$	гептаконтан
C_6H_{14}	гексан	$C_{16}H_{34}$	гексадекан	$C_{80}H_{162}$	октаконтан
C_7H_{16}	гептан	$C_{17}H_{36}$	гептадекан	$C_{90}H_{182}$	нонаконтан
C_8H_{18}	октан	$C_{18}H_{38}$	октадекан	$C_{100}H_{202}$	гектан
C_9H_{20}	нонан	$C_{19}H_{40}$	нанодекан		
$C_{10}H_{22}$	декан	$C_{20}H_{42}$	ейкозан		

Таблиця 8.2 – Формули и назви ізомерів складу C_6H_{14}

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	гексан
$CH_3-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	2-метилпентан
$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_2-CH_3$	3-метилпентан
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-CH_3$	2, 3-диметилбутан
$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{\vert}{\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{\vert}{C}}}}-CH_3$	2, 2-диметилпропан

Кількість ізомерів парафінових вуглеводнів:

C_4H_{10} – 2

C_5H_{12} – 3

C_6H_{14} – 5

C_7H_{16} – 9

C_8H_{18} – 18

C_9H_{20} – 35

$C_{12}H_{26}$ – 355

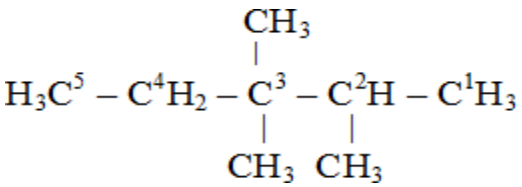
$C_{18}H_{38}$ – 60523

Правила ІЮПАК щодо назви вуглеводнів:

а) вибираємо найдовший ланцюг або цикл, даємо йому назву;

б) нумеруємо ланцюг, починаючи з того боку, до якого ближче радикали (сума цифр, які показують положення радикалів, має бути мінімальною);

в) даємо назву радикалам таблиці 8.3, що не увійшли до основного ланцюга (циклу), цифрою показуючи положення кожного в ланцюгу (циклі). Суму однакових радикалів позначаємо відповідно: 2 – ді, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента і т. д., радикали перераховуємо в порядку збільшення складності.



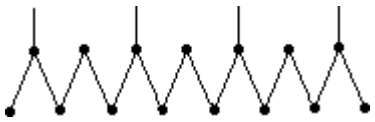
2, 3, 3-триметилпентан

Із фракції 180–350 ºС було виділено групу ізопреноїдних вуглеводнів, які є **біомаркерами.**

Таблиця 8.3 – Назва основних радикалів

Формула вуглеводню	Структурна формула радикала (R)	Назва радикала
1	2	3
CH_4	CH_3 –	метил
CH_3–CH_3	CH_3–CH_2 –	етил
CH_3–CH_2– CH_3	CH_3–CH_2– CH_2 –	пропил
	CH_3-CH- CH_3 |	ізопропил
CH_3–CH_2– CH_2– CH_3	CH_3–CH_2– CH_2– CH_2 –	бутил
	CH_3-CH_2- CH- CH_3 |	вторинний бутил (вторбутил)
CH_3–CH– CH_3 | CH_3	CH_3-CH- CH_2 - | CH_3	ізобутил

Для цих вуглеводнів характерна наявність метильних замісників у положеннях 2, 6, 10, 14, тобто через три вуглецевих атоми; молекули ізопреноїдів складаються зі сполучених між собою вуглеводневих фрагментів, які мають таку само будову вуглецевого скелету, як і молекула ізопрену:

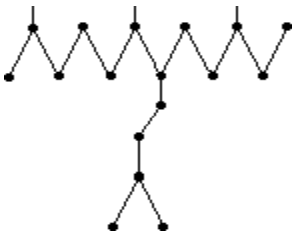


2, 6, 10, 14-тетраметил пентадекан (прістан)

2, 6, 10, 14-тетраметил гексадекан (фітан)

У нафті було виявлено понад двадцять вуглеводнів цього типу з числом вуглецевих атомів від C_9 до C_{25}. Існує припущення, що джерелом ізопреноїдних вуглеводнів є ненасичений спирт фітол. Фітол входить до складу хлорофілу рослин.

У нафтах було знайдено також так звані Т-подібні ізопренани:



2, 6, 10-триметил-7 – (3-метилбутил) – додекан.

Для ізопренанів характерна оптична активність, оскільки в їхніх молекулах є асиметричні атоми вуглецю (у молекулі прістану – шостий та десятий атоми вуглецю основного ланцюга). Кілька перших у ряду алканів: метан, етан, пропан, бутан, ізобутан – гази, C_5 –C_{15} – рідини, C_{16+} – тверді вуглеводні. Фізичні властивості нормальних алканів наведені в таблиці 8.4.

Таблиця 8.4 – Фізичні властивості нормальних алканів

Вуглеводень	$t_{пл}$, ºС	$t_{кіп}$, ºС	d^{20}, кг/м^3	n^{20}_D
1	2	3	4	5
Метан	–182,6	–161,6	0,424	
Етан	–183,6	–88,6	0,546	
Пропан	–187,7	–42,3	0,585	1,2898
Бутан	–133,3	–0,5	0,579	1,3543
Пентан	–129,7	36,08	626,2	1,3577

Продовження таблиці 8.4

1	2	3	4	5
Гексан	–95,3	68,7	660,7	1,3750
Гептан	–90,6	98,4	683,7	1,3876
Октан	–56,8	125,6	702,8	1,3976
Нонан	–53,7	150,7	717,9	1,4056
Декан	–26,7	174,0	730,1	1,4120
Ундекан	–25,6	195,8	740,4	1,4190
Додекан	–9,65	216,2	748,9	1,4218

Зі збільшенням атомів вуглецю в молекулі нормальних алканів підвищуються чисельні значення фізичних констант: температури кипіння і плавлення, густина і показник заломлення.

Показники заломлення і густини у алканів нижчі, ніж у циклічних вуглеводнів (нафтенів і аренів) з тим само числом атомів вуглецю в молекулі.

Газоподібні парафінові вуглеводні входять до складу природних вуглеводневих газів, які залежно від умов їхнього розташування в природі поділяються на:

1) гази газоконденсатних родовищ;

2) супутні гази;

3) природний газ.

Природні гази добувають із суто газових родовищ. Вони складаються здебільшого з метану (93–99 %) з невеликою домішкою його гомологів, невуглеводних компонентів: сірководню, діоксид вуглецю, азоту і рідкісних газів (гелій He, аргон Ar тощо).

Природні гази належать до групи сухих газів. Сухими називаються гази, які містять менше 100–150 $^{г}/_{м^3}$ вуглеводнів C_3 і вище. Приблизний склад природного газу (для кількох родовищ) наведений у таблиці 8.5.

Таблиця 8.5 – Приблизний склад природного газу (для кількох родовищ)

Гази	Вміст, % об.
CH_4	94,7–98,3
C_2H_6	0,2–1,8
C_3H_8	0,1–0,6
C_4H_{10}	0–0,4
C_{5+}	0–0,5
H_2S	до 3,0 (інколи вище)
CO_2	0,1–7,0 (інколи вище)
N_2	1,4–4,0
Інертні гази (гелій, аргон)	0,02–3,0

Попутні гази в природі містяться в нафті в розчиненому стані і виділяються під час її видобутку внаслідок зниження тиску, складаються з метану у значних концентраціях і з його газоподібних гомологів C_2–C_4 і вище. Попутні гази дістали назву – «жирні» гази, вони є основою для виробництва газового бензину. Приблизний склад супутнього газу (для кількох родовищ) наведений у таблиці 8.6.

Таблиця 8.6 – Приблизний склад супутнього газу (для кількох родовищ)

Гази	Вміст, % об.
CH_4	40,0–85,0
C_2H_6	4,0–21,0
C_3H_8	3,0–20,5
C_4H_{10}	1,0–8,8
C_{5+}	2,0–5,0
H_2S	0–2,8
CO_2	0,1–4,0 (інколи вище)
N_2	0,1–14,0

Як видно з таблиці 8.6, склад супутнього газу змінюється в широких межах. Ця пов’язано з умовами розташування нафти в пласті. Що вище температура родовища, то більше в газі важких вуглеводнів; на початку видобутку, коли тиск у пласті великий, газ містить більше метану, з падінням тиску в газі підвищується вміст важких компонентів.

Газоконденсати утворюються в природі внаслідок зворотної (ретроградної) розчинності вуглеводнів нафти в стиснутому газі. За великих тисків зникає відмінність між рідкою і газовою фазою. Коли тиск падає під час виходу газоконденсату на поверхню в процесі видобутку, цей розчин розділяється на рідину (газоконденсат) та газ. Гази газоконденсатних родовищ належать до жирних, хоча містять менше важких вуглеводнів, ніж супутні гази (табл. 8.7, 8.8.).

Таблиця 8.7 – Приблизний склад газів газоконденсатних родовищ (для кількох родовищ)

Гази	Вміст, % об.
1	2
CH_4	88,0–98,0
C_2H_6	0,35–4,0
C_3H_8	0,6–2,9
C_4H_{10}	0,3–1,7
C_{5+}	0,4–1,9
CO_2	0–4,7
N_2 + рідкісні гази	0,5–1,4

Таблиця 8.8 – Склад газу Астраханського газоконденсатного родовища

Гази	Вміст, % об.
1	2
CH_4	47,5–54,15
C_2H_6	1,92–5,54

Продовження таблиці 8.8

1	2
C_3H_8	0,93–1,68
C_4H_{10}	0,44–0,93
C_{5+}	0,35–1,57
CO_2	17,9–21,55
N_2	1,98
H_2S	20,7–22,5

Із газів газоконденсатних родовищ так само, як із супутніх газів, отримують газовий бензин. Склад і густина газів основних газових родовищ наведено у таблиці 8.9.

Таблиця 8.9 – Склад і густина газів основних газових родовищ

Родовище	Склад, %								
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}+ Вищі	N_2	CO2	H_2	d^{20}, кг/м3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Уренгойське (верхня крейда)	98,4	0,1	_	_	_	1,2	0,3	_	0,728
Ямбурзьке	98,6	0,1	–	–	–	1,2	0,1	–	0,725
Заполярне	99,3	0,1	–	–	–	0,4	0,2	–	0,722
Ведмеже	97,3	1,0	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	–	0,735
Оренбурзьке	83,77	4,6	1,64	0,81	1,88	4,94	0,87	1,49	0,880
Шебелинське	92,07	3,26	0,59	0,18	0,6	1,3	2,0	–	0,796
Завардинське	89,54	3,8	0,94	0,42	0,38	1,87	–	3,05	0,806
Астраханське	90,48	2,07	0,99	1,75	0,61	3,45	0,65	–	0,823

Рідкі алкани (C_5–C_{15}) входять до складу бензинових, гасових, дизельних фракцій, розподіляючись згідно з температурами кипіння. Температури кипіння нормальних алканів наведена в таблиці 8.10.

