МИНОБРНАУКИ РОССИИ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)

Факультет повышения квалификации

УТВЕРЖДАЮ:

Декан ФПК

_____ Живаева В.В.

« » _____ 2017 г.

Выпускная квалификационная работа

Студента Шевцовой Юлии Ивановны

Вид работы - дипломная работа

Пояснительная записка

СамГТУ ФПК 18.03.01.001.01ПЗ

Тема Физико-химический анализ товарной нефти Крапивинского месторождения.

Нормоконтролер - ст. преподаватель _____ Г.С. Мозговой

(подпись, дата)

Руководитель работы - к.х.н., доцент_____ С.Н. Парфенова

(подпись, дата)

Студент_____ Шевцова Ю.И.

(подпись, дата)

Самара 2017 г.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Самарский государственный технический университет»

Факультет повышения квалификации

ЗАДАНИЕ

НА ВЫПОЛНЕНИЕ ВЫПУСКНОЙ КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Студенту Шевцовой Юлии Ивановне

Вид работы - дипломная работа

Тема: Физико-химический анализ товарной нефти Покровского месторождения.

Исходные данные (или цель работы)

1. Действующие государственные и отраслевые стандарты, технические регламенты, Федеральные Законы.
2. Действующие руководящие документы, отраслевые регламенты, отраслевые технические требования, стандарты предприятия.
3. Исполнительная документация.

Перечень презентационного материала:

Презентация спец. вопроса

Нормоконтролер: ст. преподаватель Мозговой Г.С.

Задание согласовано и принято к исполнению.

Руководитель К.х.н., доцент С.Н. Парфенова

Студент Шевцова Ю.И.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

«Самарский государственный технический университет»

Факультет повышения квалификации

Календарный план

выполнения выпускной квалификационной работы

Студента Шевцовой Юлии Ивановны

Вид работы - дипломная работа

Тема: Физико-химический анализ товарной нефти Крапивинского месторождения

№	Этапы выполнения ВКР	Дата (срок) выполнения		Отметка научного руководителя или заведующего кафедрой о выполнении
		план	факт	
1	Сбор фактического материала (материал по производственной практике, лабораторные, исследовательские работы и др.)			
2	Проведение литературного обзора			
3	Подготовка рукописи ВКР: технологический раздел			
4	Подготовка рукописи ВКР: технический раздел, спецвопрос			

5	Доработка текста ВКР в соответствии с замечаниями научного руководителя			
6	Подготовка доклада и презентационного материала			
7	Утверждение к защите			

Студент _____ Шевцова Ю.И.

Руководитель доцент, к.х.н. _____ С.Н. Парфенова

Декан ФПК, доцент, к.т.н. _____ В. В. Живаева

РЕФЕРАТ

Пояснительная записка содержит: 130 страниц машинописного текста, 23 рисунка, 13 таблиц.

1.Физико-химический анализ, товарная нефть, определение плотности ареометрическим методом по ГОСТ 3900-85. Испытание проводится с применением ареометра АН, термометра ртутного стеклянного ТЛ-4,уставноки для определения плотности.

2. Физико-химический анализ, товарная нефть, массовая доля серы по ГОСТ 51947-02,испытание проводится с применением энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного анализатора, весов аналитических с погрешностью взвешивания не более 0,1мг, пленки проницаемой для рентгеновских лучей, съемной кюветы для образца.

3. Физико-химический анализ, товарная нефть, определение содержания сероводорода ГОСТ 50802-95. Испытание проводится с применением хроматографа ПФД, секундомера, шприца газового, микрошприца, линейки измерительной с ценой деления 1 мм.

