

ЛЕКЦИЯ № 3, № 4

Фракционный
состав нефти



Химический
состав нефти

Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений.

В её состав входят сотни углеводородов различного строения, многочисленные гетероатомные соединения.

Разделить такую смесь на индивидуальные соединения невозможно, но этого не требуется ни для технической характеристики сырья, ни для его промышленного использования.

Фракционный состав нефти

Для всех индивидуальных веществ температура кипения при данном давлении является физической константой.

Так как нефть является смесью большого числа органических веществ, то говорить о температуре кипения нефти нельзя.

Вводится понятие «фракционный состав нефти».

Фракционный состав является важным показателем качества нефти.

Определяется при перегонке, в процессе которой при постепенно повышающейся температуре из нефти отгоняют части – фракции, отличающиеся друг от друга пределами выкипания.

Каждая из фракций характеризуется температурами начала и конца кипения.

Фракции, выкипающие до 350°C, называются *светлыми дистиллятами*. При атмосферной перегонке получают следующие фракции, название которым присвоено в зависимости от направления их дальнейшего использования:

н.к.-140 °С – бензиновая фракция;

140-220 °С – лигроино-керосиновая фракция;

140-180 °С – лигроиновая фракция (тяжелая нефта);

180-240 °С – керосиновая фракция;

180-350 °С – дизельная фракция;

220-350 °С – лёгкий или атмосферный газойль;

240-350 °С – соляровый дистиллят;

выше 350 °С – мазут (остаточное котельное топливо).

С целью предотвращения термического разложения природных углеводородов, мазут разгоняют под вакуумом (от 1 до 15÷25 мм рт. ст.). Мазут и полученные из него фракции называют *тёмными дистиллятами*.

В результате вакуумной разгонки мазута получают следующие фракции:

Для получения топлив:

350-500 °С – вакуумный газойль (вакуумный дистиллят);

выше 500 °С – вакуумный остаток (гудрон).

Для получения масел:

**350-400 °С – лёгкая масляная фракция
(трансформаторный или веретённый дистиллят);**

**400-450 °С – средняя масляная фракция
(машинный дистиллят);**

**450-500 °С – тяжёлая масляная фракция
(цилиндровый дистиллят);**

выше 500 °С – гудрон.

Продукты, получаемые при вторичных процессах переработки нефти, так же относят к светлым, если они выкипают до 350 °С, и к тёмным, если пределы выкипания 350 °С и выше.

Нефть разделяют путём перегонки на узкие фракции, являющиеся менее сложной смесью углеводородов, близких по химическому составу.

Строят график зависимости t° отгона фракции от её % содержания.

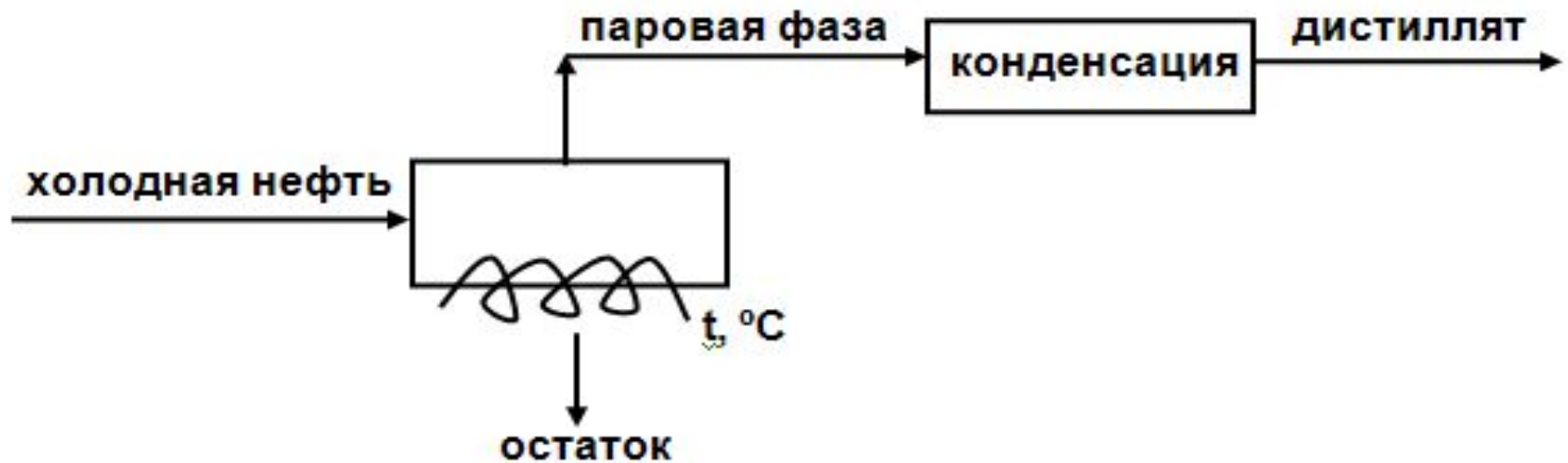
Фракционный состав нефти показывает содержание (в % мас. или % об.) различных фракций, выкипающих в определённых температурных пределах.

По фракционному составу нефти судят о том, какие нефтепродукты и в каких количествах можно из неё выделить.

Перегонку нефти и нефтепродуктов осуществляют:

- с постепенным испарением (ПИ),**
- с однократным испарением (ОИ).**

При перегонке с **постепенным испарением (ПИ)** образующиеся пары непрерывно отводят из перегонного аппарата, они конденсируются в конденсаторе-холодильнике и собираются в приёмник в виде жидких фракций.



«+» – более чёткое разделение нефти на лёгкие, тяжёлые компоненты, этот метод применяется в лаборатории для анализа нефтей;

«-» – процесс периодический, не может быть использован в промышленности.

По методу **ПИ** можно анализировать любую нефть и построить кривую **истинных температур кипения (ИТК)**.

Для этого отбирают очень узкие 3-10 °С фракции (40-43 °С, 43-46 °С, 46-49 °С и т.д.), которые взвешивают и определяют %-ное содержание к исходному количеству нефти.

По кривой **ИТК** определяют потенциальное содержание фракций и остатка, и определяют вид переработки данной нефти.