Таблиця 8.10 – Температури кипіння нормальних алканів

Формула нормального алкану	$t_{кіп}$ °C	Формула нормального алкану	$t_{кіп}$ °C
1	2	3	4
$C_{10}H_{22}$	174	$C_{20}H_{42}$	343
$C_{11}H_{24}$	196	$C_{21}H_{44}$	355
$C_{12}H_{26}$	216	$C_{22}H_{46}$	367
$C_{15}H_{32}$	268	$C_{25}H_{52}$	400
$C_{16}H_{34}$	280	$C_{29}H_{60}$	418
$C_{17}H_{36}$	303	$C_{30}H_{62}$	446

Розподіл парафінових вуглеводнів за фракціями нафти наведено в таблиці 8.11.

Таблиця 8.11 – Розподіл парафінових вуглеводнів за фракціями нафти

Фракція, °C	Грозненська нафтено-парафінова нафта, % на фракцію	Грозненська парафініста нафта, % на фракцію
1	2	3
60–95	56	62
95–122	43	57
122–150	42	61
150–200	24	57
200–250	11	46

Продовження таблиці 8.11

1	2	3
250–300	8	29
300–350	0	32
350–400	0	24
400–450	0	18
450–500	0	17
500–550	0	15

Основний показник, який характеризує процес згорання ***бензину*** в двигуні, – октанове число (детонаційна стійкість). Високі октанові числа мають розгалужені парафінові вуглеводні, низькі – нормальної будови. Варто зазначити, що великі октанові числа мають газоподібні парафінові вуглеводні (C_1–C_4) і розгалужені алкани з положенням метильних груп 2,2. Октанові числа алканів наведені у таблиці 8.12.

Таблиця 8.12 – Октанові числа алканів

Вуглеводні	Октанове число за дослідним методом (ОЧДМ)	Октанове число за моторним методом (ОЧММ)
1	2	3
метан	107,5	110,0
етан	107,1	104,0
пропан	105,7	100,0
пентан	61,7	61,0
2-метилбутан	92,3	89,0
гексан	24,8	25,0

Продовження таблиці 8.12

1	2	3
гептан	**0**	**0**
2,2,3-триметилбутан	105,7	101,0
2,2-диметилгексан	72,5	77,4
2,2,3-триметилпентан	104,5	102,0
2,2,4-триметилпентан	**100,0**	**100,0**
2,2,3,3-тетраметилбутан	106,9	103,0

Процес згорання ***дизельних палив*** (далі – ДП) характеризується цетановим числом. Алкани нормальної будови мають найвищі цетанові числа, оскільки вони достатньо швидко окислюються до пероксидів, які легко розпадаються. Розгалуження ланцюга знижує цетанове число. Збільшення числа вуглеводневих атомів у нормальному ланцюгу спричиняє збільшення цетанового числа (табл. 8.13).

Таблиця 8.13 – Цетанові числа алканів

Вуглеводень	Цетанове число
1	2
Додекан	72,0
3-етилдекан	46,5
4,5-диетилоктан	20,2
2,2,4,6,6-пентаметилгептан	8,8
2,5-диметилундекан	58,0
5-бутилнонан	53,5
4-пропілдекан	39,5
2,7-диметил–4,5-диетилоктан	39,5

Продовження таблиці 8.13

1	2
Гексадекан (цетан)	**100,0**
7,8-диметилтетрадекан	40,5
7-бутилтридекан	70,0
Октадекан	**102,6**
7,8-диетилтетрадекан	67,5
9-метилгептадекан	66,0
8-пропілпентадекан	48,2
5,6-дибутилдекан	29,8
9,10-диметилоктадекан	59,5
8-гексилпентадекан	83,0
2,9-диметил–5,6-диізоамілдекан	48,2
9-гептилгептадекан	87,5
9,10-дипропілоктадекан	47,3

Оскільки нормальні алкани, які входять до складу дизельних палив, мають високу температуру плавлення і підвищують температуру помутніння ДП, а також погіршують їхню фільтрованість, то в складі дизельних палив бажані слаборозгалужені алкани.

Тверді алкани з числом вуглецїв C_{16}–C_{35} й молекулярною масою 250–500 – нафтові парафіни. Парафіни утворюють великі пластинки, і мають білий колір. Густина парафіну в твердому стані лежить у межах 0,865–0,940, у розплавленому і розчиненому – 0,777–0,790, тому парафінисті нафти мають низькі густини. З хімічного погляду парафіни інертні.

Більш високоплавкі алкани C_{36}–C_{55} – церезини, відрізняються від парафінів дрібнокристалічною структурою, вищою молекулярною масою (500–700) і температурою плавлення (65–88 °С замість 45–54 °С у парафінів). Церезини становлять суміш нормальних алканів з алканами ізобудови. За технологічною класифікацією, нафти з умістом парафіну до 1,5 % відносять до

малопарафінистих, 1,51–6,00 % – до парафінистих, понад 6 % – до високопарафінистих. Вміст парафіну в нафтах наведений у таблиці 8.14.

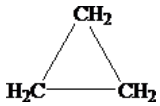
Таблиця 8.14 – Вміст парафіну в нафтах

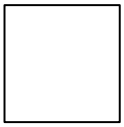
Родовище, нафта	d^{20} кг/м^3	Вміст парафіну, %
1	2	3
Охотинська (Сахалін)	0,929	0,03
Доссорська	0,860	0,31
Грозненська безпарафініста	0,862	0,5
Сураханська масляна	0,879	0,9
Оха (Сахалін)	0,867	1,1
Ішимбай	0,867	1,4
Рамани, парафініста	0,860	1,5
Ухта	0,866	2,1
Грозненська слабопарафініста	0,835	2,3
Туймазинська	0,852	3,3
Сураханська відбірна	0,853	4,0
Грозненська парафініста	0,843	9,0
Озек-Суатська	0,822	20,0

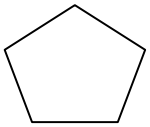
Співвідношення парафінів і церезинів у нафті залежить від її типу: церезинів більше в нафтенових нафтах, парафінів – у парафінистих (загальна закономірність).

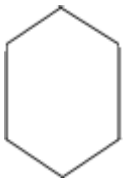
ТЕМА 9 НАФТЕНИ (ЦИКЛОАЛКАНИ)

Клас дуже сприятливий для складу нафти. У средньому в нафті їхній вміст від 25 % до 80 % мас. Найпростішими представниками є ***моноциклічні*** вуглеводні, які містять насичений цикл і загальна формула яких C_nH_{2n}.





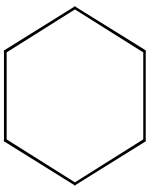


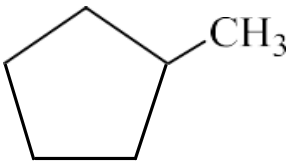


циклопропан циклобутан циклопентан циклогексан

У нафтах присутні похідні п’яти- і шестичленних циклів: циклопентана и циклогексана, як найбільш стійких. У деяких нафтах був знайдений метилциклогептан. Структурна ізомерія циклоалканів можлива за декількома ознаками: розміром циклу, будовою і числу радикалів у циклі, взаємному їхньому розташуванню:

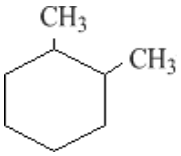
а) за розміром циклу;



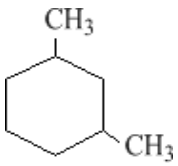


циклогексан метилциклопентан

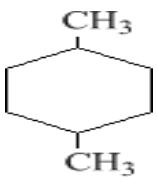
б) взаємним розташуванням радикалів;



1,2-диметилциклогексан

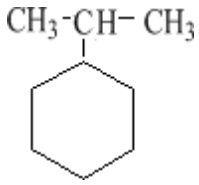


1,3-диметилциклогексан

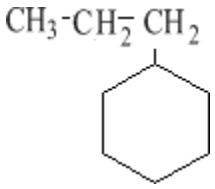


1,4-диметилциклогексан

в) будовою радикалів;



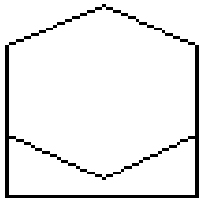
ізопропілциклогексан



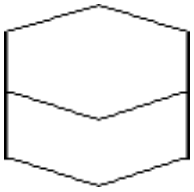
пропілциклогексан

Біциклічні нафтени можуть мати різні типи будови молекул:

а) містковий тип;

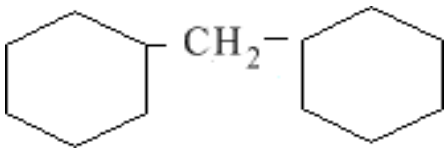


біцикло (3,2,1) октан



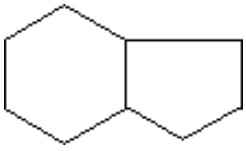
біцикло (3,3,1) нонан

б) ізольований тип;

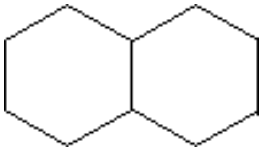


дициклогексилметан

в) спряжений тип;

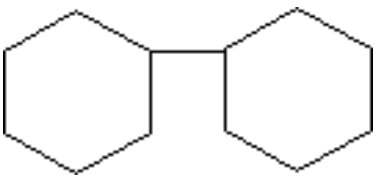


біцикло (4,3,0) нонан



біцикло (4,4,0) декан
тривіальна назва – декалін

г) зчленований тип.



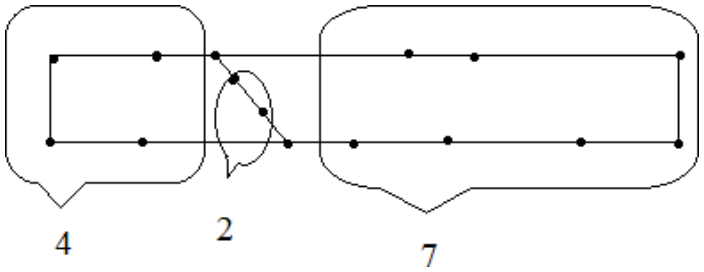
діциклогексил

Назва біцикличних нафтенових вуглеводнів місткового і пов’язного типів будови даємо за таким правилом:

1. Приставка «бі» за числом циклів – 2.

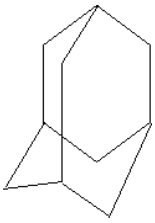
2. У дужках: перше число – кількість власних атомів вуглецю в великому циклі (у прикладі 7); друге число – кількість власних атомов вуглецю в меньшому циклі (у прикладі – 4); третє число – кількість атомів вуглецю в містку (у прикладі – 2).

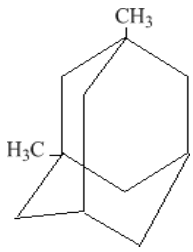
3. За дужкою пишеться назва нормального алкану, що складається з такого ж числа атомів вуглецю, що і сумарно в цій молекулі (у прикладі – 15 атомів вуглецю).

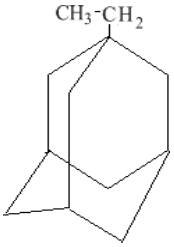


Біцикло (7, 4, 2) пентадекан

Трициклічні нафтени:







адамантан 1,3-диметиладамантан 1-етиладамантан

Адамантан має поліедричну будову, його молекула складається з трьох конденсованих циклогексанових кілець, які мають форму крісла. Положення атомів вуглецю молекули адамантана в просторі аналогічно кристалічній решітці алмазу. У фракції 200–225 °С нафти родовища Балахани (Азербайджан) індефіковано більше двадцяти алкіладамантанів складу C_{11}–C_{14}. За фізичними властивостями циклоалкани знаходяться між алканами і аренами. Нафтени

мають більш високі температури кипіння, плавлення і показники заломлення, ніж алкани з таким саме числом атомів вуглецю (табл. 9.1, 9.2).