В расчетной части проекта выполнены расчеты физико-химических свойств товарной нефти.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение 8

1. Химическая природа и групповой углеводородный состав нефти 15

1.1. Углеводороды нефти 15

1.1.1. Парафиновые углеводороды 15

1.1.2. Непредельные углеводороды 20

1.1.3. Нафтеновые углеводороды 20

1.1.4. ароматические углеводороды 21

2. Неуглеводородные соединения нефти 26

2.1. Сернистые соединения 26

2.2 Азот и азотистые соединения 27

2.3 Кислородные соединения 28

3. Физико-химические свойства нефти и нефтепродуктов 32

3.1. Плотность 32

3.2. Молекулярная масса 34

3.3. Давление насыщенный паров 36

3.4. Испарение и кипение. Фракционный состав 42

3.5. Вязкость 47

3.6. Тепловые свойства 51

3.7. Температуры вспышки, воспламенения, самовоспламенения, застывания и плавления 54

3.8. Низкотемпературные свойства нефтепродуктов 57

3.9. Малакометрические свойства нефтепродуктов 57

3.10. Растворимость и растворяющая способность 59

3.11. Поверхностное напряжение 62

3.12. Электрические свойства 63

3.13. Оптические свойства 64

3.14. Антидетонационные свойств бензинов 66

3.15. Воспламеняемость дизельных топлив 69

4.Классификации и товарные характеристики нефти и нефтепродуктов 72

4.1. Классификация нефти 72

4.2. Характеристика товарных нефтепродуктов 72
4.3. Топлива 73
4.4. Нефтяные масла 76
4.5. Парафины, церезины, вазелины 79
4.6. Нефтяные битумы 80
4.7. Прочие нефтепродукты 81
5. Методы очистки 83
5.1. Очистка от механических примесей 83
5.2. Очистка от химических соединений 83
5.3. Осушка газов 85
6. Поточная схема переработки нефти 89
7. Методы и схемы изучение химического состава углеводородов нефти 94
7.1. Неинструментальные методы анализа 97
7.2. Инструментальные методы анализа 101
8. Описательная часть 105
8.1. Сера 105
8.2. Характеристика метода определения сероводорода по ГОСТ 51947-02 106
8.3. Сероводород 120
8.4. Характеристика метода определения сероводорода по ГОСТ50802-95 122
9.Промышленная безопасность и охрана труда 138
Заключение 141
Список литературы 142

ВВЕДЕНИЕ

Развитие экономики России невозможно без обеспечения отечественной нефтеперерабатывающей промышленности нефтью для производства нефтепродуктов и сырья для нефтехимической промышленности.

Происхождение нефти и формирование ее залежей является в течение многих лет одной из наиболее сложных проблем современного естествознания. Кроме чисто познавательного интереса ее решение имеет большое практическое значение, так как позволяет сознательно подходить к задачам поиска и разведки нефтяных месторождений и оценке промышленных и прогнозных ее запасов.

Первые гипотезы о происхождении нефти возникли во второй половине XVIII в. (Ломоносов). При решении этой проблемы наметились две линии – неорганического и органического происхождения. Дискуссии по этому поводу продолжаются и до сегодняшнего дня, однако большинство ученых являются сторонниками теории биогенного происхождения нефти.

Одним из вариантов гипотезы неорганического происхождения нефти является космическая гипотеза Соколова, согласно которой нефть образовалась в эпоху формирования планет Солнечной системы. Образовавшиеся углеводороды поглощались магмой и оказывались в недрах планеты Земля, а затем по трещинам и разломам проникали в осадочные породы земной коры. Согласно этой гипотезе «земная» нефть является продуктом превращения первичных углеводородов космоса, попавших на Землю с другими формами космической материи. Следует заметить, что никаких серьезных доводов в пользу этой гипотезы не существует.

Более убедительно для своего времени выглядела карбидная гипотеза Менделеева. Известно, что некоторые металлы при высоких температурах могут взаимодействовать с углеродом и водой, образуя углеводороды. По этой гипотезе вода проникала по трещинам вглубь Земли на несколько километров, где и протекали реакции образования углеводородов. Под действием высоких

температур в недрах углеводороды испарялись и поднимались в область меньших давлений в наружную холодную оболочку Земли, сложенную осадочными породами, где и должны были формироваться промышленные запасы нефти и газа. Но гипотеза Менделеева вызывает следующие возражения. Нефть чрезвычайно сложна по своему химическому составу, и все это многообразие углеводородов нельзя объяснить с позиции карбидной теории. Совершенно непонятно также, как могла вода попадать из области низких давлений на поверхности в области высоких, существующих в недрах Земли.