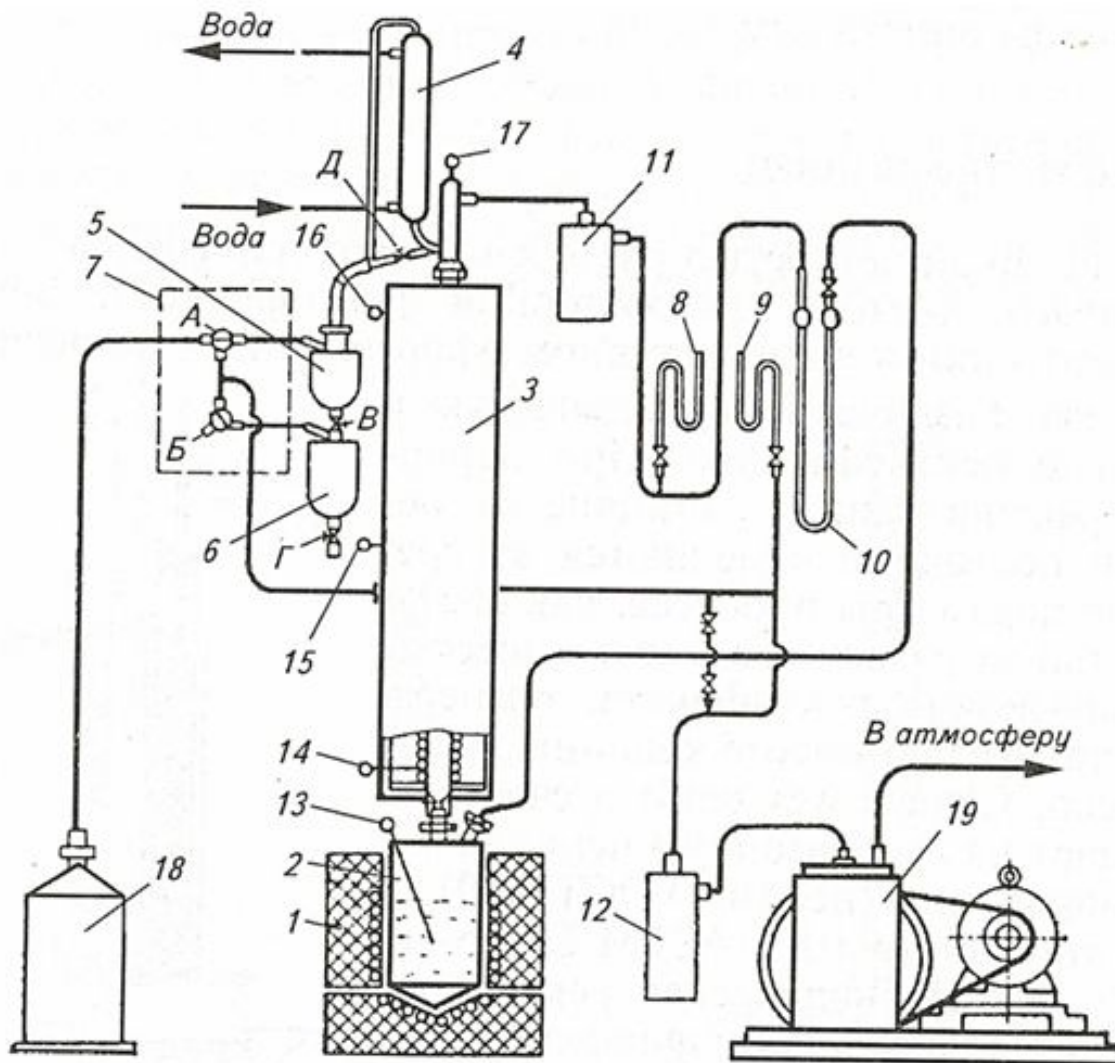
В лаборатории разгонку нефти осуществляют в специальном стандартном аппарате АРН (аппарат для разгонки нефти), в котором применяют перегонку с ректификацией, позволяющей добиться чёткого разделения нефтепродуктов на узкие фракции.

По результатам чёткой ректификации строят кривую *ИТК*.

Аппарат АРН-1 позволяет разгонять нефть только при атмосферном давлении.

Аппарат АРН-2 позволяет осуществлять атмосферно-вакуумную разгонку нефти, более детальную разгонку с интервалом в 3-10 °С отбора нефтяных фракций.

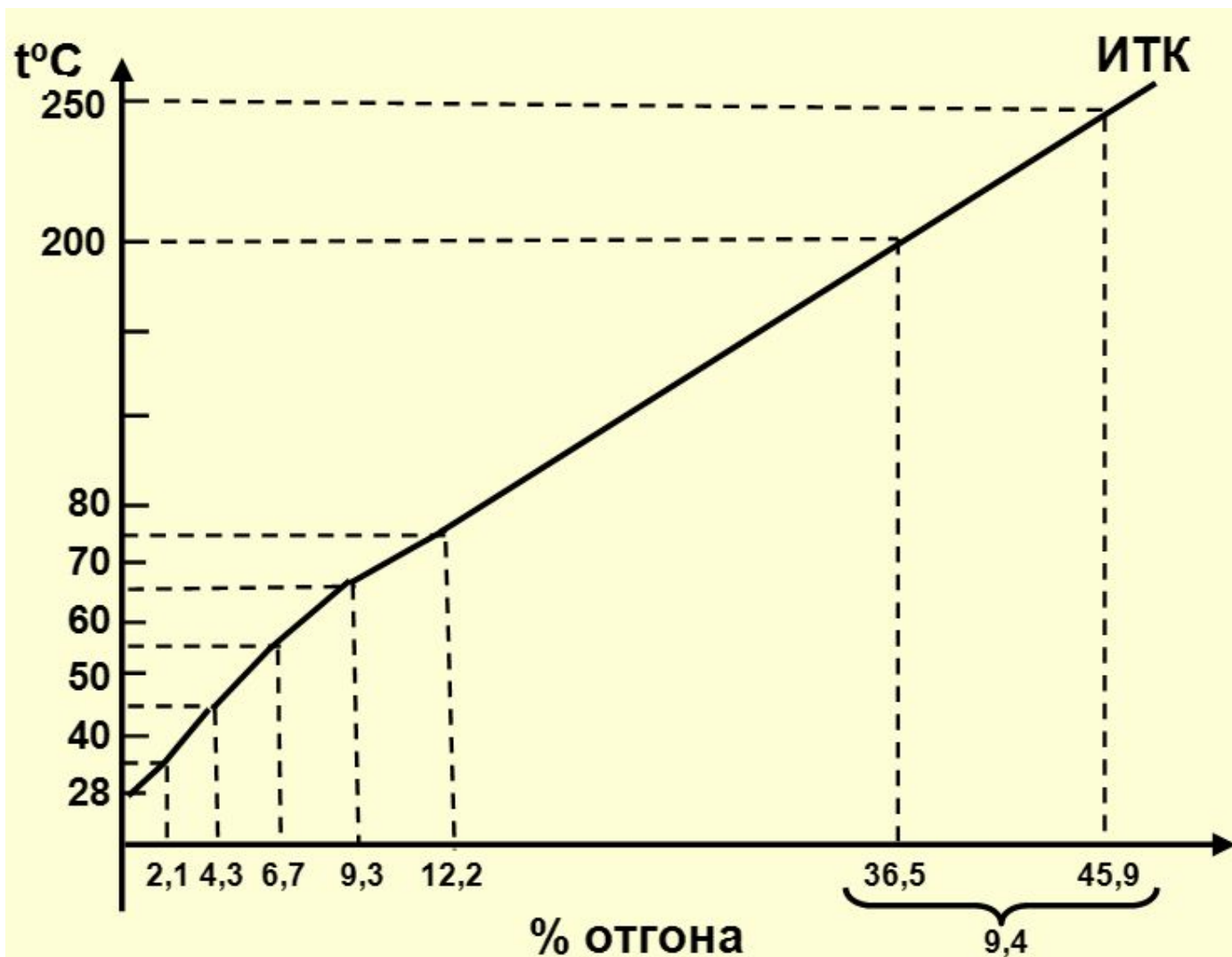
Схема аппарата АРН-2



- 1** – электронагревательная печь;
- 2** – куб;
- 3** – ректификационная колонка;
- 4** – конденсатор-холодильник;
- 5, 6** – приемники дистиллята;
- 7** – манифольд;
- 8, 9** – вакуумметры;
- 10** – дифманометр;
- 11, 12** – ловушки;
- 13, 14, 15, 16, 17** – термопары;
- 18** – буферная емкость;
- 19** – вакуум-насос;
- А, Б** – трехходовые краны;
- В, Г, Д** – двухходовые краны

Построение кривой ИТК нефти

Н.к.-40°C	2,1 %
40-50°C	2,2 %
50-60°C	2,4 %
60-70°C	2,6 %
70-80°C	2,9 %
.....	
490-500°C	6,0 %



АнЛ-ф32

Результаты определения фракционного состава нефти на АРН-2

Прибор: Аппарат ректификации нефти АРН-2 зав. № 030501

Дата отбора: 01.04.30.04.2018г.