Таблиця 9.1 – Фізичні властивості алканів і нафтенів

Вуглеводень	t пл,	t кип,	d20	n^{20}_D
пентан	–129,7	36,08	0,6264	1,3577
циклопентан	–94,40	49,3	0,7454	1,4064
гексан	–94,0	68,8	0,6594	1,3750
циклогексан	6,5	80,8	0,7781	1,4264

Таблиця 9.2 – Фізичні властивості нафтенів

Вуглеводень	t пл, ^{0}C	t кип, ^{0}C	d20	n^{20}_D
Циклогексан (С6)	6,5	80,8	0,7781	1,4264
Метилциклопентан (С6)	–142,7	71,9	0,7488	1,4099
Метилциклогептан (С7)	–126,3	100,8	0,7692	1,4230
Циклогептан (С7)	–12	118,5		

Циклоалкани з алкільними замінниками, мають набагато нижчі температури плавлення, ніж циклічні вуглеводні незаміщені. По фракціях нафтени розподілені доволі рівномірно; інколи з підвищенням температури їхній вміст збільшується або зменшується, це зв’язано з вмістом ароматичних і парафінових вуглеводнів у цій нафті (табл. 9.3).

Таблиця 9.3 – Розподіл нафтенових вуглеводнів по фракціях нафти (% мас. на фракцію)

Фракція, °С	Родовище, нафта				
	Сурахани	Грозний (безпарафінова)	Грозний (парафініста)	Доссорська	Ішимбаєво
1	2	3	4	5	6
95–122	81	48	37	63	29
122–150	51	45	30	67	24

Продовження таблиці 9.3

1	2	3	4	5	6
150–200	66	55	29	69	28
200–250	66	63	36	72	35
250–300	70	59	44	78	28
300–350	70	65	54	80	30
350–400	74	62	62	83	40
400–450	78	57	71	83	33
450–500	81	56	70	80	30
500–550	78	56	71	82	30

Моноциклічні нафтени містяться в фракціях до 300–350 °С, біциклічні – у фракциях від 160 °С до 500 °С, до того ж їхній вміст напочатку збільшується з температурою кипіння фракції, а потім (після 400 °С) зменшується. Трициклічні нафтени з’являються у фракціях вище 200 °С, тетра- і поліциклічні містяться у фракціях з температурою кипіння вище 350–400 °С. Середня циклічність молекули нафтенових вуглеводнів вище для більш важких нафт; легкі парафінисті нафти містять нафтенові вуглеводні з меншою кількістю циклів (табл. 9.4).

Таблиця 9.4 – Розподіл нафтенів за кількістю циклів (% на суму нафтенів)

Нафта	Фракція, °С	Кількість циклів у середні молекули					
		1	2	3	4	5	6
Нафтові камені	350–420	32	29	17	21	вітс.	вітс.
Ромашкінська	350–420	61	23	12	4	вітс.	вітс.
Грозненська параф.	350–420	42	29	15	14	вітс.	вітс.
Західно-Сургутська	350–420	59	25	14	2	вітс.	вітс.
Новопортовська	350–500	31	24	20	14	10	вітс.

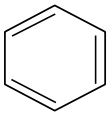
Із даних таблиці 9.4 видно, що фракції більш легких нафт (Грозненська парафініста, Ромашкинська, Західно-Сургутська) містять переважно моно- та біциклічні нафтени; у фракціях більш важких нафт (нафтові камні, Новопортовська) у значних кількостях містяться нафтени з 3, 4 і 5 циклами.

ТЕМА 10 АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (АРЕНИ)

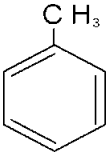
Ароматичні вуглеводні – це велика група карбоциклічних з'єднань, об'єднаних поняттям «*ароматичності*», яке визначає загальні ознаки в будові і хімічних властивостях. Ароматичні вуглеводні – арени з емпіричною формулою $C_nH_{n+2-2Ka}$ (де Ка – число аренових кілец) – міститься в нафтах зазвичай в меншій кількості (15–50 % мас), ніж алкани і нафтени.

Першими були відкриті ароматичні сполуки, що належать до похідних бензолу. Їх виділяли із бальзамів і смол, що мають приємний запах, звідки і назва «*ароматичні сполуки»*.

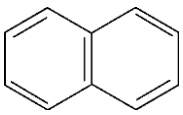
Ароматичні вуглеводні класифікують по числу бензольних кілець в молекулі, розрізняють моноциклічні та поліциклічні вуглеводні, у складі нафти присутні і ті, й інші. До **моноциклічних** арен відносяться бензол і його гомологи (1, 2). У поліциклічних аренів бензольні кільця можуть бути конденсованими (3, 4) або ізольованими (5, 6, 7), які також можуть бути безпосередньо зв'язані одним з одним (5) або розділені атомами вуглецю (6, 7).



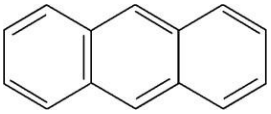
1) бензол



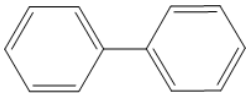
2) толуол



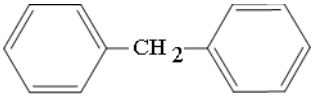
3) нафталін



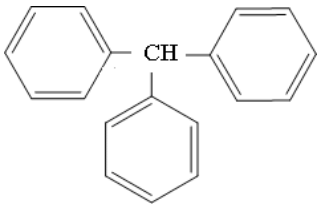
4) антрацен



5) дифеніл



6) дифенілметан



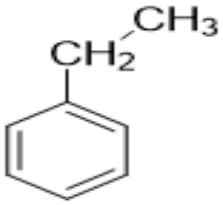
7) трифенілметан

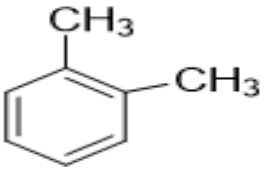
До *поліциклічних арен* відносяться:

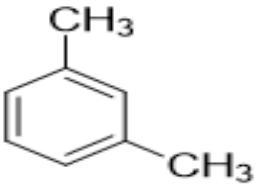
– нафталін і його гомологи;

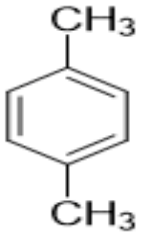
– конденсовані системи, що складаються із 3–5 бензольних кілець.

Ізомерія будови монозаміщених аренів обумовлена будовою вуглецевого скелету замісника, а для ди – і полізаміщених – взаємним розташуванням замісників. Структурні ізомери ароматичних вуглеводнів складу C_8H_{10}.



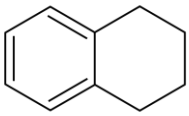






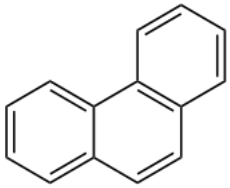
етилбензол 1, 2-диметилбензол 1, 3-диметилбензол 1, 4-диметилбензол

У ***бензинових*** фракціях у невеликих кількостях виявлені арени C_{10}, в ***керосино-газойлевих*** – індефіковані гомологи бензола C_{10} і більше, нафталін, тетралін і їхні похідні.

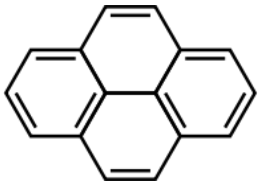


тетралін

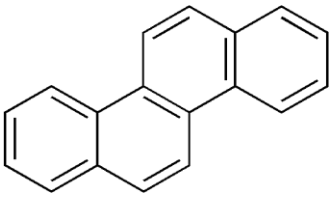
У ***масляних*** фракціях виявлені фенантрен, антрацен, пірен, хризен, бензантрацен, бензфенантрен, перілен і багаточисельні їхні похідні.



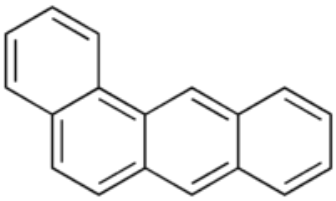
фенантрен



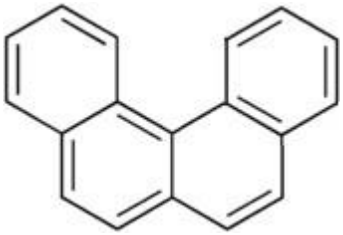
пірен



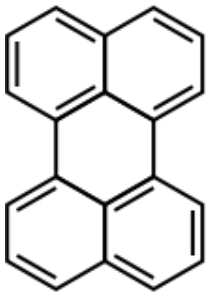
бензантрацен



хризен



бензфенантрен



перілен

ТЕМА 11 ГЕТЕРОАТОМНІ СПОЛУКИ НАФТИ

Гетероатомні сполуки нафти включають: сульфуровмісні, нітрогенвмісні, оксигенвмісні сполуки. Вміст гетероатомів у деяких нафтах наведений в таблиці 11.1.

Таблиця 11.1 – Вміст гетероатомів у деяких нафтах

Нафта	Вміст гетероатомів, % мас		
	S	O	N
1	2	3	4
Кам’яноложська	0,63	0,39	0,09
Туймазинська	1,44	0,15	0,14
Ромашкінська (Пашинський горизонт)	1,61	0,09	0,17
Ромашкінська (вугленосний горизонт)	3,50	0,04	0,20
Жирнівська	0,23	0,17	0,06
Сураханська (добірна)	0,13	0,52	0,05
Сураханська (масляна)	0,20	0,26	0,14
Усть-Балицька	1,53	0,22	0,19
Самотлорська	0,63	0,25	0,10
Марківська	0,04	0,23	0,01

Сульфуровмісні сполуки нафти

Сірка є найпоширенішим гетероелементом у нафті. Вміст їх у нафтах родовищ змінюється загалом від 0,05 % до 3 %.

Таблиця 11.2 – Вміст сірки в нафті деяких родовищ

Родовище	S, % мас.	Родовище	S, % мас.
Сураханське (Баку)	0,05	Ухтинське	1,12–1,24
Майкопське	0,18–0,28	Ромашкінське	1,61
Сахалінське	0,33–0,5	Усть-Балицьке	1,77
Шаїмське	0,46	Покровське	2,2
Муханівське	0,67	Ішимбаївське	2,5–2,95
Самотлорське	0,96	Бугурусланське	2,92

З підвищенням температури кипіння нафтових фракцій вміст у них сірки збільшується, більше 60 % всієї сірки нафти міститься у фракціях, що википають вище 350 °С. Сірка в нафті може міститися у вигляді неорганічних сполук (елементна сірка та сірководень) та органічних (меркаптани, сульфіди, дисульфіди, тіофени, тіофани) при цьому значна частина сірки нафти входить до складу смолисто-асфальтенових речовин. *Елементна сірка й сірководень* у сирих нафтах містяться в незначних кількостях або зовсім не містяться. Вони з’являються в нафтах або нафтових фракціях у результаті вторинних реакцій. Сірка може виходити при окисленні сірководню киснем повітря. Або при термічному розкладанні дисульфідів.