К числу минеральных надо отнести и так называемую магматическую гипотезу. Согласно ее представлениям жидкая нефть изначально содержится или же образуется в магме в незначительных концентрациях и по трещинам и разломам проникает в осадочные породы, заполняя поровые песчаники. Ни механизм образования нефти, ни механизм ее миграции из магматических пород в осадочные гипотеза не раскрывает.

Как можно видеть, неорганические гипотезы находятся в противоречии и с геологическими данными, и с современными знаниями о составе нефтей.

Идея органического происхождения нефти впервые была высказана Ломоносовым (1763г.) Известен ряд гипотез органического происхождения нефти, по-разному трактующих состав исходного материала, механизм его превращения в нефть, условия и форму ее накопления и захоронения, факторы и виды миграции нефти. Связанное рассмотрение всех вариантов органической гипотезы позволило Вассоевичу назвать ее органической осадочно-миграционной теорией, которая достаточно аргументирована как с геологической, так и с геохимической точки зрения.

Геологическая аргументация заключается в следующем.

Большинство промышленных залежей нефти приурочено к осадочным отложениям.

Существует явная и прямая связь между процессами нефтеобразования, углеобразования и процессами накопления битумов и дисперсного органического вещества.

Нефть и генетически с ней связанные асфальты имеют сходный состав с другими горючими ископаемыми органического происхождения – углями и сланцами.

Процессы нефтеобразования совершались во все геологические эпохи (от 500 млн лет до 20-30 млн лет)

Геохимическая аргументация состоит в следующем.

В нефти обнаружены оптически активные вещества биогенного происхождения. Такие же вещества найдены в битумоидах осадочных пород, с которыми нефть генетически связана. Битумоиды – это части дисперсного органического вещества осадочных пород, извлекаемые из него хлороформом и другими органическими растворителями.

В составе нефти содержатся также соединения, имеющие бесспорно биогенное происхождение. Их называют биологическими метками или биологическими маркерами. Это порфирины, алканы нормального строения, углеводороды изопреноидного и стероидного строения. Такие же соединения обнаружены и в битумоидах дисперсного органического вещества осадочных пород. Кстати, хроматографический и масс-спектрометрический анализы показали на большое сходство между фракциями C_6–C_9 нефти и битумоидов.

По органической теории происхождения нефти источник ее образования – органические остатки преимущественно низших растительных и животных организмов, обитавших как в толще воды (планктон) так и на дне водоемов (бентос). Органический материал скапливается на дне водоема и постепенно опускается все глубже в недра земли, образуя в составе осадочных горных пород рассеянное органическое вещество.

Превращения углеводов, входящих в состав отмерших организмов, начинается еще в водной среде. В верхнем слое донного осадка, в аэробной среде может быть полностью минерализована даже клетчатка – наиболее

устойчивая среди полисахаридов. В анаэробных условиях, когда происходят различные виды брожений, выделяются H_2O, CO_2, CH_4 и H_2. Микроорганизмы, использующие в качестве питания углеводы, синтезируют другие компоненты, в том числе липиды. Последние могли быть возможными источниками нефти.

Органическое вещество отмерших организмов фито- и зоопланктона, а также и более организованных форм в водной толще и в донных илах испытывает более интенсивные преобразования. Интенсивная микробиологическая деятельность сопровождается распадом первичного субстрата и образованием бактериальной биомассы. Появляются первичные углеводороды, и начинаются чисто химические процессы: поликонденсации, полимеризации непредельных и прочие. Возникают вещества, составляющие основу органической части нефти – керогена и, в частности, его сапропелевой части.

По мере погружения осадка (до глубины 100-200 м) анаэробные бактериальные процессы постепенно затухают и окисление органического вещества прекращается. Кероген вступает в стадию физико-химических преобразований, определяемых температурой и давлением в недрах.