Место отбора: трубопровод на входе в тит. 027

Массовая доля воды по ГОСТ 2477 – 0,03 %

Масса нефти, взятая для разгонки, г: 2407,43

Наименование фракций, °С	Вес фракций, г.	Выход, % (по массе)		Примечание
		отдельных фракций	суммарный	
Газ С ₁		0,01	1,86	ГОСТ 13379
Газ С ₂		0,05		
Газ С ₃		0,51		
Газ С ₄		1,29		
НК(21,5)-40	30,34	1,26	13,06	атмосферная разгонка
40-50	14,28	0,59	(бензиновая фракция)	ГОСТ 11011
50-60	16,28	0,68		
60-70	21,35	0,89		
70-80	26,05	1,08		
80-90	27,02	1,12		
90-100	28,26	1,17		
100-110	25,27	1,05		
110-120	29,24	1,21		
120-130	28,96	1,2		
130-140	33,32	1,38		
140-150	34,31	1,43		
150-160	33,4	1,39	9,02	
160-170	34,91	1,45	(керосиновая фракция)	
170-180	32,7	1,36		
180-190	17,83	0,74		вакуумная разгонка
190-200	25,32	1,05		ГОСТ 11011
200-210	29,28	1,22		
210-220	43,52	1,81		

220-230	37,47	1,56	16,64	
230-240	34,53	1,43	(легкая дизельная фракция)	
240-250	36,53	1,52		
250-260	34,75	1,44		
260-270	41,08	1,71		
270-280	39,79	1,65		
280-290	52,29	2,17		
290-300	33,54	1,39		
300-310	55,24	2,29		
310-320	35,72	1,48		
320-330	53,16	2,21	5,68	
330-340	35,92	1,49	(тяжелая дизельная фракция)	
340-350	47,64	1,98		
350-360	31,08	1,29	9,64	
360-370	51,49	2,14	(мазут до 400 °С)	
370-380	45,85	1,9		
380-390	51,66	2,15		
390-400	48,31	2,01		
более 400	3,5	0,15		
остаток	1026,1	42,62		
Потери		1,48		

Содержание светлых нефтепродуктов (фракции НК-360 °С) - 45,69 % масс.

Начальник аналитической лаборатории ЦЛК

И.О. Вячкилева

Исполнители: инженер-химик АнЛ

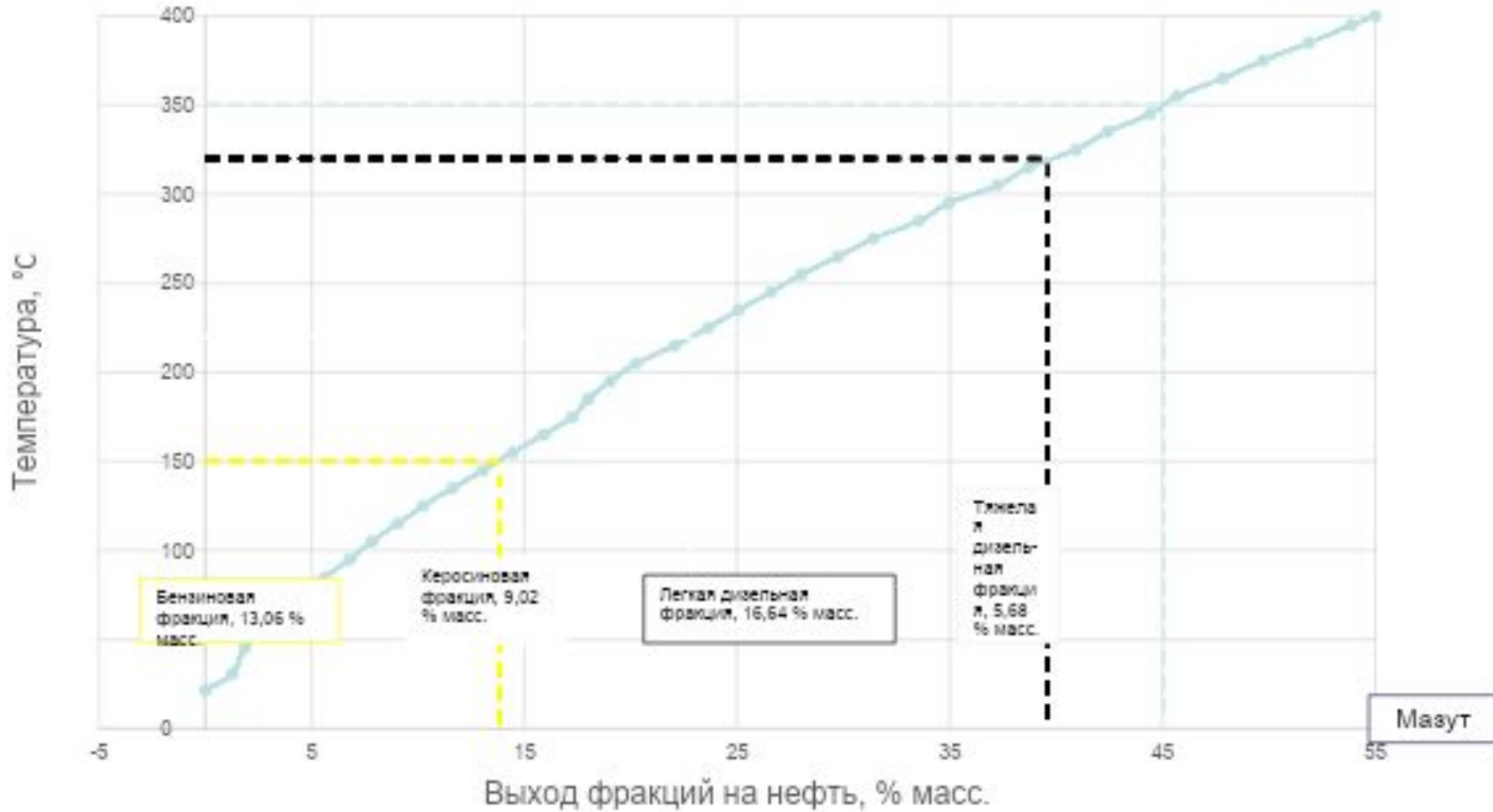
И.М. Зайнуллин

лаборант хим. анализа

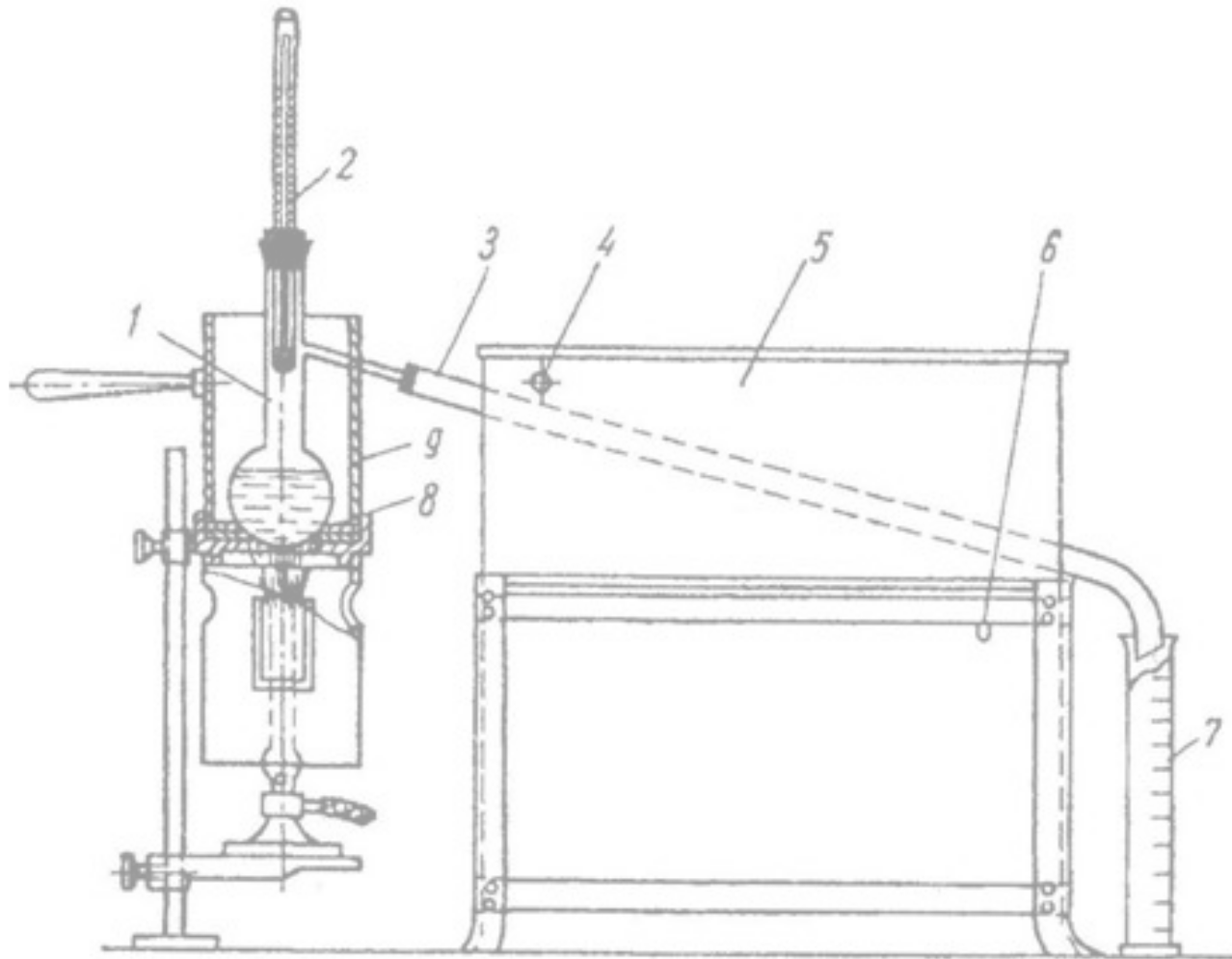
О.Г. Крестьянинова

ИТК разгонки нефти АО «ТАНЕКО»