Сірководень виявляється у сирих нафтах не так часто і значно у менших кількостях, ніж у природних газах та газоконденсатах. Вміст сірководню в газовій фазі деяких родовищ наведено в таблиці 11.3.

Таблиця 11.3 – Вміст сірководню в газовій фазі деяких родовищ

Родовище	Вміст сірководню в газі, % мас
1	2
Оренбурзьке газоконденсатне	4–5

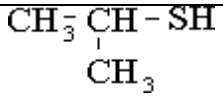
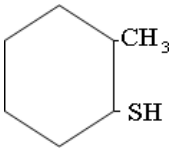
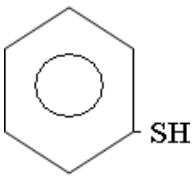
Продовження таблиці 11.3

1	2
Карачаганакське газоконденсатне	4–5
Астраханське газоконденсатне	22–24
Жанажольське нафтове	4–9
Тенгізське нафтове	24–25

Сірководень зазвичай утворюється в процесах переробки нафти в результаті термічного розкладання меркаптанів і сульфідів або під час реакції вуглеводнів із сіркою.

Елементна сірка та сірководень відрізняються високою реакційною здатністю здебільшого по відношенню до кольорових металів. Сучасна технологія отримання палив практично виключає можливість присутності в них елементної сірки та сірководню в кількостях, що викликають корозійний вплив на метали, їхня відсутність контролюється випробуванням на мідній пластинці. Паливо витримує ці випробування, якщо вміст вільної сірки не вище 0,001 5 %, сірководню не більше 0,000 3 %.

Меркаптани (тіоспирти або тіоли) мають загальну формулу RSH, радикали можуть бути аліфатичні, нафтенові, ароматичні:

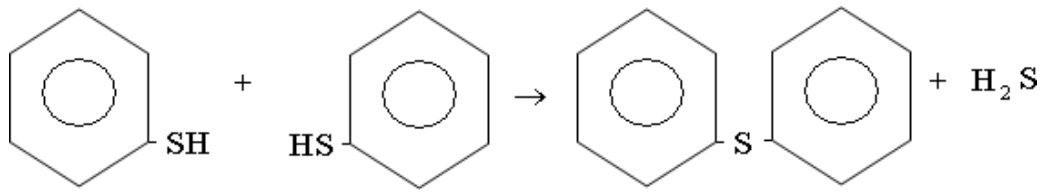
CH_3–SH	метилмеркаптан (метантіол)
CH_3 –CH_2 –SH	етилмеркаптан (етантиол)
	ізопропілмеркаптан
	2-метил-циклогексилмеркаптан
	фенілмеркаптан (тіофенол)

Вміст меркаптанової сірки зазвичай 0,1 % – 15 % від сумарного вмісту сірки нафти. Однак відомі винятки із цієї закономірності, нафта Марковського родовища (Іркутська область) при загальному вмісті сірки 0,96 % містить 0,77 % сірки меркаптанової. Меркаптани мають корозійну агресивність до міді та її сплавів, достатньо інертні до чорних металів і леґованих сплавів, схильні до утворення смол, що випадають з розчину і прилипають до металевих поверхонь. Нижчі меркаптани (метилмеркаптан і етилмеркаптан) використовують як одоранти побутового газу (їхня присутність відчувається за концентрації $0{,}6 \times 10^{-4} \div 2 \times 10^{-6}$ % мас).

Лужний розчин плюмбіту натрію (докторський розчин) використовують для виявлення меркаптанів, найпростіші представники меркаптанів при цьому утворюють жовті опади меркаптидів свинцю, які надалі змінюють колір на чорний.

$$2RSH + NaPbO_2 \rightarrow (RSH)_2Pb + 2NaOH$$

Вже за температури до 300 °С меркаптани розкладаються з утворенням сульфідів.



фенілмеркаптани дифенілсульфід

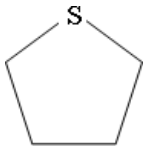
За більш високих температур – до олефінів.

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2SH \xrightarrow{t} R\text{-}CH_2\text{-}CH2\text{-}S\text{-}CH_2\text{-}CH_2R \xrightarrow{t} R\text{-}CH{=}CH_2 + R\text{-}CH_2\text{-}CH_2SH$$

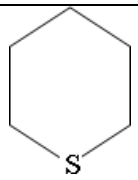
Сульфіди або тіоефири мають загальну формулу R–S–R:

$CH_3 – S – CH_3$	диметилсульфід
$CH_3 – CH_2 – S – CH_3$	метилетилсульфід
$CH_3 – CH_2 – S – CH_2 – CH_3$	диетилсульфід

Тіофанами називаються моноциклічні сульфіди, що мають п’яти- або шестичленний цикл, з атомом сірки, що входить до нього:

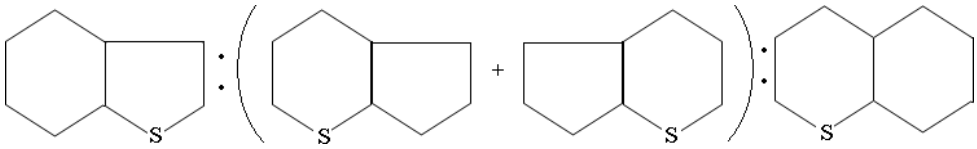


тіациклопентан (тетраметиленсульфід)



тіациклогексан (пентаметиленсульфід)

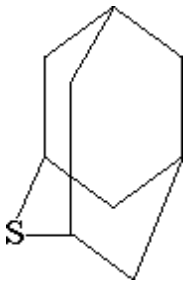
Атом сірки частіше входить у п’ятичленний цикл (тіациклопентан) – на 60–70 % та у 30–40 % випадків – у шестичленний (тіациклогексан). Крім моноциклічних сульфідів з нафти були виділені тіофани поліциклічного типу, у яких атом сірки завжди знаходиться в положенні до сусіднього кільця. В американських нафтах було виявлено таке співвідношення біциклічних систем:



≈ 35:50:15

Сульфіди містяться в бензинових і переважно середніх фракціях нафти, де вони можуть становити більше половини всіх сірчистих сполук. У бензинових фракціях містяться здебільшого діалкілсульфіди, у гасово-газойлевих та масляних фракціях – переважно циклічні сульфіди.

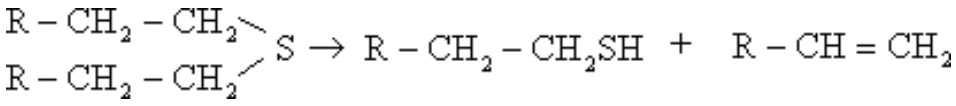
У нафтах були також виявлені сірчисті сполуки місткової будови:

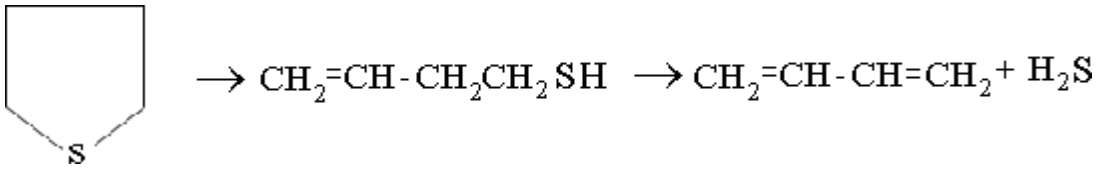


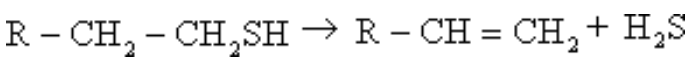
тіаадамантан

У термічному відношенні сульфіди стійкіші від меркаптанів, чим пояснюється присутність їх у середніх та вищих фракціях нафти. Циклічні сульфіди стійкіші за аліфатичні.

Розкладаються сульфіди спочатку до меркаптанів та олефінів, потім до сірководню та олефінів:



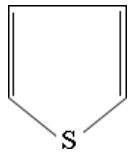
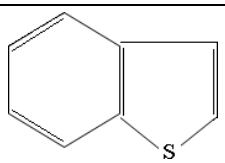


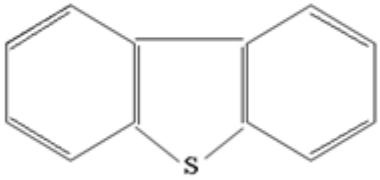
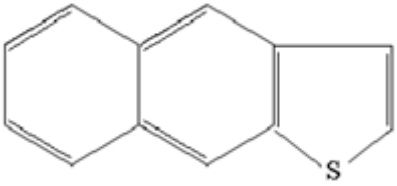


Дисульфіди, загальна формула яких R–S–S–R, містяться в невеликих кількостях, становлячи 7–15 % усієї сірки нафти:

CH_3 –S –S – CH_3	диметилдисульфід
CH_3 –CH_2 –S –S – CH_3	метилетилдисульфід
CH_3 –CH_2 –S –S – CH_2 – CH_3	диетилдисульфід

Тіофени мають будову п’ятичленного циклу, що включає атом сірки, у якому є два подвійні зв’язки:

	тіофен
	бензтіофен

	дибензтіофен
	нафтотіофен

Тіофени відрізняються високою термічною стабільністю і присутні в середніх і вищих фракціях нафти.

Азотовмісні сполуки нафти

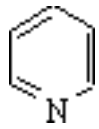
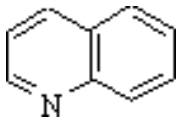
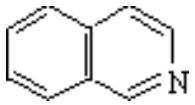
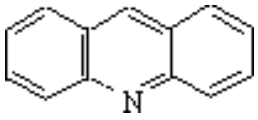
Вміст азотистих сполук у нафті найчастіше невисокий (не більше від 0,02–0,40 % (мас), хоча в деяких випадках може досягати 0,8–1,5 і навіть 10–12 %.

Таблиця 11.4 – Вміст азоту у деяких нафтах

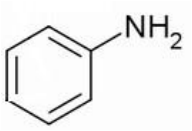
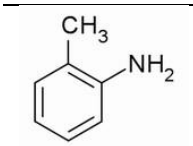
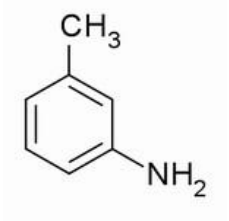
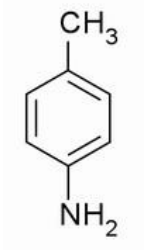
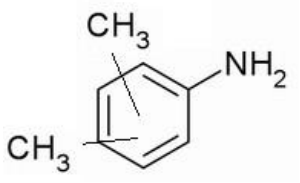
Нафта	d^{20}	Вміст смолисто-асфальтенових речовин, % мас	Вміст азоту, % мас
Локосівська	0,874 9	15,06	0,16
Осинська	0,871 9	12,73	0,24
Усть-Балицька	0,870 6	14,36	0,2
Шуртепинська	0,844 2	10,65	0,06
Марківська	0,840 5	1,2	–

За кислотно-основною ознакою азотовмісні сполуки нафти поділяються на **азотисті основи та нейтральні сполуки**. Частка азотовмісних основ до загального вмісту азотистих сполук 0,2÷0,4.