На начальных стадиях погружения осадков (обычно 1,5-2,0 км) при росте температур до 50-60^{0}С полимерная структура керогена изменяется незначительно: декарбоксилирование, дегидратация, отрыв периферических функциональных групп за счет выделения газов (H_2O, CO_2, NH_3 и CH_4). В битумоидной фракции керогена несколько возрастает содержание углеводородов, но снижается содержание водорода и гетероатомов. При дальнейшем погружении до 2500-3500 м и возрастании температуры до 80-170^{0}С начинается активная деструкция основных структур керогена. Образующиеся битуминозные вещества содержат уже практически весь комплекс алканоцикланов и аренов от низко- до высокомолекулярных их представителей, а также значительное количество сложных гетероциклических соединений и асфальто-смолистых веществ. Эта стадия деструкции значительной части керогена с образованием преобладающей массы

углеводородов получила название главной фазы нефтеобразования (ГФН). Одновременно с образованием большого количества нефтяных углеводородов начинается их десорбция и первичный вынос вместе с газом и водой из глинистых и карбонатно-глинистых уплотняющихся осадков в проницаемые песчаные пласты-резервуары за счет значительного перепада давлений. Это наименее разработанная часть проблемы нефтеобразования.

Среднее содержание органического вещества в карбонатно-глинистых породах составляет 1,5 – 2,0%, тогда как на долю битуминозных веществ приходится не более десятых и сотых долей процента от породы, поэтому сложно объяснить процесс первичной миграции этих крайне рассеянных количеств вещества, притом находящихся в сорбированном состоянии. Побудителем миграции может быть только агент, пронизывающий всю толщу пород и селективно десорбирующий наиболее подвижные битуминозные вещества, перемещая их в область пониженных давлений. В качестве таких растворителей (десорбентов) принципиально мыслимы только газ и вода. Следовательно, первичная миграция нефти возможна или в водном растворе, или же в растворенном газе. Углеводороды нефти способны мигрировать с водой, насыщенной газами и солями, в виде истинных, коллоидных и эмульсионных растворов в большом диапазоне температур и давлений.

Растворяющая способность нефтей и битумоидов в сжатых природных газах резко возрастает в ряду «метан – диоксид углерода – пропан – высшие гомологи метана». Наибольшая растворимость у алканов, далее идут циклоалканы, арены, смолы, асфальтены. Как показали расчеты, миграция нефти и газов в однофазовом состоянии при наличии необходимых давлений и температур вполне возможна. С изменением условий в результате ретроградной конденсации отдельные части нефти могут выделяться в виде жидкой фазы. Процессы пластовой миграции неизбежно сопровождаются изменением компонентов. В общем случае дифференциация их при движении по пласту происходит в направлении облегчения, метанизации, снижения гетероатомных соединений и их цикличности.

Согласно органической теории источником углеводородов нефти являлись компоненты дисперсного органического вещества сапропелевой природы. Процесс происходил в главную фазу нефтеобразования (ГФН), на глубине, при 100-200^{0}С, термически или термокаталитически под воздействием глин. Глины, являясь природными алюмосиликатными катализаторами, стимулируют реакции дегидратации спиртов и декарбоксилирования кислот в углеводороды, изомеризации и полимеризации алкенов, деструкции и диспропорционирования водорода и многие другие.

Анализ современных данных свидетельствует о том, что нефть при многообразии ее состава, представляет собой сочетание единых по генезису двух групп соединений. К первой относятся соединения с унаследованной структурой молекул органического вещества, которые претерпели лишь небольшие превращения – потерю тех или иных функциональных групп или радикалов, но сохранившие основной скелет биомолекул. Вторую группу составляют соединения, образовавшиеся в результате глубоких и необратимых процессов превращения органического вещества и возникновения на этой основе соединений, не свойственных биологическим системам. К последним относятся, главным образом, циклоалканы, арены и смешанные циклоарены.