ИТК разгонки нефти, поступающей на переработку ОА "ТАНЕКО"

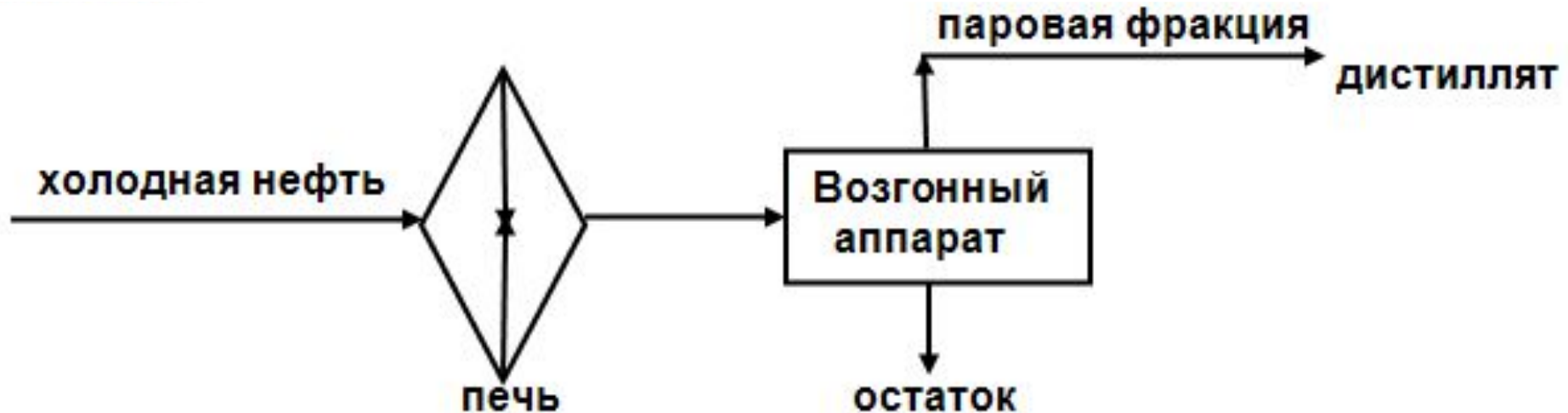


Прибор для разгонки нефтепродуктов



- 1 – колба;
- 2 – термометр;
- 3 – трубка
холодильника;
- 4,6 – патрубки
для ввода и
вывода воды;
- 5 – ванна
холодильника;
- 7 – мерный
цилиндр;
- 8 – асбестовая
прокладка;
- 9 - кожух

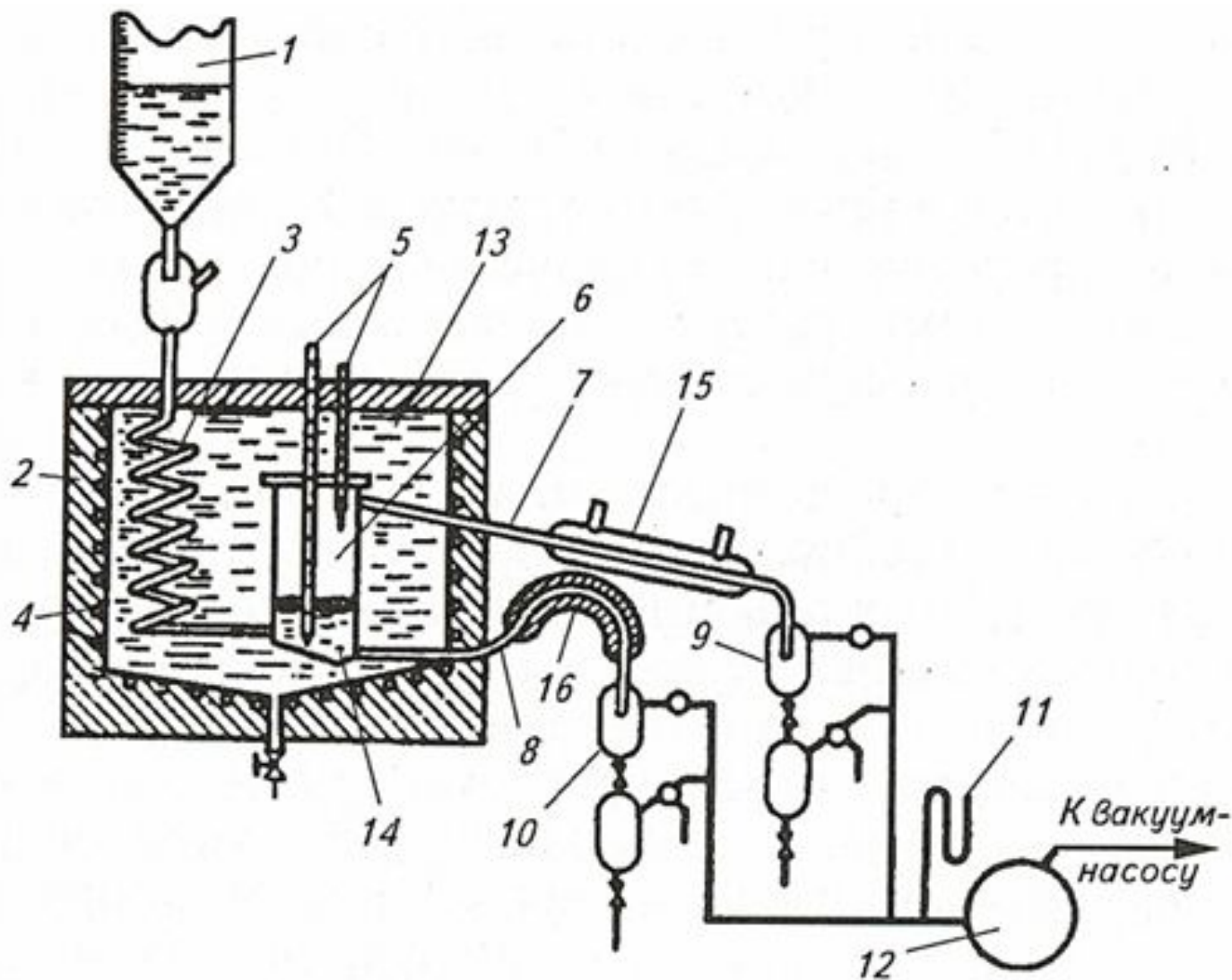
При **однократном испарении (ОИ)** нефть нагревается в специальном аппарате до заданной температуры и в виде парожидкостной смеси подается в возгонный аппарат, где однократно отделяют паровую фазу от жидкой. Строят кривую **ОИ**.