Азотисті основи представлені переважно похідними піридину:

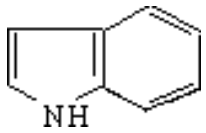
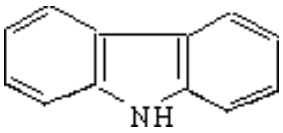
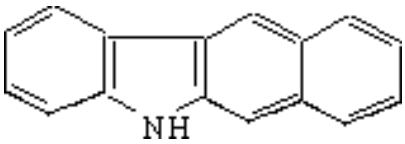
	піридин
	хінолін
	ізохінолін
	акрідін

Значно рідше представлені в нафті гомологи аніліну:

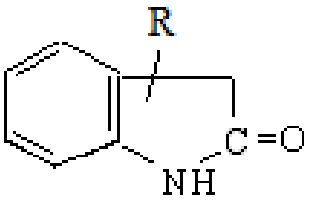
	анілін
	О-толуїдин
	м-толуїдин
	п-толуїдин
	ксилідини

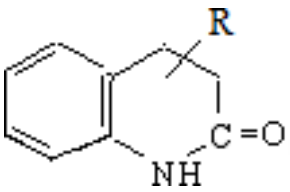
Крім ароматичних похідних піридину, у нафтах Сахаліну знайдені сполуки з конденсованими нафтеновими циклами.

Нейтральні азотисті сполуки становлять: ароматичні похідні піролу.

	індол
	карбазол
	бензокарбазол

Внутрішні аміди (лактами) амінокислот, що містять у циклі угруповання – C(O) – NR –.





Кисневмісні сполуки нафти

Вміст кисню в нафті зазвичай нижче, ніж вміст сірки та азоту, він становить від кілька десятих відсотка в смолистих нафтах – до 1 %, у високосмолистих – до 2 %. Основна частина кисню нафти (до 90 %) входить до складу смол та асфальтенів.

Решта кисню нафти входить до складу сполук кислого характеру:

– нафтових кислот (аліфатичних та нафтенових);

– фенолів;

– кетонів;

та сполук нейтрального характеру:

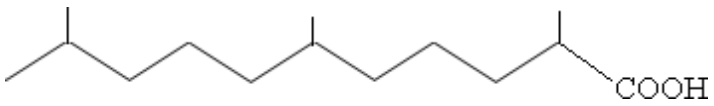
- ефірів;
- ангідридів;
- фуранових з’єднань.

Аліфатичні кислоти

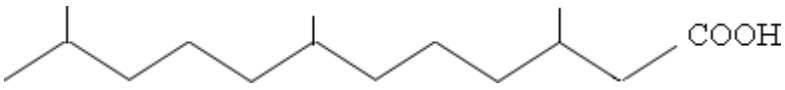
Загальна формула аліфатичних одноосновних кислот C_nH_{2n+1} COOH.

Методом хромато-мас-спектрометрії ідентифіковано різні типи нафтових кислот. Більшість їх відноситься до одноосновних (основність визначається числом карбоксильних груп –COOH). У бакинській та каліфорнійській нафтах були ідентифіковані одноосновні кислоти нормальної будови C_1–C_9 та розгалуженої будови C_{20}–$C_{21.}$ Співвідношення кислот нормальної будови та розгалужених збігається з співвідношенням відповідних вуглеводнів у нафті.

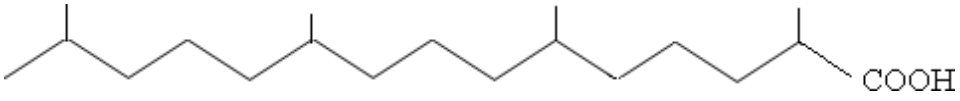
Цікавою групою аліфатичних кислот є кислоти ізопреноїдної будови. Були виділені з доказом їхньої будови кислоти:



2, 6, 10-триметилундеканова



2, 6, 10-триметилгексадеканова

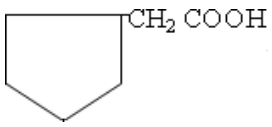


2, 6, 10, 14-тетра метилпентадеканова

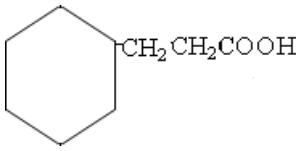
Нафтенові кислоти

Загальна формула нафтенових одноосновних кислот C_nH_{2n-1} COOH. Моноциклокарбонові кислоти – це похідні циклопентану та циклогексану; поліциклічні кислоти можуть містити до 5 кілець.

Формули індивідуальних кислот:

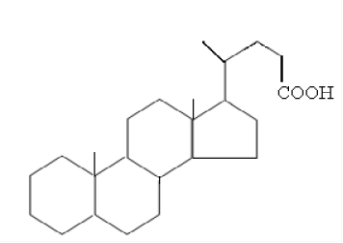


Циклопентилотцова кислота



циклогексилпропіонова

Моно- та біциклонафтенові кислоти складаються зазвичай з циклопентанових та циклогексанових кілець. Карбоксильна група може розташовуватися у атомі вуглецю кільця або в бічній ланцюга. Нафтенове кільце може мати від одного до трьох метильних радикалів. Для тетрациклічних нафтенових кислот характерна стероїдна структура:



Вміст нафтенових кислот у деяких нафтах наведений в таблиці 11.5.

Таблиця 11.5 – Вміст нафтенових кислот у деяких нафтах

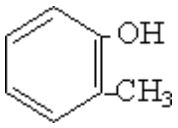
Родовище	d^{20}	Вміст нафтенових кислот, %
1	2	3
Балахани, важка	0,919 0	1,76
Бінагади	0,911 5	1,61

Продовження таблиці 11.5

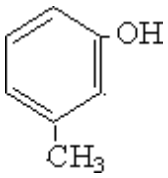
1	2	3
Грозненська, безпарафінова	0,862 5	1,0
Калузька	0,958 0	0,80
Досорська	0,862 0	0,80
Майкопська	0,893 1	0,40
Грозненська, парафінова	0,843 2	0,20
Грозненська, слабопарафініста	0,835 4	0,18
Шаїмська	0,827 0	0,04

Феноли

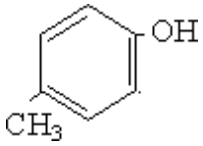
За допомогою газорідинної хроматографії встановлено присутність у нафтах фенолу та його похідних:



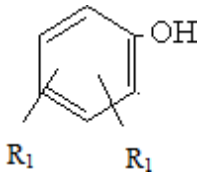
о-крезол



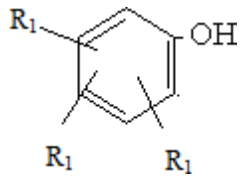
м-крезол



п-крезол

	2, 6-диметил фенол 2, 3-диметил фенол 3, 4-диметил фенол 3, 5-диметил фенол *2, 5-диметил фенол* *2, 4-диметил фенол*	 *– переважають*

Співвідношення між фенолом і алкілфенолами змінюється в межах від 1 : (0,3–0,4) до 1 : (350–564) і залежить переважно від глибини залягання нафти, тобто від температури вміщуючих порід та віку нафти.

	2, 3, 6-триметил фенол 1, 4, 6-триметил фенол R_1 – CH_3

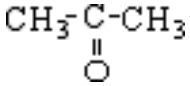
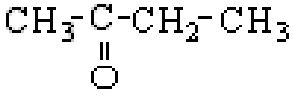
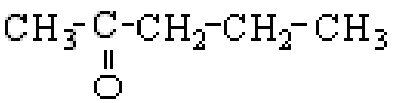
У даних, отриманих під час останніх вивчень складу нафти, зазначено, що вміст фенолів вищий у молодих малоперетворених нафтах (табл. 11.6).

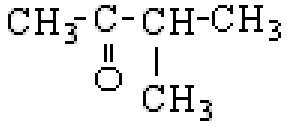
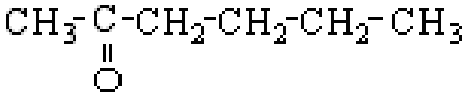
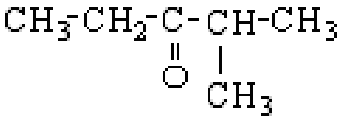
Таблиця 11.6 – Вміст фенолів у нафтах західносибірських родовищ

Родовище	d^{20}	Вміст фенолів, мг/л
Федорівське	0,9189	41,4
	0,8978	143,0
	0,9030	40,2
	0,8917	128,0
Холмогорське	0,8504	95,0
Уренгойське	0,7588	216,0
Калинівське	0,7970	92,0
Урманське	0,8645	276,0

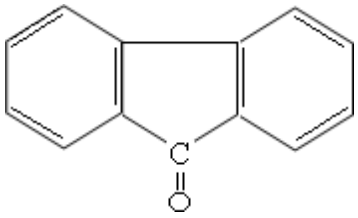
Нейтральні кисневі сполуки

У бензиновій фракції можуть утримуватися:

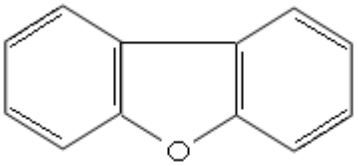
	Ацетон
	Метилетилкетон
	Метилпропілкетон

	Метилізопропілкетон
	Метилбутилкетон
	Етилізопропілкетон

У середніх та висококиплячих нафтових фракціях виявлено циклічні кетони:

 флуоренон

і прості циклічні ефіри:

 дибензофуран

Складні ефіри зазвичай містяться у вищих фракціях або нафтових залишках.

ТЕМА 12 СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВІ РЕЧОВИНИ

Смолисто-асфальтенові речовини (далі – САР) – це складна суміш високомолекулярних гетероорганічних сполук гібридної структури, присутніх у нафті у розчиненому стані або у вигляді колоїдних систем. Їхній вміст у нафті – від кількох десятих часток відсотка до десятків відсотків.

Елементний склад САР достатньо широкий, крім п’яти основних хімічних елементів (вуглець, водень, сірка, азот, кисень), молекули можуть містити деякі метали (Fe, Mg, V, Ni та ін.). На частку вуглеводневої частини смолисто-асфальтових речовин доводиться 80–95 % всієї молекули.

Смоли та асфальтени є природними антиокислювачами, що виявляють властивості інгібіторів ланцюгових радикальних процесів. З цим пов’язують той факт, що найбагатші на смолисто-асфальтенові речовини молоді нафти ароматичної основи (нафти Казахстану, Республіки Комі, деякі нафти Башкирії). Нафти «старіші», парафінової основи, містять смолисто-асфальтенових речовин значно менше. Усі сірчисті та високосірчисті нафти одночасно є високосмолистими з високим вмістом асфальтенів. Смолисто-асфальтенові речовини нафти прийнято поділяти на групи відповідно до їхньої розчинності у різних розчинниках (табл. 12.1):

а) нейтральні смоли;

б) асфальтени;

в) карбени та карбоїди;

г) асфальтогенові кислоти та їхні ангідриди.