Алканы в нефти наиболее широко представлены в виде соединений нормального строения и монометилзамещенных с различным положением метильной группы в цепи. Значительно меньше ди-, три- и тетраметилалканов, а также углеводородов изопреноидного строения и др. Общее содержание алканов в нефтях меняется в широких пределах – от долей процента до 30% и более. На содержание алканов в нефтях влияют как исходные органические вещества, так и последующие их превращения. Главным источником образования алканов, как и других углеводородов, являются жирные кислоты – основные составляющие липидов морской растительности и зоопланктона. Образующиеся углеводороды имеют на один углеродный атом меньше, чем исходные жирные кислоты. Углеводороды с большим числом атомов углерода

могли появиться в результате реакции кетонизации части кислоты с образованием стеарона:

$2C_{17}H_{35}COOH \rightarrow C_{17}H_{35}COC_{17}H_{35} + H_2O + CO_2$

В дальнейшем протекает процесс восстановления стеарона с получением пентатриаконтана $C_{35}H_{72}$. Разветвленные алканы получаются по более сложной схеме, в которой превращение липидов сопровождается интенсивными реакциями их деструкции и последующими реакциями каталитических превращений, дающих начало разветвленным алканам.

Циклоалкановые углеводороды могли образоваться путем превращения непредельных кислот в лактоны, кетоны и затем в соответствующие циклоалканы (нафтены) или в арены. Основная масса аренов образуется при термической и термокаталитической деструкции сапропелевого органического вещества. Химическую основу процесса составляют реакции полимеризации непредельных жирных кислот и других непредельных соединений. Таким образом, все вышеперечисленные факты и суждения являются достаточно убедительными доказательствами органического происхождения нефти.

В данном дипломном проекте, представлена технология определения физико-химических свойств нефти товарной нефти Покровского месторождения и рассмотрен вопрос определения массовой доли воды в нефти по методике «Определение плотности ареометрическим методом» в соответствии с ГОСТ 3900-85, «Определение массовой доли воды» в соответствии с ГОСТ 2477-65, «Определение массовой концентрации хлористых солей» в соответствии с ГОСТ 21534-76.

1.Химическая природа и углеводородный состав нефти.

По внешнему виду нефть представляет собой маслянистую жидкость черно-коричневого цвета с характерным запахом. По химическому составу она является сложной смесью углеводородов разной структуры и молекулярной массы. Углеводороды нефти представлены тремя группами: парафиновые (алканы), нафтеновые (циклоалканы) и ароматические (арены), а также смешанные или гибридные структуры. Углеводородная часть нефти содержит 83-87%(мас.) углерода и 11-14% водорода. Кроме углеводородов нефть содержит и неуглеводородные компоненты: серу 0,1-8%, азот 0,02-1,7% и кислород 0,05-3,6%. В золе от сгорания нефти в небольших количествах найдено около 60 химических элементов: ванадий, никель, железо, кобальт, медь, кремний, хлор, йод, фосфор, мышьяк и др.

1.1. Углеводороды нефти.

1.1.1.Парафиновые углеводороды

При нормальных условиях парафиновые углеводороды C_1-C_4 являются газами, C_5-C_{16} – жидкостями, C_{17} и выше – твердыми веществами. Низшие члены этого ряда – метан, этан, пропан и бутаны – находятся в нефти в растворенном состоянии. Они называются попутными нефтяными газами. В процессе добычи нефти в стволе скважины, сепараторе, трубопроводах происходит выделение из нефти растворенного в ней газа. Количество газа (в $м^3$), приходящееся на 1 т добытой нефти, отсепарированной на поверхности земли при снижении давления до атмосферного, и приведенное к стандартным условиям ($t=20^0C$), называется газовым фактором. Он колеблется от 5 до 500 для различных месторождений.

В отличие от попутных газов природный газ добывается из газовых скважин и состоит в основном из метана (98% объем.) и небольших количеств остальных газовых углеводородов, а также может содержать сероводород, углекислый газ, азот, иногда гелий и аргон.