«-» – нет четкости разделения, нельзя использовать для анализа нефти;

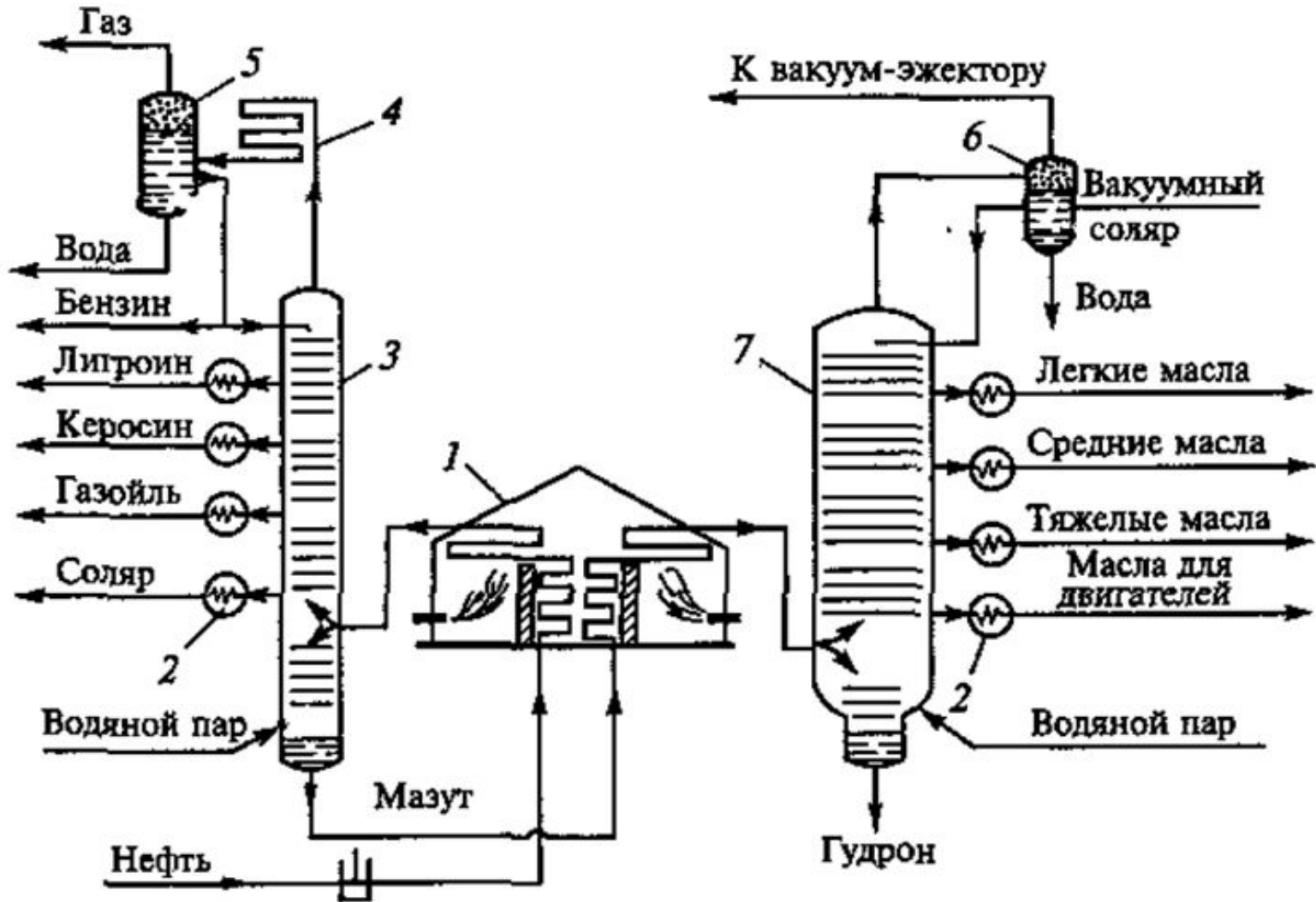
«+» – непрерывный процесс, метод **ОИ** заложен в заводскую практику.

Схема аппарата однократного испарения



- 1 – ёмкость для сырья;
- 2 – изоляция;
- 3 – змеевик;
- 4 – нагреватель;
- 5 – термометры;
- 6 – сепаратор;
- 7, 8 – патрубки;
- 9, 10 – приемники паровой и жидкой фаз;
- 11 – вакуумметр;
- 12 – буферная ёмкость;
- 13 – баня;
- 14 – решётка с кольцами Рашига;
- 15 – конденсатор;
- 16 – холодильник

Принципиальная схема атмосферно-вакуумной установки для прямой перегонки нефти

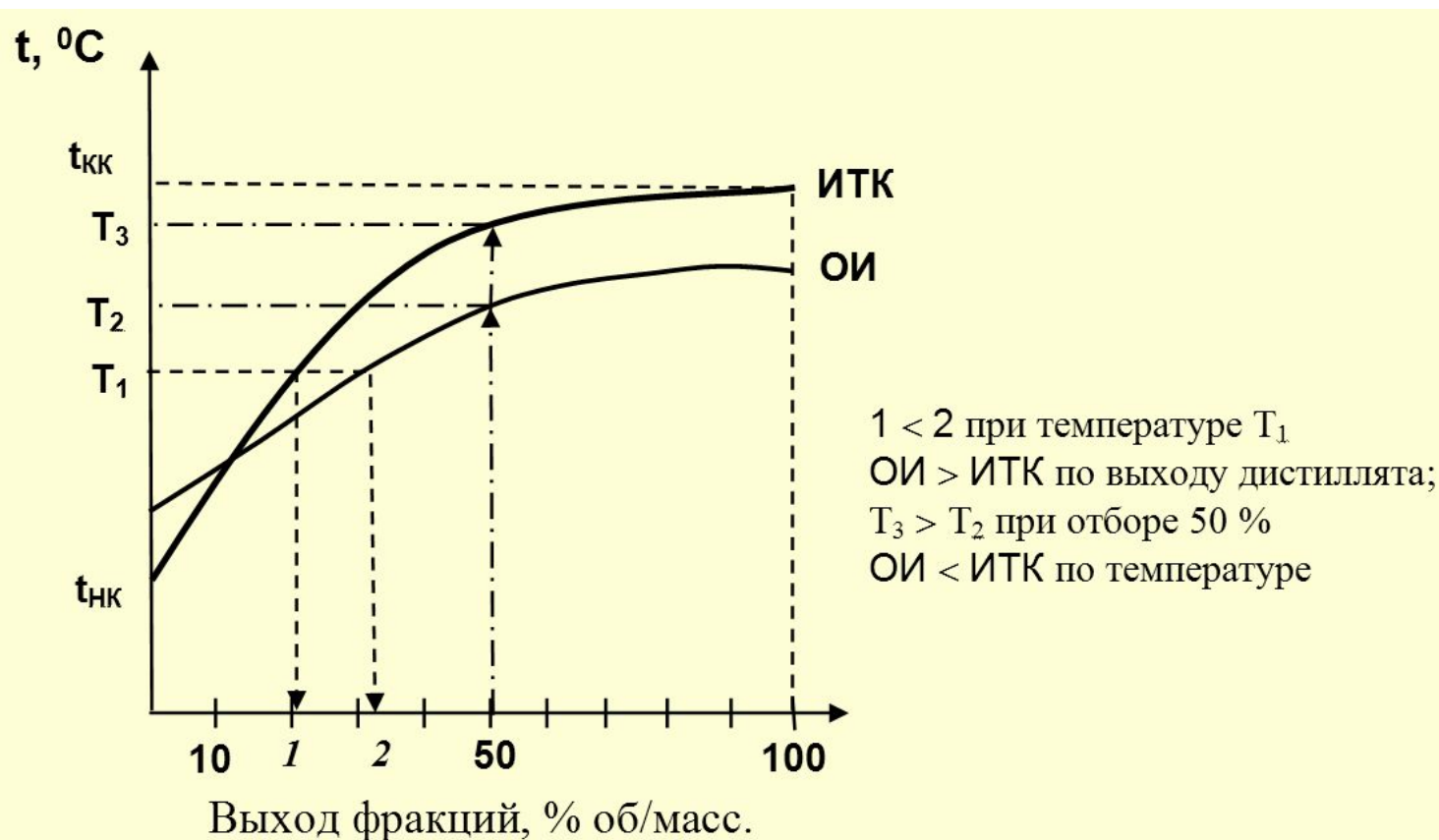


1 — трубчатая печь; 2 — теплообменники; 3 — ректификационная колонна;
4 — конденсатор; 5 — сепаратор; 6 — сборник соляра; 7 — вакуумная колонна

