

Методы
исследования
химического
состава нефти и
продуктов ее
переработки

Единая унифицированная программа исследований (1980)

Общие характеристики нефти:

Плотность;

Вязкость;

Температура застывания и др. физ.-хим. показатели;

Состав растворенных газов;

Содержание смол, смолисто-асфальтеновых
веществ, твердых парафинов

Виды анализа нефти

- 1. Групповой анализ** - определяет отдельно содержание парафиновых, нафтеновых, ароматических и смешанных углеводородов.
- 2. Структурно-групповой** - углеводородный состав нефтяных фракций выражают в виде среднего относительного содержания в них ароматических, нафтеновых и др. циклических структур, а также парафиновых цепей и иных структурных элементов; кроме того, рассчитывают относительное количество углерода в парафинах, нафтенах и ароматических углеводородах.
- 3. Индивидуальный углеводородный состав** - полностью определяется только для газовых и бензиновых фракций.
- 4. Элементный анализ** - состав нефти или её фракций выражают количествами (в %) C, H, S, N, O, а также микроэлементов.

Методы выделения и идентификации компонентов нефти и газа

1. Фракционирование

Фракционирование газов и нефтей в промышленности осуществляется в ректификационных колоннах. Для аналитических и препаративных целей для разделения газа используют специально разработанную В. Подбельняком ректификационную колонну, с помощью которой можно четко определять в углеводородной газовой смеси кроме метана, этана, пропана, более тяжелые углеводороды с близкими температурами кипения (изомеры C_4-C_7).

Низкотемпературное фракционирование углеводородных газов требует больших затрат времени, поэтому разработка метода газовой хроматографии позволила не только сократить затраты времени на анализ, но и значительно улучшить разделительную способность.

Для глубокого исследования химического состава нефтей атмосферная перегонка с многотарельчатыми колоннами вытеснена газожидкостной хроматографией.

Для перегонки высокомолекулярных нефтяных фракций применяют колонны с вращающимся ротором, обеспечивающим получение фракций без разложения 550 °С.

Методы выделения и идентификации компонентов нефти и газа

2. Жидкостная термодиффузия

Жидкостная термодиффузия является новым методом разделения молекул различного строения.

Сущность метода заключается в следующем. Если исследуемую жидкость поместить в кольцевое пространство между двумя коаксиальными цилиндрами, находящимися при различных температурах, то в результате конвекции более тяжелые углеводороды движутся по направлению к холодной стенке и концентрируются на дне, а более легкие – по направлению к теплой стенке и собираются в верхней части колонки. По вертикали создается градиент концентрации, зависимый от термической диффузии.

Метод применяется для разделения углеводородов смазочных масел, причем разделение происходит в соответствии с числом колец. Молекулы с наибольшим числом колец концентрируются в нижней части колонки.

Метод термодиффузии не позволяет разделить ароматические углеводороды от нафтеновых, конденсированные – от неконденсированных.

Недостатком метода является длительность анализа, поэтому он применяется в сочетании с другими методами анализа.

Методы выделения и идентификации компонентов нефти и газа

3. Кристаллизация

Классический метод органической химии – кристаллизация – занимает значительное место в компонентном анализе нефтей.

Отделение твердых компонентов нефтей (депарафинизация) позволяет выделить и очистить отдельные индивидуальные вещества, если разделяемые твердые вещества не образуют твердых растворов.

В 60-х годах Н.Пфанном был разработан эффективный метод для фракционирования и очистки кристаллических веществ, известный под названием «зон плавления». Принцип метода заключается в том, что кристаллическое вещество, помещенное в трубку, подвергается повторным зональным нагревам и охлаждениям. Благодаря периодическому передвижению трубки вперед и назад через серию чередующихся нагревательных и охлаждающих колец каждая зона вещества в трубке многократно перекристаллизовывается причем высоко- и низкоплавкие компоненты концентрируются в разных концах трубки.