Таблиця 12.1 – Смоли

Показник	Значення показника
1	2
Зовнішній вигляд	Тверді аморфні або в’язкі, темні рідини
Розчинність	Розчинні в петролейному ефірі, бензолі, хлороформі, чотирихлористому вуглеці
Молекулярна маса,	від 450 до 1 500 г/моль
Густина, г/см^3	~ 1
Вміст (у середньому) у нафті	Здебільшого знаходиться в межах 5–20 %, однак є нафти як взагалі не містять смол, так і 30 % і більше, що їх містять

Елементний склад	Сумарний вміст гетероатомів змінюється в широких межах від 3,5 % до 12,5 %, але у всіх випадках їхній вміст у середній молекулі більше одиниці, тобто смоли можна розглядати як суміш гетероатомних сполук, що містять більше одного гетероатома в молекулі. З гетероатомів найбільше зазвичай міститься кисню
Розподіл гетероатомів у молекулах смол	При гідруванні смол, що містять до 8 % гетероатомів, виходять продукти майже позбавлені гетероатомів, причому молекулярні маси знижуються незначно, тому можна припустити, що гетероатоми входять до циклів, а не аліфатичних частин молекул
Вміст у фракціях	Майже повністю в гудроні
Будова молекули	3–4 ароматичних кільця, від 1 до 2 нафтенових циклів та алкільні ланцюги
Розподіл на групи	Оскільки смоли є сумішшю з багатьох речовин, то їхня розчинність різна, ніж користуються для умовного поділу смол на кілька груп. Метод адсорбційної хроматографії на силікагелі: метод вимагає суворого дотримання прийнятих умов за кількістю розчинників, маси зразка, температури та часу осадження, умов фільтрування. Парафіно-нафтенова фракція витісняється одним із граничних вуглеводнів C5–C8, моноциклоароматична фракція – сумішшю одного з граничних вуглеводнів C5–C8 з бензолом (9 : 1), біциклоароматична фракція – сумішшю одного з граничних вуглеводнів C5–C8 з бензолом (8 : 2), смоли витісняються бензолом (бензольні смоли), смоли витісняються спирто-бензольною сумішшю (1 : 1) (спирто-бензольні смоли)
Хімічні властивості	Легко сульфуються, на цьому заснований сірчанокислотний спосіб очищення палив та масел
Термічні перетворення	Під дією світла підвищених температур смоли частково переходять в асфальтени

Таким чином, смоли – гетероатомні сполуки, що містять переважно більше одного гетероатома в молекулі і мають аренові та циклоалканові кільця з алкільними замісниками.

Таблиця 12.2 – Асфальтени

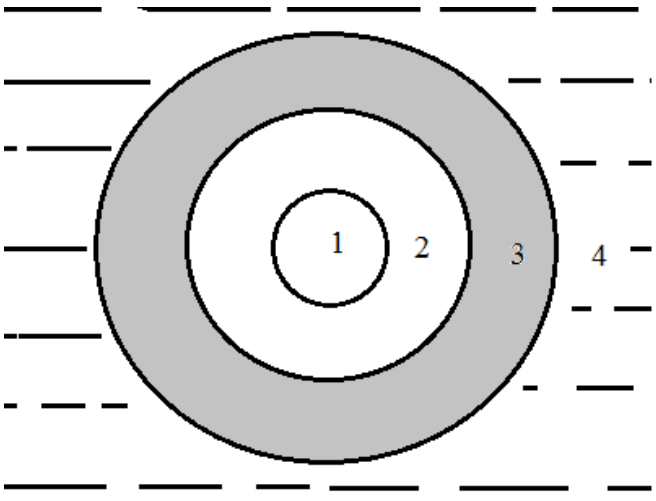
Показник	Значення показника
1	2
Зовнішній вигляд	Темні, аморфні, але кристалоподібної структури
Розчинність	У гарячому бензолі, хлороформі, сірковуглецю Не розчиняються – у спирті, ацетоні та в низькокиплячих алканах
Молекулярна маса	Молекулярна маса нафтових асфальтенів становить 1 600–6 000, здебільшого 2 100 ±400.
Густина	Важче води
Елементний склад	Вміст сірки та кисню в асфальтенах часто нижчий, ніж у смолах, вміст азоту завжди вищий
Хімічні властивості	Асфальтени хімічно активні, легко вступають у реакції: – окисления; – сульфування; – галогенування; – нітрування
При нагріванні не плавляться, а розм’якшуються.	

Молекули асфальтенів мають практично плоску просторову будову. Полярні центри, які у молекулі завдяки гетероатомам і сполученим систем-електронам ароматичних фрагментів зумовлюють схильність асфальтенів до асоціації навіть у розведених розчинах. Асфальтени в нафті можуть перебувати в молекулярному стані і у вигляді надмолекулярних структур, тобто залежно від ступеня асоціації молекул коливається як молекулярна маса асоціатів, так і їхні розміри. Асфальтени суттєво впливають на в’язкість нафт. Нафти з вмістом асфальтенів більше 4–5 % можуть виявляти властивості неньютонівських рідин. Наприклад, неньютонівська течія каліфорнійської нафти, що містить 21 % асфальтенів, найбільш яскраво проявляється при 25 °С. Підвищення температури призводить до руйнування асфальтенових міцел (надмолекулярних структур) і тим самим до прояву нафтою ньютонівської течії. Основні відмітні ознаки смол та асфальтенів наведені у таблиці 12.3.

Таблиця 12.3 – Основні відмітні ознаки смол та асфальтенів

Основні ознаки	Смоли	Асфальтени
Розчинність у низькомолекулярних алканах	Мають	Не мають
Можливість поділу на вузькі фракції однорідних речовин	Мають	Не мають
Полідисперсність	Значна	Не значна
Відношення С : Н (середнє)	7–9	9–11
Ступінь ароматичності	0,2–0,4	0,45–0,58
Молекулярна маса	400–1 800	1 800–2 500
Структурні характеристики	Безструктурні речовини	Речовини з кристалоподібною структурою

Завдяки сольватним оболонкам, частинки асфальтенів не злипаються між собою з утворенням твердої грубодисперсної фази. Структура смолисто-асфальтенової частки наведена на рисунку 12.1.



1 – ядро (асфальтени)
2 – сольватна оболонка (смолисті речовини)
3 – перехідна зона між колоїдною частинкою та рідкою вуглеводневою частиною нафти
4 – рідкі вуглеводні нафти (дисперсійне середовище)

Рисунок 12.1 – Структура смолисто-асфальтенової частки

У сирих нафтах карбени та карбоїди практично відсутні. Однак відомо, що вміст карбенів у деяких італійських нафтах сягає 1,0. Карбени утворюються при окисненні асфальтенів. Карбени розчиняються в піридині та сірковуглецю, а карбоїди практично ні в чому не розчиняються. Карбени і карбоїди зовні нагадують асфальтени, але відрізняються від них темнішим забарвленням і більшим вмістом кисню. Асфальтогенові кислоти та їхні ангідриди – це смолоподібні речовини, розчинні в лугу, спирті, бензолі та хлороформі. Густина їх >1 000 кг/м^3. Вміст асфальтогенових кислот та їхніх ангідридів у нафті невеликий.

ТЕМА 13 КЛАСИФІКАЦІЇ НАФТИ

Нафта – це дисперсна система зі складною внутрішньою організацією, суміш низько- й високомолекулярних вуглеводневих і невуглеводневих сполук, яка здатна змінюватися під дією зовнішніх чинників. Це маслянистa, в'язка рідина темного кольору з густиною від 0,82 т/м^3 до 0,9 т/м^3. У її складі виявлено сотні вуглеводнів різної будови, безліч гетероорганічних сполук.

Нафта складається переважно з п'яти хімічних елементів: *вуглецю, водню, сірки, кисню та азоту.* Найбільший вміст вуглецю й водню: відповідно в нафтах – 83–88 і 11–14,5 %, у вуглеводневій частині природних газів – 75–82 і 18–25 %. Частка інших елементів здебільшого не перевищує 2 % і тільки в окремих випадках може сягати 7–9 %. Зокрема, вміст сірки в нафті переважно становить 0,1–2 % й іноді сягає 5–7 %, кисню до 1 % і тільки в деяких випадках – 3–4 %. Частка азоту в нафті рідко перевищує 0,5 %.

Крім зазначених, у нафті наявні ще понад сорок хімічних елементів у кількості 10^{-2}–10^{-7} %. Їх називають *мікроелементами нафти.* Серед усіх елементів найбільше зацікавлення викликають метали, зокрема ванадій і нікель, адже їхній вміст відносно високий і вони утворюють металоорганічні сполуки.

У нафті на рівні кларків наявні й радіоактивні елементи: *уран, торій* та *радій* (*кларк* – нормальний вміст елемента в системі, який дає змогу фіксувати будь-яке відхилення від норми).

Ізотопний склад елементів, що входять до нафти й газу, визначають на мас-спектрометрі, а виражають переважно через відхилення від стандарту в *проміле* (тисячна частинка чого-небудь; 1 ‰ = 0,1 %) або в відсотках.

У нафті й газі трапляються два стабільні ізотопи вуглецю – ^{12}C і ^{13}C із середнім вмістом відповідно 98,93 і 1,07 %. Нафта характеризується відхиленням вмісту δ13C переважно в межах від -35 до -22 , величина якого залежить від віку, складу, походження товщ, у яких залягає нафта, та деяких інших чинників. Водень нафти й газу має два стабільні ізотопи: протій (^{1}H) та дейтерій (Д або ^{2}H) із середнім вмістом відповідно 99,985 і 0,015 %. Нафта переважно збагачена дейтерієм порівняно з поверхневими водами.

Сірка в нафті й газі має чотири стабільні ізотопи: ^{32}S – 95,02; ^{33}S – 0,75; ^{34}S – 4,21; ^{36}S – 0,02 %. У нафті і газі трапляються три стабільні ізотопи кисню: ^{16}O – 99,76; ^{17}O – 0,04 і ^{18}O – 0,2 %.

Нафта – це суміш різних вуглеводневих і не вуглеводневих (гетероатомних) сполук. Склад кожної нафти представлений декількома серіями гомологічних рядів, а кожний ряд – декількома групами ізомерів. Перші члени гомологічних рядів – завжди у менших концентраціях, ніж вищі гомологи, а в деяких нафтах цих перших членів може й не бути.

Основну масу нафти становлять вуглеводні трьох гомологічних рядів – алкани (парафінові чи метанові вуглеводні), циклоалкани (нафтенові вуглеводні) та арени (ароматичні вуглеводні). Співвідношення цих класів сполук у нафтах може бути різним, найширше представлені вуглеводні змішаної (гібридної) будови. Алкени й алкадієни зазвичай в нафтах не містяться, хоча у дуже рідких випадках їх було виявлено. Класифікація нафт – розподіл нафт на класи, типи, групи і види. У світі існують різні хімічні, генетичні, промислові та товарні класифікації нафт, які знайшли своє відбиття у відповідних нормативних документах. В основу технологічної класифікації нафт покладено вміст сірки в

нафтах і світлих нафтопродуктах, вихід фракцій, що википають за температур до 350 °С, потенційний вміст та індекс в'язкості базових мастил і вміст парафіну.

За складом дистилятної частини нафти поділяють на п'ять класів:

– метанова, метано-нафтенова, нафтенова, метано-нафтено-ароматична і нафтено-ароматична.

За вмістом сірки нафту поділяють на:

– малосірчисту (до 0,5 %),

– сірчисту (0,5–2 %),

– високосірчисту (понад 2 %).

За вмістом фракцій, що википають під час перегонки до температури 350 °С, її поділять на типи:

Т1 (понад 45 %), Т2 (30–45 %), Т3 (менше 30 %).

За вмістом базових мастил нафти поділяють на чотири групи: М1 (понад 25 %), М2 (20–25 %), М3 (15–20 %) і М4 (менше 15 %).