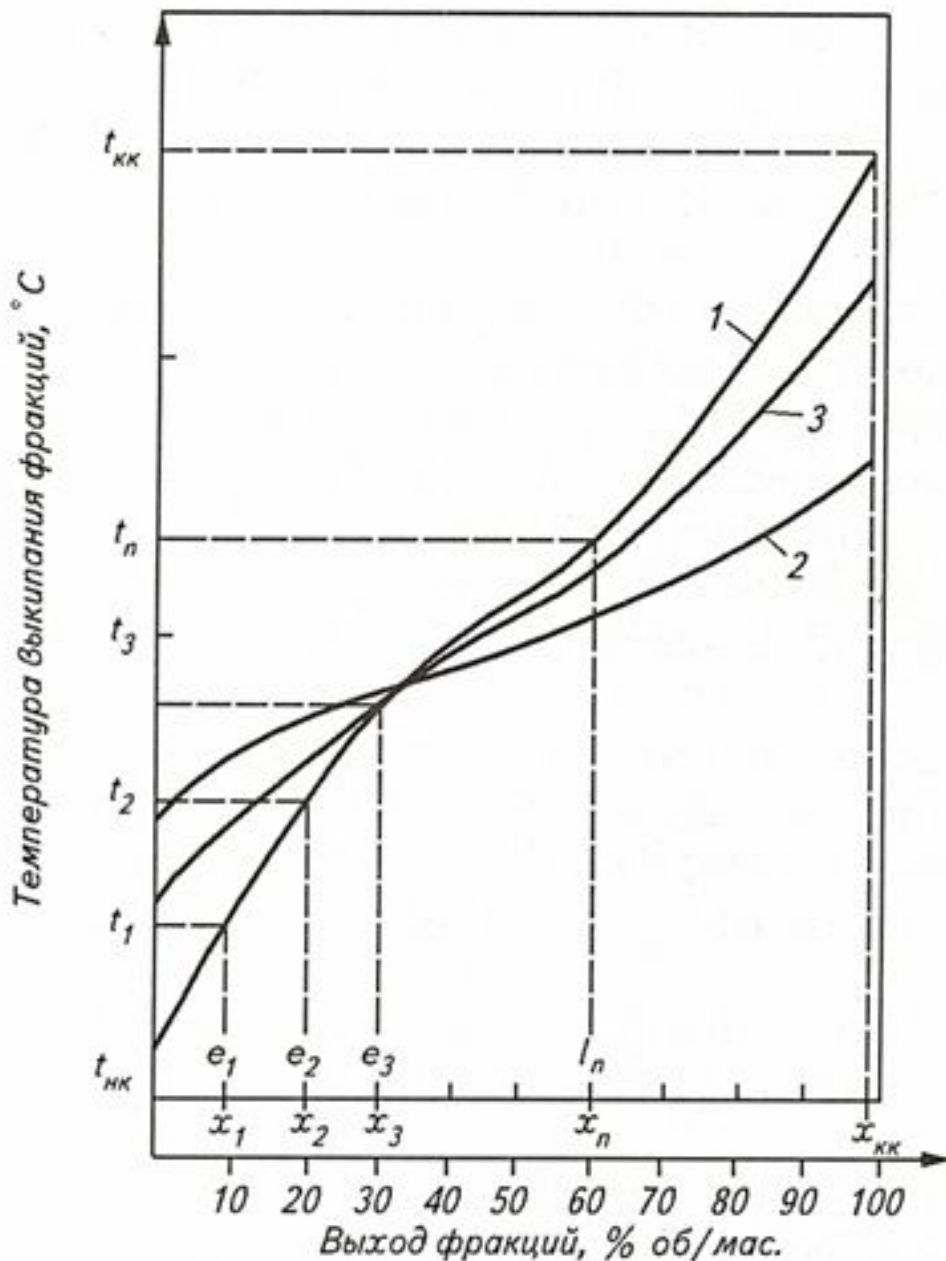
Для построения кривой **ИТК** достаточно одной перегонки, для построения кривой **ОИ** нужна серия перегонок (нагрев до разных температур).

Перегонка **ОИ** даёт не только непрерывность, но и ряд технико-экономических преимуществ:

1. При нагреве до одной и той же температуры, выход фракции больше;
2. Чтобы отобрать одинаковое количество дистиллята при **ОИ** температура нагрева будет ниже, чем при **ИТК**.



Кривые фракционного состава нефти и нефтепродуктов



- 1 – кривая, полученная перегонкой с чёткой ректификацией (кривая ИТК);
 - 2 – кривая однократного испарения (кривая ОИ);
 - 3 – кривая, полученная простой перегонкой (разгонка по Энглеру);
- $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ – температуры кипения при отборе дистиллята в точках $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$;
фракция $t_1 - t_2$ выкипает в количестве $x_2 - x_1$;
 e – массовая доля отгона

Кривая **ОИ** более пологая, чем кривая **ИТК**.

$t_{\text{н.к.}}^{\circ}$ по кривой **ОИ** всегда выше, чем при кривой **ИТК**, вначале в паровую фазу при **ОИ** попадает большее число высококипящих углеводородов;

$t_{\text{к.к.}}^{\circ}$ по кривой **ОИ** ниже, чем по кривой **ИТК**, при однократном испарении из жидкости в паровую фазу переходит часть ранее неиспарившихся лёгких компонентов.

Кривые **ОИ** и **ИТК** пересекаются в одной точке, чаще всего в интервале 30-50 % отбора.

По **ОИ** определяют температурный режим работы перегонных колонн, т.к. перегонка осуществляется этим методом.

Кривая **ОИ** строится долго, необходимо осуществить несколько перегонок.

Имеются несколько методов перевода кривой **ИТК** в **ОИ**.

Химический состав нефти

Основные химические элементы нефти, – углерод (содержание в нефти 83-87 %) и водород (содержание в нефти 11,5-14 %).

По высокому содержанию водорода нефть занимает исключительное положение среди остальных каустобиолитов (горючие полезные ископаемые органического происхождения).

Повышенное содержание водорода объясняет жидкое состояние нефти.

В нефтях содержатся также сера, кислород, азот, называемые гетероатомные компоненты.

Содержание гетероатомных компонентов различно для нефтей различных месторождений:

- ❖ кислорода 0,05 – 0,35 % (в некоторых высокосмолистых нефтях содержание кислорода может быть выше 1 %);.**
- ❖ азота до 1,8 %;**
- ❖ серы до 5%, редко до 10 %.**

Значительно отличаются друг от друга нефти по содержанию серы.

В малосернистых нефтях содержание серы сравнительно мало (0,1 – 1,0 %).

Но в последнее время значительно возросла доля добычи и переработки сернистых нефтей с содержанием серы от 1 до 3 %.

Имеются и сильно осернённые нефти с содержанием серы выше 3 %.

**В малых количествах в нефтях
обнаружены металлы:**

- **кальций Ca;**
- **магний Mg;**
- **железо Fe,**
- **алюминий Al;**
- **кремний Si;**
- **ванадий V;**
- **никель Ni;**
- **натрий Na и др.**

Углеводородный состав нефти многообразен.

В нефтях обнаружены углеводороды всех гомологических рядов.

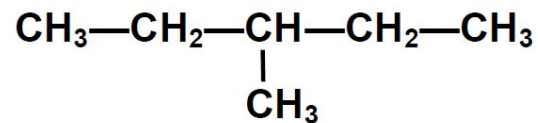
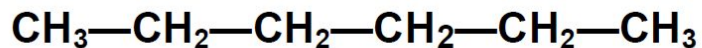
Это парафиновые, нафтеновые, ароматические, гетероатомные и асфальто-смолистые соединения.

Нефти различных месторождений различаются по содержанию углеводородов.