Метод зон плавления можно применять не только к кристаллическим веществам, имеющим температуру плавления выше 20–25°C, но и к жидкостям с температурой плавления до 140°C.

Методы выделения и идентификации компонентов нефти и газа

4. Образование комплексов с мочевиной

Способность мочевины образовывать комплексы включения с алканами Способность мочевины образовывать комплексы включения с алканами используется для депарафинизации нефти. Причём мочевина образует комплексы только с *n*-алканами, ибо разветвлённые углеводородные цепи не могут пройти в цилиндрические каналы кристаллов мочевины.

Методы выделения и идентификации компонентов нефти и газа

5. Экстракция

(от лат. *extraho* — *извлекаю*) — метод извлечения вещества) — метод извлечения вещества из раствора) — метод извлечения вещества из раствора или сухой смеси с помощью подходящего растворителя (экстрагента). Для извлечения из смеси применяются растворители, не смешивающиеся с этой смесью.

Большинство сортов смазочных Большинство сортов смазочных масел подвергаются очистке селективными

растворителями Большинство сортов смазочных масел подвергаются очистке селективными растворителями — фурфуролом, фенолом, нитробензолом и др. При смешении таких

растворителей Большинство сортов смазочных масел подвергаются очистке селективными растворителями — фурфуролом, фенолом, нитробензолом и др. При смешении таких

растворителей с минеральными маслами Большинство сортов смазочных масел подвергаются очистке селективными растворителями — фурфуролом, фенолом, нитробензолом и др. При смешении таких