За вмістом твердих парафінів її поділяють на три види: П1 (менше 1,5 %), П2 (1,5–6 %), П3 (понад 6 %).

За вмістом смол і асфальтенів нафту поділяють на: малосмолисту (до 10 %), смолисту (10–20 %) і високосмолисту (понад 20 %).

За переважним вмістом у нафті одного чи кількох класів вуглеводнів, виділяють п'ять типів нафт:

– нафтеновий;

– парафіновий (метановий);

– парафіно-нафтеновий;

– парафіно-нафтено-ароматичний;

– нафтено-ароматичний; ароматичний.

У парафінових нафтах усі фракції містять значну кількість алканів: бензинові – не менше 50 %, оливні – 20 % і більше.

У парафіно-нафтенових нафтах містяться поряд із алканами в значних кількостях циклоалкани, вміст аренів невеликий.

Для нафтенових 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-нафтено-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 %.

Нафтено-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.

У практиці застосовується умовний поділ нафти на легку, середню і важку відповідно до густини до 850, 850–950 і понад 950 кг/м^3.

У нафтовій промисловості найчастіше застосовується класифікація нафти *з*а місцем видобутку, густиною та вмістом сірки.

Нафти із певних джерел та із встановленим хімічним складом поділяються на марки або сорти, найвідомішими серед яких є три елітні сорти (також маркерні):

– West Texas Intermediate (WTI).

– Brent Crude.

– Dubai Crude.

Загалом виділяється близько 160 марок нафти, що підлягають міжнародній торгівлі, три зазначені вище сорти використовуються як головні. Виокремлюють кілька видів аналізу нафт і нафтових фракцій відповідно до способів вираження їхнього складу:

– груповий аналіз вуглеводнів за типом молекул з виділенням вмісту аренів, алкенів, циклоалканів та алканів;

– структурно-груповий аналіз складу з визначенням середнього вмісту структурних груп як таких, що побудовані з ароматичних кілець, насичених вуглеводневих кілець і алканових ланцюгів;

– аналіз індивідуального складу;

– елементний аналіз складу нафт за кількістю вуглецю, водню, сірки, азоту, кисню і мікроелементів.

Для аналізу нафт і нафтопродуктів застосовують різні методи їхнього попереднього виділення й розділення як за молекулярними масами, так і за хімічним складом.

Хімічні методи основані на неоднаковій реакційній здатності окремих компонентів, а фізичні (чи фізико-хімічні) – на різниці концентрацій компонентів у рівноважних фазах, що співіснують.

Серед методів виділення вуглеводневих компонентів маємо методи перегонки і ректифікації (звичайної, азеотропної, екстрактивної), екстракції, абсорбції, кристалізації (звичайної, екстрактивної), адсорбційної хроматографії, термодифузії, дифузії через мембрани, утворення аддуктів та комплексів, а також, до певної міри, хімічні методи.

Зокрема, алкани і циклоалкани *виділяють* методами ректифікації, адсорбції на цеолітах, карбамідної депарафінізації, мікробіологічної депарафінізації, каталітичної гідродепарафінізації, екстрактивної кристалізації, термодифузії, комплексоутворення з тіокарбамідом, а *арени* – методами екстракції, екстрактивної ректифікації, адсорбційної рідинної хроматографії.

Сірковмісні сполуки виділяють методами екстракції, адсорбційної хроматографії, утворення солей і комплексів; *азотовмісні* – методами екстракції, адсорбційної хроматографії, утворення комплексів; *кисневмісні* – лужного виділення, оброблення різними реагентами, адсорбційної хроматографії, комплексоутворення, екстракцією; *асфальтено-смолисті* речовини – методами сольвентними, адсорбційними, термокаталітичними, хімічними тощо.

Переробка нафти на нафтопереробних заводах містить у собі такі основні технологічні процеси:

– первинна переробка нафти – знесолення нафти (видалення солей і води), первинна перегонка нафти (розділення на фракції для наступної переробки або використання як товарної продукції), вторинна перегонка отриманих фракцій, бензину (розділення на вужчі погони);

– термічні процеси – термічний крекінг (додаткове отримання світлих нафтопродуктів термічним розкладанням залишків від перегонки), вісбрекінг (покращення якості котельного палива), коксування (отримання нафтового коксу, виробництво додаткових кількостей світлих нафтопродуктів із важких залишків);

– термокаталітичні процеси – каталітичний крекінг (додаткове отримання високооктанового бензину та дизпального термічним розкладанням важких фракцій за наявності каталізатора), каталітичний риформінг (каталітичне перетворення бензинових фракцій для отримання високооктанових вуглеводнів, індивідуальних ароматичних вуглеводнів і водню), гідроочищення дистилятів, мазутових і гудронових сірчистих залишків, гідрокрекінг (додаткове отримання світлих нафтопродуктів каталітичним розкладанням важких залишків за наявності водню);

– очищення світлих нафтопродуктів – сірчанокислотне й лужне очищення, демеркаптанізація (очищення від меркаптанів), каталітична деароматизація (для отримання деароматизованих реактивних палив і бензинів-розчинників);

– виробництво ароматичних вуглеводнів – екстракція ароматичних вуглеводнів, ізомеризація та розділення ксилолів, деалкілування ароматичних вуглеводнів, диспропорціонування та трансалкілування;

– виробництво олив – сірчанокислотно-лужне очищення, деасфальтизація гудрону, очищення селективними розчинниками, парними розчинниками, депарафінізація, гідрокрекінг, адсорбційне очищення, контактне і перколяційне доочищення, гідроочищення, виробництво парафінів;

– виробництво інших різних нафтопродуктів (бітумів, технічного вуглецю, присадок до олив тощо).

Усі процеси переробки нафти пов’язані з нагріванням чи охолодженням, що потребує всебічного вивчення теплових властивостей нафт і нафтопродуктів. Чим легша нафта або її фракція, тим більше значення має її коефіцієнт теплового розширення. Питома теплоємність нафт за температур від 0 °С до 50 °С коливається у вузьких межах – від 1,7 Дж/кг до 2,1 Дж/кг. Найчастіше з підвищенням густини нафти вона зменшується.

Теплоємність окремих відгонів тієї самої нафти зменшується в міру підвищення густини, молекулярної маси фракцій і залежить від хімічного складу нафтопродукту та температури.

Теплота випару нафтових дистилятів за атмосферного тиску становить 160–320 кДж/кг.

Теплота згоряння нафт коливається від 40 МДж/кг до 45 МДж/кг, причому вона тим більша, чим менша густина нафти або фракцій.

Під час переробки нафти основна маса процесів супроводжується хімічними реакціями, розчиненням, адсорбцією, абсорбцією і змочуванням поверхонь реакторів, що протікають із поглинанням або виділенням тепла. Тепловий ефект процесу в цілому складається з теплот цих етапів.

Розчинення вуглеводневих газів і нафтової пари у рідких нафтопродуктах супроводжується виділенням тепла, яке дорівнює теплоті їхньої конденсації. Розчинення твердих вуглеводнів у рідких нафтопродуктах зазвичай супроводжується поглинанням тепла.

Під час адсорбції газів і нафтової пари на поверхні твердих тіл виділяється теплота, кількість якої залежить від природи речовини, яка адсорбується, та адсорбенту.

Під час занурення твердої речовини в рідкий нафтопродукт виділяється теплота змочування, величина якої залежить від природи речовини і хімічного складу нафтопродукту.

Для різних нафт поверхневий натяг на межі з повітрям становить 25–30 мН/м. Нафтопродукти, погано очищені від полярних домішок, також мають низький поверхневий натяг на межі з водою. Для добре очищених бензинів і олій поверхневий натяг становить до 50 мН/м. Найбільший поверхневий натяг за температури 20 °С мають ароматичні вуглеводні, найменший – алкани, а нафтени й олефіни займають проміжне положення. Поверхневий натяг вуглеводнів і нафтових фракцій лінійно зменшується з підвищенням температури і за критичної температури дорівнює нулю. Зі збільшенням тиску поверхневий натяг у системі газ-рідина зменшується.

Для нафт і нафтопродуктів, як для складних сумішей, немає однієї точки затвердіння чи точки плавлення, а характерна наявність температурних інтервалів затвердіння і плавлення. Рідка нафта зазвичай застигає за температури близько -20 °С, але іноді і за +10 °С, що залежить від вмісту в ній твердих парафінів. Найнижчу температуру затвердіння (до -80 °С) мають бензини.

Температурою спалахування називають температуру, за якої з нафтопродукту, що нагрівається в стандартних умовах, виділяється стільки пари, що вона, якщо піднести відкрите полум’я, й за доступності повітря загорається з коротким спалахом, утворюючи легке полум’я, яке перебігає й відразу ж гасне. Чим вища температура кипіння нафтопродуктів, тим вища температура спалахування. Бензинові фракції мають температуру спалахування до -40 °С, гасові – понад 28 °С, олійні від 130 °С до 350 °С.

Температура спалахування дає уявлення про те, наскільки продукти багаті легколеткими фракціями, і вказує на ступінь пожежонебезпечності та вибухонебезпечності нафтопродуктів. Температура самозаймання – це температура, за якої нафтопродукт за наявності кисню повітря загоряється без зіткнення рідини чи її пари з полум’ям або іскрою, а тільки внаслідок підігріву ззовні (через стінку). Для бензину вона дорівнює 420–530 °С, гасу – 380–440 °С, газойлю – 340–360 °С, реактивного палива – 380 °С.

Алкани мають найнижчу температуру самозаймання (пентан – 284,4 °С), нафтени – середню (циклопентан – 385 °С) і арени – найвищу (бензол – 591,7 °С).

Колір нафти змінюється від жовтого до чорного зі збільшенням густини. Нафтові вуглеводні (бензин, лігроїн, гас та деякі висококиплячі продукти зазвичай безбарвні, якщо добре очищені. Однак найчастіше крекінг-бензини, гаси, висококиплячі продукти прямої перегонки нафти, залежно від ступеня очищення, мають ясно-жовтий і жовтий колір.

Для більшості нафт та їхніх фракцій характерна флуоресценція: вони мають синюватий або зеленкуватий колір у відбитому світлі, що пов'язано з наявністю в них хризену, октилнафталіну та інших багатоядерних вуглеводнів ароматичного ряду.

Нафти і нафтові фракції з температурою кипіння понад 300 °С наділені люмінесценцією – світінням, що виникає під час опромінення ультрафіолетовими променями. До люмогенних речовин входять нафтенові кислоти, поліциклічні ароматичні вуглеводні та смоли. Показник заломлення нафтопродуктів визначають під час проходження світлового променя з повітря в нафтопродукт, і тому він завжди більший за одиницю. Для вуглеводнів різних класів, за однакової кількості атомів вуглецю в молекулах, найменшою рефракцією наділені алкани, потім – олефіни, нафтени та арени. Показник заломлення суміші вуглеводнів є адитивною функцією її складу, тому використовується при визначенні структурно-групового вуглеводного складу олій.

Оптична активність

Майже всі нафти та їхні важкі відгони мають здатність обертати площину поляризації променів світла, причому для більшості з них характерне слабке праве обертання. Оптична активність зростає з підвищенням температури кипіння фракції. Штучні нафти, на відміну від природних, оптичної активності не виявляють. Оптичну активність природних нафт пояснюють наявністю в них продуктів розкладу холестерину і фітостерину, тобто характерних стеринів, що містяться в рослинах і тваринах. Це наводять як один із доказів органічного походження нафти.