Газы, добываемые в газоконденсатных месторождениях, также состоят в основном из метана, но содержат некоторое количество высококипящих углеводородов (от бензиновых до соляровых фракций). Метан и высококипящие углеводороды в условиях пластового давления находятся в однофазовом (газовом) состоянии. При снижении давления на выходе из скважины высококипящие углеводороды выделяются и осаждаются в виде жидкой фазы. На некоторых газоконденсатных месторождениях на 1 $м^3$ извлеченного из пласта газа приходится до 500 $см^3$ жидких углеводородов.

Выделившийся в сепараторах конденсат поступает на газо- или нефтеперерабатывающий завод, где подвергается разделению на сжиженный газ, бензин и дизельное топливо.

Углеводородные газы, содержащие менее 50 $г/нм^3$ тяжелых углеводородов (от пропана и выше), называют сухими или тощими. При содержании C_3 и выше от 50 до 150 $г/м^3$ газы относят к промежуточной категории, а при большем содержании тяжелых углеводородов – к жирным. Из них выделяют газовый бензин, сжиженные газы и индивидуальные углеводороды для органического синтеза. Сжиженные газы применяются в качестве сырья в химической промышленности, используются как моторное топливо, а также как бытовое топливо для газификации населенных пунктов. Основным потребителем сжиженных газов являются нефтехимические производства. Этан, пропан, н-бутан, а также газовый бензин служат сырьем для производства этилена, из которого, в свою очередь, получают этиловый спирт, глицерин, диэтиленгликоль, ацетальдегид, дихлорэтан, хлористый этил и др. В результате дальнейшей переработки этих химических продуктов получают лаки, растворители, красители, моющие средства, синтетический каучук и др. Полимеризацией этилена получают полиэтилен, имеющий самое широкое применение.

В табл. 2.1 приведен состав природных (Саратовский) и попутных (Туймазинский) нефтяных газов.

Таблица 2.1

Состав природных и попутных нефтяных газов (% объем.)

Компоненты	Саратовский сухой	Туймазинский жирный
Метан	94,7	41,9
Этан	1,8	20,0
Пропан	0,25	17,3
Изобутан	–	2,2
Норм. Бутан	0,05	5,7
Пентан и высшие	–	3,3
Диоксид углерода	0,2	0,2
Азот	3,0	9,4

Что касается нефтезаводских газов, то они более разнообразны по составу и в них почти во всех содержатся непредельные компоненты (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Состав углеводородных газов различных процессов переработки нефти

Компоненты	Термический крекинг	Замедленное коксование	Непрерывное коксование	Каталитический крекинг	Каталитический риформинг	Гидро-крекинг
H_2	0,2	0,4	1,3	0,8	6,0	–
CH_4	16,0	35,9	25,2	6,5	6,0	7,3
C_2H_4	2,5	1,7	10,7	3,1	-	–
C_2H_6	17,0	18,2	18,4	6,0	17,0	47,1
C_3H_6	9,0	5,9	16,5	15,0	–	–

C_3H_8	21,5	17,0	11,9	13,5 4,0	35,0	–
i-C_4H_8	4,5	2,3	12,0	4,0	–	–
n-C_4H_8	9,8	3,7		16,0	–	–
i-C_4H_{10}	5,0	5,6	4,0	22,7	16,0	45,6
n-C_4H_{10}	14,5	9,3		12,4	20,0	
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Σ непред.	25,8	13,6	29,2	38,1	0	0

Температуры кипения газообразных углеводородов следующие: метана -162^{0}С, этана -89^{0}С, этилена -104^{0}С, пропана -42^{0}С, пропилена -48^{0}С, н-бутана -0,6^{0}С, 1-бутена (бутилена) -6^{0}С, цис-бутена-2 3,7^{0}С , транс-бутена-2 1^{0}С, изобутана -11,7^{0}С, изобутена (изобутилена) -7^{0}С. Метан используется как бытовое и промышленное топливо, а также для получения сажи и ацетилена. Этан применяется для синтеза этилового спирта, полиэтилена, полистирола и других продуктов нефтехимического синтеза. Пропан используется как бытовое топливо в районах не газифицированной местности. Бутаны применяются для синтеза высокооктановых компонентов бензина, получения каучука через дивинил, синтеза эффективной антиокислительной присадки к маслам (ионола) и других продуктов.