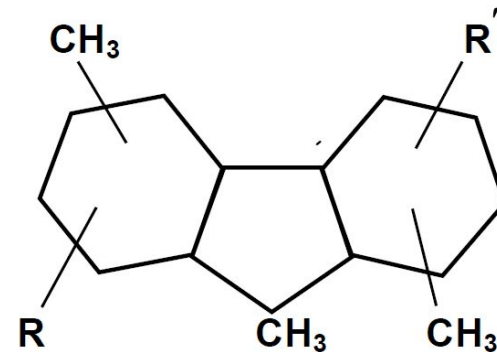
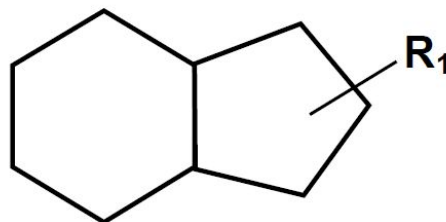
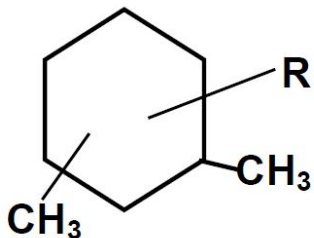
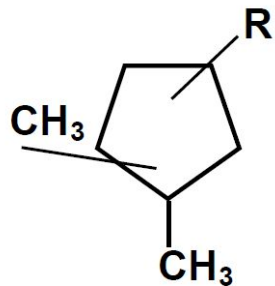
В светлых дистиллятах присутствуют наиболее простые по строению углеводороды с молекулярной массой не более 250-300. Они принадлежат к следующим гомологическим рядам:

- **Парафиновые углеводороды (алканы);**
- **Циклопарафины (циклоалканы), нафтены (алкилциклопентаны, алкилциклогексаны);**
- **Би- и трициклические парафиновые углеводороды (пятичленные, шестичленные, смешанные);**
- **Моноциклические ароматические углеводороды;**
- **Бициклические ароматические углеводороды;**
- **Бициклические смешанные нафтено-ароматические углеводороды.**

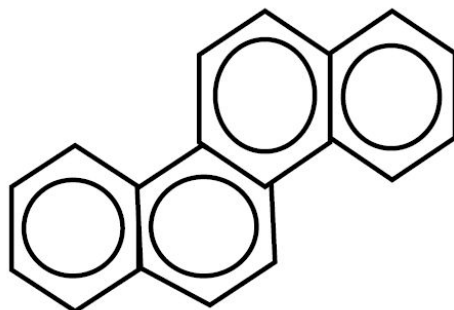
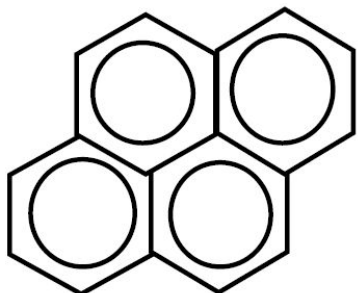
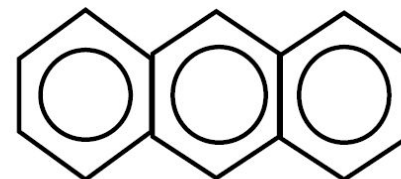
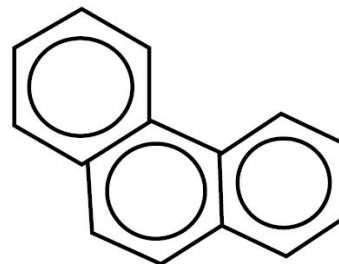
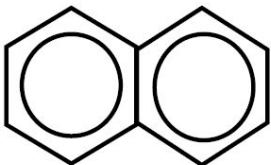
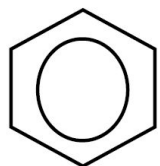
Парафиновые углеводороды нефтей (алканы)



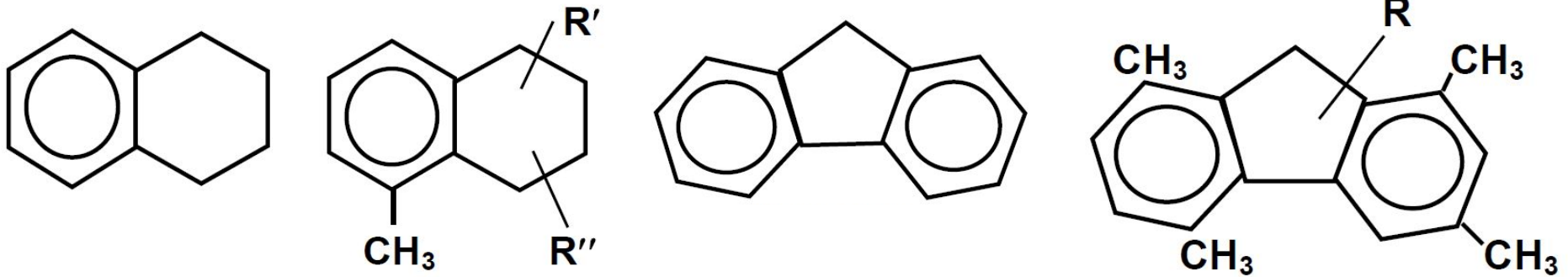
Циклопарафины (циклоалканы), нафтены



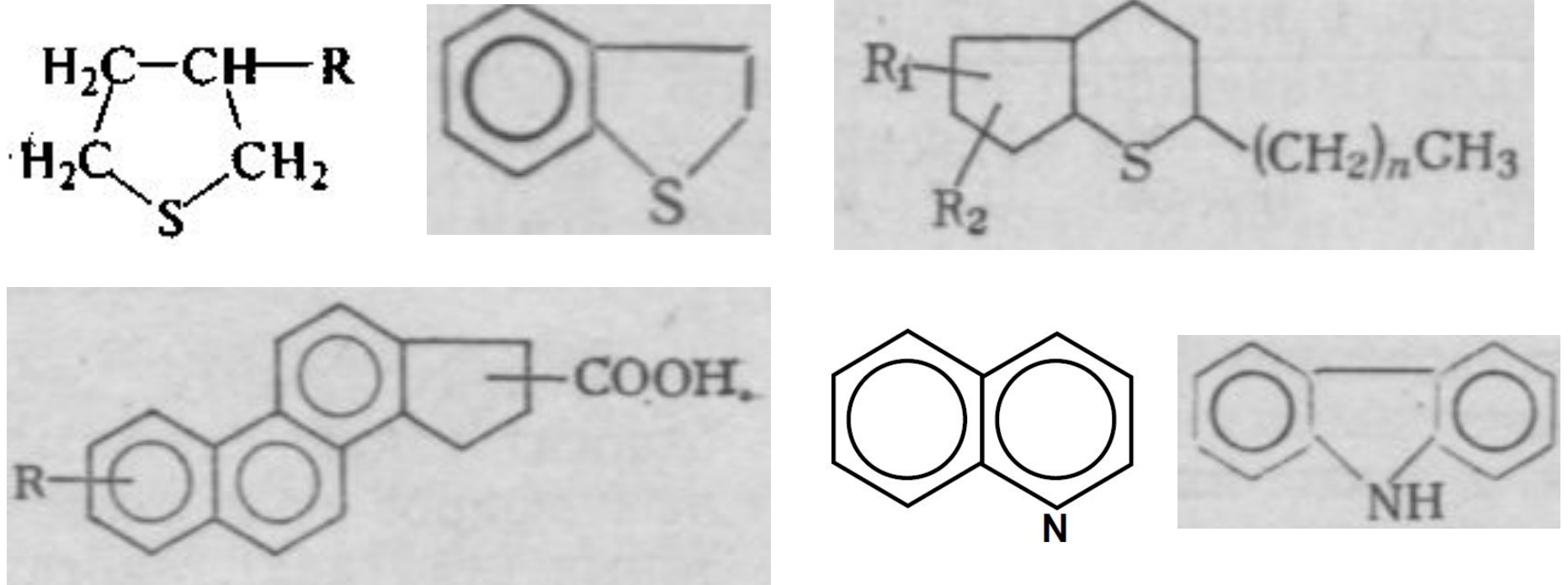
Ароматические углеводороды нефтей



Углеводороды смешанного строения (гибридные)



Гетероатомные соединения нефтей



НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

АЛКЕНЫ: углеводороды с открытой цепью, содержат одну двойную связь.