Діелектричні властивості

Безводні нафти й нафтопродукти є діелектриками, тому деякі з них застосовуються як електроізоляційний матеріал (парафін) або ізоляційне середовище (трансформаторна олія) у трансформаторах, оливових реостатах і вимикачах. Діелектрична проникність нафт і нафтопродуктів порівняно з іншими діелектриками невелика, їхня діелектрична стала коливається в межах 1,86–2,5. Вивчення діелектричних властивостей олій різного групового складу показало, що найбільш стійкими є електричні параметри олій, що не мають ароматичних вуглеводнів, асфальто-смолистих речовин і твердих парафінів.

Електризація

Нафта і нафтопродукти під час тертя (у процесі заповнення сховищ і перекачування з великою швидкістю по трубах, а також фільтрації тощо) сильно електризуються, на їхні поверхні можуть накопичувати заряди статичної електрики, у зв’язку з чим можливі вибухи і пожежі. Найнебезпечніші з цього погляду світлі нафтопродукти, що електризуються особливо сильно. Щоб цьому запобігти, апаратуру, трубопроводи і резервуари заземлюють, а також застосовують спеціальні антистатичні присадки до нафтопродуктів.

Взаємна розчинність води і нафтопродуктів

З водою ані нафти, ані нафтопродукти практично не змішуються, а їхня взаємна розчинність дуже мала і не перевищує сотих часток відсотка. У нафтових вуглеводнях вода розчиняється в невеликих кількостях – від 0,003 % до 0,13 % за температури 40 °С. Розчинність води підвищується з підвищенням температури і зниженням молекулярної маси вуглеводнів. Взаємна розчинність води та нафтопродуктів має велике **практичне** значення у зв’язку з можливістю виділення з моторного палива мікрокрапельок чи кристаликів води, що може ускладнювати роботу двигунів.

Дія органічних розчинників

Важливе значення в хімії нафти має питання щодо дії на нафту і нафтопродукти різних органічних розчинників. Аполярні розчинники цілком розчиняють нафту і нафтопродукти, крім твердих парафінів і церезинів. Спирти розчиняють нафтопродукти вибірково. Полярні органічні розчинники (анілін, нітробензол, фенол) добре розчиняють ароматичні вуглеводні і не розчиняють алкани та нафтени.

Повна розчинність нафтових вуглеводнів настає тільки за певної температури, яку називають *критичною температурою розчинення* (далі – КТР). У практиці дослідження хімічного складу нафтопродуктів велике поширення дістали КТР у аніліні – так звані анілінові точки (АТ). Найбільш низькі анілінові точки в аренів, середні – у нафтенів і олефінів і максимальні – в алканів.

Вибірковість дії розчинників покладена в основу методу «холодного фракціонування нафти». Метод вибіркового холодного розчинення й осадження застосовується під час очищення олій.

Нафтопродукти є добрими розчинниками жирів, олій, йоду, сірки, каучуку, причому розчинна здатність до жирів тим вища, чим більший вміст аренів.

Нафта за складом становить суміш компонентів, які залежно від будови й зовнішніх термобаричних умов перебувають у різних агрегатних станах: смоли і парафіни – у молекулярному, асфальтени – у колоїдному.

Зниження температури нафти до точки насичення і далі викликає зміну агрегатного стану компонентів, які приводять до утворення центрів кристалізації та росту кристалів, що мають упорядковане розташування молекул.

Відомо *дві алотропні форми кристалів парафіну*. Для першої форми характерною є пластичність і злипання частинок парафіну під час стискання. Друга форма утворюється в процесі зниження температури нафти і відрізняється твердістю та крихкістю кристалів. Відмінності фізичних властивостей можна пояснити будовою кристалів. Першу форму виражено довгими ниткоподібними кристалами, другу – тонкими пластинками. Склад нафти зумовлює під час

охолодження утворення не тільки кристалічної, а й аморфної структури, оскільки довгі вуглеводневі ланцюги не набувають правильної орієнтації.

Фізико-хімічною характеристикою стану системи нафта-парафін є температура насичення нафти парафіном. Її визначають як експериментальними методами, так і аналітично.

У пластових умовах тверді вуглеводні ($C_{17}H_{36}$ – $C_{60}H_{122}$), що виявляються в складі парафінових відкладів зазвичай розчинені в нафті. Під час зниження температури, тиску і розгазування розчинна здатність нафти стосовно парафіну погіршується. Це призводить до перенасичення нафти парафіном та переходу його частини в кристалічний стан. Кристалізація парафіну відбувається на стінках обладнання та механічних частинках у потоці нафти.

Вирішальну роль у формуванні відкладень відіграють кристали парафіну та їхнє скупчення, що виникли безпосередньо на стінках обладнання. Завислі в потоці нафти кристали парафіну у формуванні відкладень участі практично не беруть. Завдяки кристалам такого типу відкладення утворюються переважно на дні резервуарів. Випадання парафіну й відкладення асфальтено-смолистих речовин у привибійній зоні відбувається під час видобування нафти з високим вмістом цих компонентів (понад 3–5 %) за умов, коли пластова температура й температура насичення нафти парафіном (кристалізації парафіну) близькі, та привибійна зона охолоджується до нижчих від них температурних значень. Охолодження її можливе в процесі розкриття нафтового пласта бурінням, під час припливу до свердловини газованої нафти (суміші нафти і вільного газу) або запомповування води (газу) у процесі експлуатації свердловин, під час проведення ремонтних робіт, пов’язаних із запомповуванням у продуктивний пласт великих об’ємів холодних рідин.

Для нафтових родовищ характерним є закономірне збільшення густини нафти в напрямку від склепіння структури до крил, супроводжуване зростанням вмісту парафіну, силікагелевих смол, асфальтенів та зменшенням виходу легких фракцій, що википають до 200 °С. Унаслідок гравітаційної диференціації вуглеводнів, спостережуваної в нафтах і розчинених газах, відбувається

закономірне зниження коефіцієнта розчинності та збільшення температури насичення пластової нафти парафіном у напрямку від склепінних частин покладу до периферійних.

Алкани. Парафінові вуглеводні (інші назви – метанові, алкани) мають загальну формулу C_nH_{2n+2}, де n – кількість атомів вуглецю. Чотири перші представники цього ряду (метан, етан, пропан і бутан) за нормальних умов є газами, вуглеводні, які мають від 5 до 15 атомів вуглецю, – рідинами; а більш високомолекулярні – твердими тілами.

Алкани можуть мати нормальну будову у вигляді нерозгалуженого ланцюга або ізомеричну будову – у вигляді розгалуженого ланцюга.

Алкани від C_5 до C_9, які входять до складу бензинових фракцій, за звичайних умов є рідинами. У середніх фракціях нафти виявлено алкани від C_{11} (ундекан) до C_{20} (ейкозан).

Нафтові парафіни становлять суміш переважно алканів із числом вуглецевих атомів у молекулі понад C_{16} (температура плавлення вище 27 ^oC), а основним компонентом церезинів є нафтенові вуглеводні (високомолекулярні арени) з малою кількістю алканів.

Алкани є достатньо інертними до багатьох хімічних реагентів. Алкани природного газу за температури близько 600 ^oC розщеплюються з розривом зв’язків та утворенням алкенів та алканів, але з меншою кількістю вуглецевих атомів у молекулі, ніж у вхідних. Реакції проводяться за високої температури (піроліз) або за нижчої температури, але над каталізатором (дегідрування), у підсумку отримують етилен, пропілен, бутилени, бутадієн, ізопрен – основну сировину для виробництва спиртів, пластмас, синтетичного каучуку.

Крекінг (від англ. «cracking» – розщеплення) – це процес хімічного розщеплення нафтових вуглеводнів за високих температур або за наявності каталізаторів, унаслідок чого відбувається розрив зв’язків між атомами і утворюються вуглеводні, які можуть мати меншу кількість атомів вуглецю в молекулі, кратні зв’язки або розгалужений ланцюг.

Залежно від умов проведення процесу розрізняють:

– високотемпературний крекінг (Т = 530–600 ºС; 0,12–0,60 МПа, тривалість процесу 0,5–3 с);

– низькотемпературний крекінг (Т = 440–500 ºС; 1,9–3,0 МПа; тривалість процесу 90–200 с);

– каталітичний крекінг (Т = 470–530 ºС; 70–370 кПа; тривалість 2,5–5 с; алюмосилікатні каталізатори);

– електрокрекінг – розщеплення алканів (найчастіше метану та етану) під дією електричного розряду (Т = 1 000–1 300 ºС, Р = 0,14 МПа, тривалість 0,010,1 с);

– піроліз – розкладання вуглеводнів нафти за температур вище 900 ºС, під час якого одночасно розривається більшість зв’язків С–С і С–Н з утворенням газової сажі й коксового залишку, а також ненасичених вуглеводнів.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Кустовська А. Д. Альтернативні палива : підручник / А. Д. Кустовська, С. В. Іванов, Є. О. Бережний ; Національний авіаційний університет. – Київ : НАУ-друк, 2014. – 624 с.

2. Бойченко С. В. Контроль якості паливно-мастильних матеріалів : навч. посіб. / С. В. Бойченко, Л. М. Черняк, В. Ф. Новикова ; Національний авіаційний університет. – Київ : НАУ-друк, 2012. – 316 с.

3. Хіммотологія : електрон. підручник [Електрон. ресурс] / [С. В. Бойченко, В. І. Терьохін, В. Ф. Новікова та ін.] ; Національний авіаційний університет. – Електрон. текст. дані. – Київ : Національний авіаційний університет, 2020. – 184 с. – Режим доступу: https://dspace.nau.edu.ua/handle/NAU/42353./, вільний (дата звернення: 20.03.2024). – Назва з екрана.

4. Братичак М. М. Хімія нафти та газу : навч. посіб. / М. М. Братичак, В. М. Гунько ; Національний університет «Львів. політехніка» – Львів : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2017. – 448 с.

5. Топільницький П. І. Дослідження не йоногенних деемульгаторів різної будови на штучних нафтових емульсіях : навч. посіб. / П. І. Топільницький, Ю. В. Голич, В. В. Романчук ; Національний університет «Львів. політехніка». – Львів : Вид-во Нац. ун-ту «Львів. політехніка», 2017. – 148 с.

6. Білецький В. С. Основи нафтогазової інженерії : підручник / В. С. Білецький, В. Д. Орловський, В. Г. Вітрик ; Нац. техн. університет «Харків. політех. ін-т». – Полтава : Видавництво ТОВ «АСМІ», 2018. – 415 с.

Електронне навчальне видання

НЕСТЕРЕНКО Сергій Вікторович

ХІМІЯ НАФТИ ТА ГАЗУ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

(для здобувачів першого (бакалаврського) рівня вищої освіти денної та заочної форм навчання зі спеціальності 185 – Нафтогазова інженерія та технології)

Відповідальний за випуск *Т. Д. Панайотова*

Редактор *О. В. Михаленко*

Комп’ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2021, поз. 74Л

Підп. до друку 23.05.2024. Формат 60 × 84/16.
Ум. друк. арк. 7,8.

Видавець і виготовлювач:
Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: office@kname.edu.ua
Свідоцтво суб’єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017.