Способы разделения компонентов нефти

Перегонка

- простая;
- с ректификацией;
- молекулярная или перегонка в глубоком вакууме

Методы выделения и идентификации компонентов нефти и газа

Адсорбция

Хроматография

Жидкостная адсорбционная хроматография

Вытеснительная хроматография

Элюентная хроматография

Газо-жидкостная хроматография

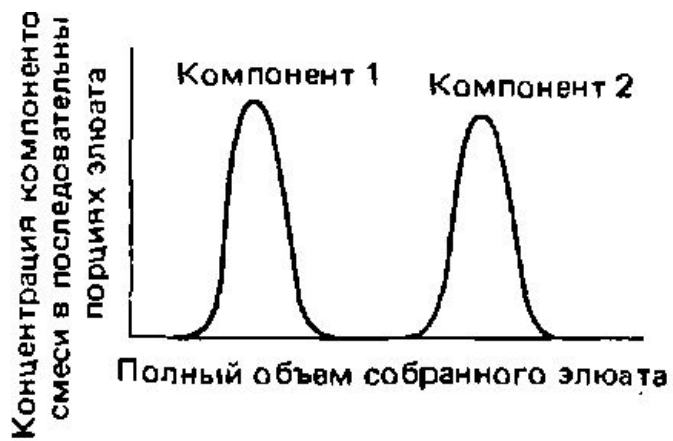
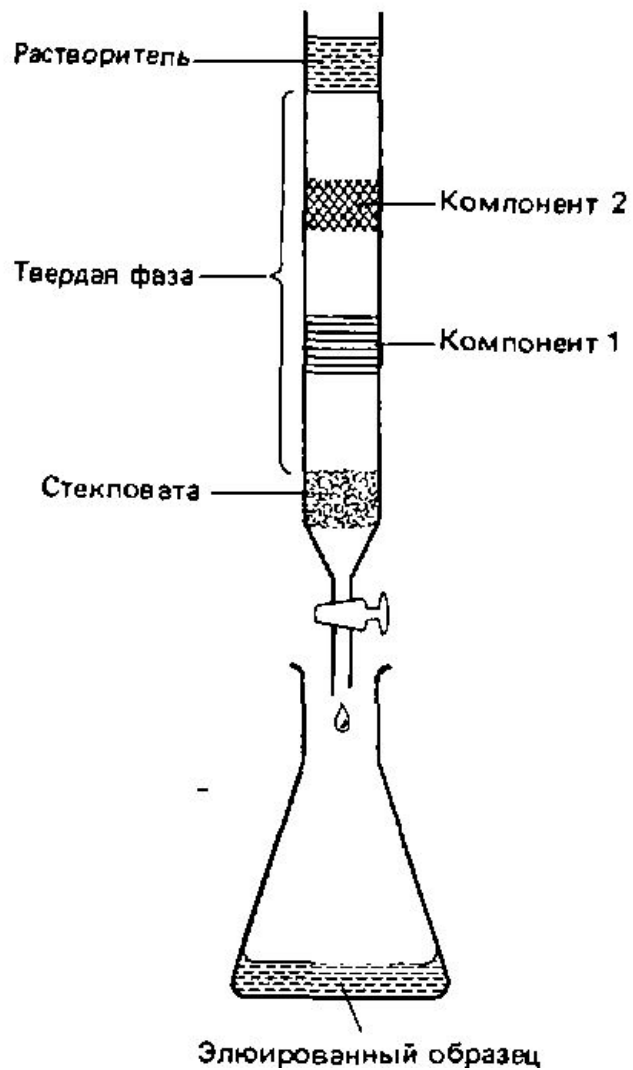
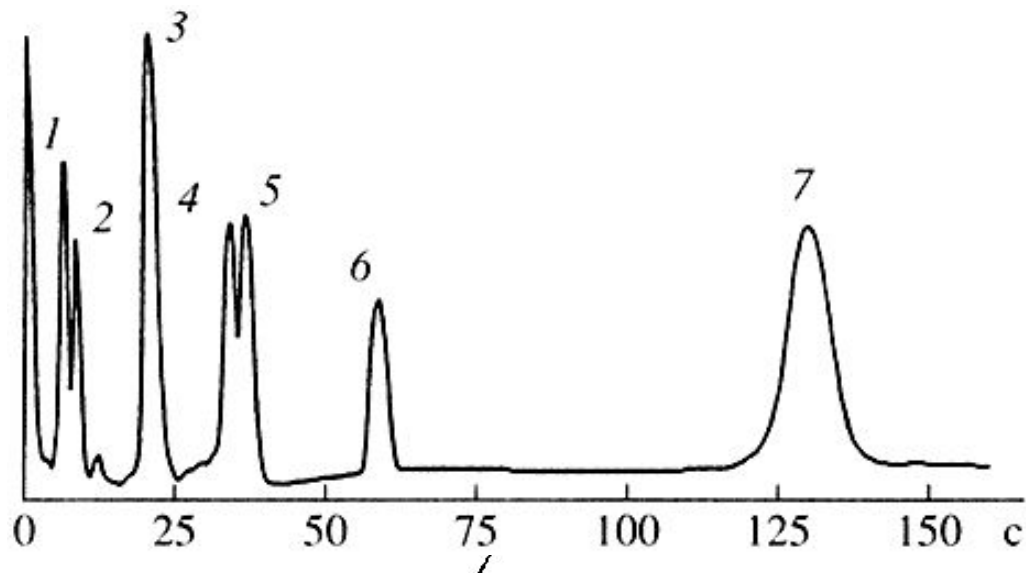


Рис. 6.42. Пики элюирования (идеализированные)



Хроматограф газовый



Спектральные методы анализа и идентификации

Масс-спектрометрия – парафины, нафтены, арены, сернистые соединения.

Инфракрасная спектроскопия – анализ индивидуальных компонентов и функциональных групп.

Ультрафиолетовая спектроскопия – анализ ароматических и полиароматических углеводородов.

Спектральные методы анализа и идентификации

Ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) – для определения структуры отдельных нефтяных компонентов и для характеристики сложных смесей высококипящих фракций нефти;

Спектры рентгеновских лучей – атомы металлов в нефтях и фракциях (ванадий, железо), кристаллическая структура САВ, твердых парафинов;

Спектры комбинационного рассеяния – в сочетании с ИК-спектроскопией и хроматографией для индивидуального состава легких нефтей и бензиновых фракций.