Пропан



Пропен

Фролов Е.Б. и Смирнов М.Б. (1990г.) обнаружили олефины (до 15 %) во многих образцах природных нефтей. По их мнению, олефины – продукт радиолитического дегидрирования (- H₂) насыщенных углеводородов нефти под действием естественного радиоактивного излучения в недрах.

В бензиновой фракции присутствуют только три класса углеводородов: парафиновые, нафтеновые и ароматические ряда бензола.

В керосиновой и газойлевой фракциях значительную долю составляют уже би- и трициклические углеводороды.

Помимо углеводородов в светлых фракциях нефти присутствуют также:

- **Кислородные соединения** – нафтеновые кислоты и фенолы;
- **Сернистые соединения** – меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены;
- **Азотистые соединения** типа пиридиновых оснований и аминов.

В светлых фракциях количество гетероатомных соединений невелико.

Основная масса **O**, **S** и **N** концентрируется в тёмных фракциях нефти.

В гетероатомных соединениях **S**, **O** и **N** связаны с различными углеводородными радикалами.

На 1 массовую часть гетероатомных элементов приходится 10-20 массовых частей **C** и **H**.

Мало изучен химический состав высокомолекулярной части нефти: мазута и гудрона.

Молекулярная масса компонентов тёмных фракций колеблется от 300 до 1000.

Высокомолекулярная часть нефти представляет собой смесь веществ разнообразного состава и строения.

Можно лишь приблизительно перечислить типы соединений, входящих в эту смесь:

- **Высокомолекулярные парафиновые углеводороды;**
- **Моно- и полициклические циклопарафиновые углеводороды с длинными или короткими боковыми парафиновыми цепями;**
- **Моно- и полициклические ароматические углеводороды с боковыми парафиновыми цепями;**

- **смешанные (гибридные) полициклические нафтено-ароматические углеводороды с боковыми парафиновыми цепями;**
- **разнообразные органические соединения полициклического гибридного характера, молекулы которых состоят из чисто углеродных колец, циклов, содержащих гетероатомы – серу, а иногда кислород или азот, а также длинных или коротких парафиновых цепей;**

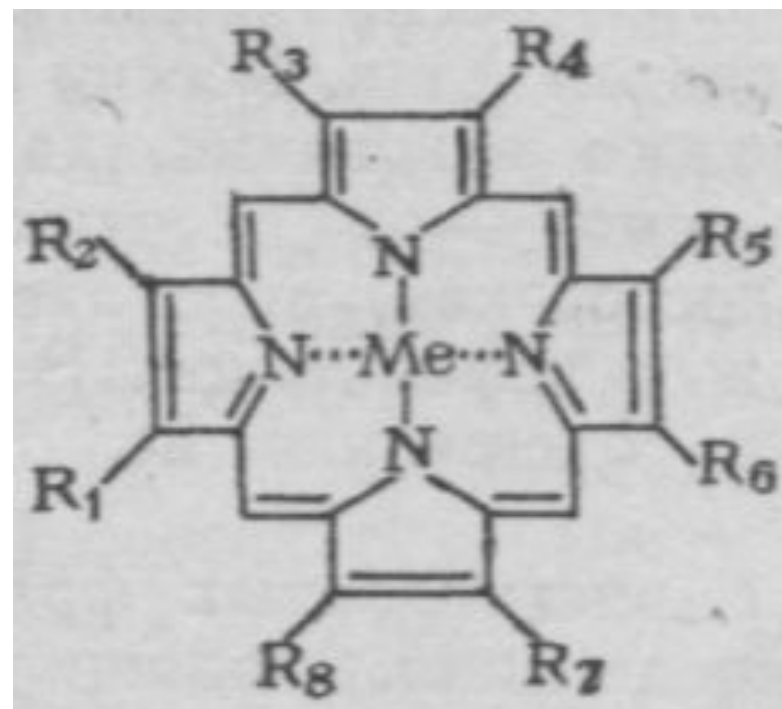
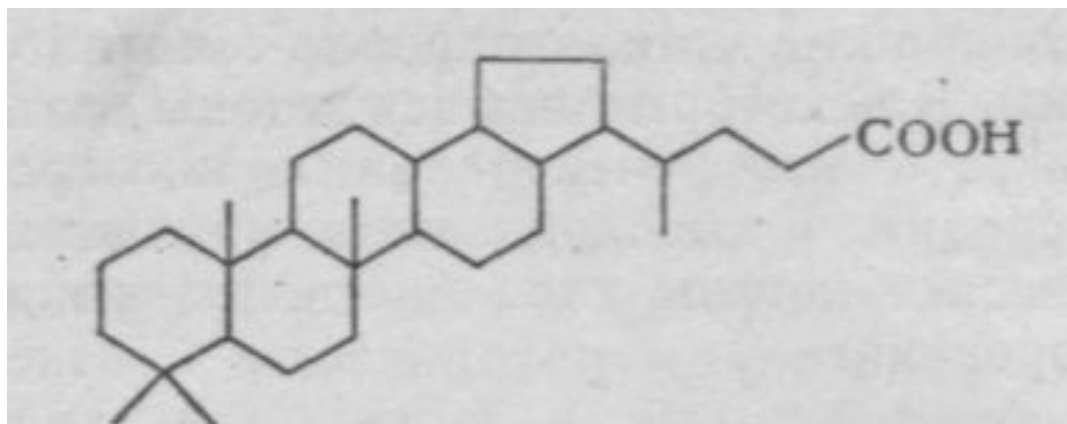
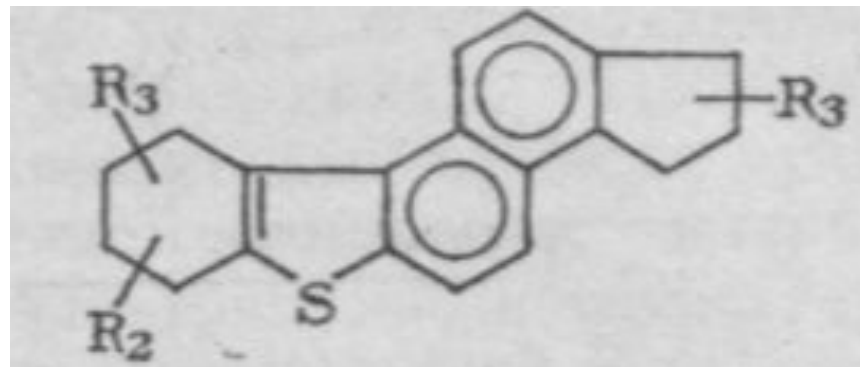
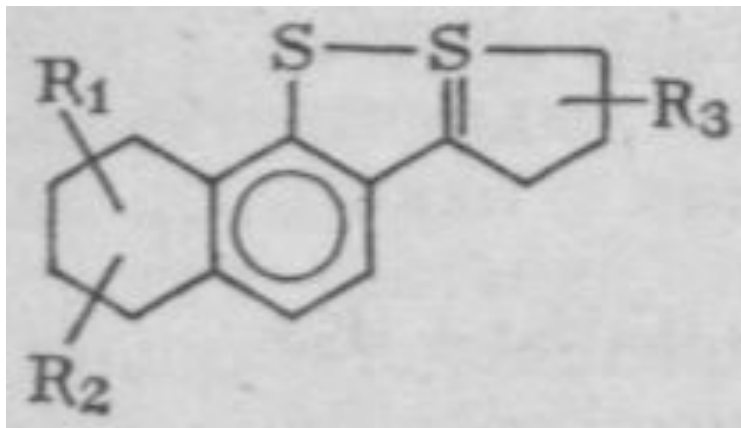
- **смолисто-асфальтеновые вещества – смолы и асфальтены.**

Эти наиболее сложные по строению вещества нефти характеризуются полициклическим строением и обязательным присутствием кислорода.

В них также концентрируется основная масса азота и металлов.

Содержание смол в некоторых нефтях достигает до 30 – 40 %.

Гетероатомные соединения высокомолекулярной части нефти



***Спасибо за
внимание!***