Если добычу природного газа можно регулировать в зависимости от мощности промысловых газосборных объектов, пропускной способности магистральных газопроводов и наличия потребителей, то количество нефтяного газа, извлекаемого из пласта одновременно с нефтью, в основном зависит от объема добываемой нефти. В тех случаях, когда сбор газа не подготовлен и его невозможно использовать, газ сжигают на факелах, чтобы не приостанавливать добычу нефти и не загрязнять атмосферу. Поэтому при добыче нефтяного газа неизбежны в большей или меньшей степени его потери.

Отделение нефтяного газа от нефти, сбор и транспортирование его – сложная техническая задача, которая, к сожалению, до сих пор удовлетворительно не решена.

Жидкие парафиновые углеводороды начинаются с пентанов. Температура кипения н-пентана равна 36^0С, 2-метилбутана $27,8^0$С, 2,2-диметилпропана $9,5^0$С. Гексаны начинают кипеть с 69^0 С.

Парафиновые углеводороды от пентана до гексадекана при нормальных условиях находятся в жидком состоянии. Они входят в состав бензиновых и керосиновых фракций нефтей. Парафиновые углеводороды имеют общую формулу C_nH_{2n+2}, где n – число атомов углерода. Они бывают нормального строения и с разветвленной цепью. Последние в бензинах повышают его качество (октановое число). Парафиновые углеводороды нормального строения более желательны в реактивных керосинах, дизельных топливах и в смазочных маслах, однако до определенных пределов концентраций, так как они повышают температуру застывания нефтепродукта.

Парафиновые углеводороды C_{17} и выше при нормальных условиях представляют собой твердые вещества, температура плавления которых с увеличением молекулярной массы повышается. Они входят в состав товарных парафинов и церезинов. Парафины характеризуются пластинчатой или ленточной структурой кристаллов, температура плавления их колеблется от 40 до 70^0С, число углеродных атомов – от 21 до 32, молекулярная масса – от 300 до 450.

Кристаллы церезинов имеют игольчатое строение. В их состав наряду с парафиновыми углеводородами входят твердые нафтеновые и ароматические углеводороды с длинными цепями. При одинаковых температурах плавления церезины характеризуются большими по сравнению с парафинами значениями вязкости и молярной массы.

Исследованиями было установлено, что низкоплавкие твердые парафины представляют собой, в основном, углеводороды нормального строения, тогда

как в состав более высокоплавких продуктов – товарных церезинов входят их изомерные формы.

Парафины и церезины применяются для изготовления свечей, для пропитки соломки спичек, в производстве восковой бумаги, в качестве диэлектрика в электро- и радиотехнике. При окислении очищенного парафина воздухом в присутствии катализаторов образуются карбоновые кислоты, применяемые для изготовления мыла. Крекингом парафина получают α-олефины – сырье для производства моющих веществ и др. В сырых нефтях олефины, за редким исключением , не встречаются.

1.1.2 Непредельные углеводороды

Значительные количества олефинов получаются в процессах деструктивной переработки нефти. Олефины очень реакционноспособны, легко полимеризуются, осмоляются, что приводит к снижению срока службы и хранения нефтепродуктов. Непредельные углеводороды нежелательны в моторных топливах, смазочных маслах, однако, многие олефины используются для получения полиэтилена, полипропилена, каучука, синтетического спирта, пластмасс и других продуктов. Особенно ценны как химическое сырье непредельные газовые углеводороды: этилен, пропилен, изобутилен. Они получаются в качестве попутных продуктов при деструктивной переработке нефти (см. табл.2.2), а также в качестве целевых продуктов в специальных процессах. Общая формула непредельных углеводородов C_nH_{2n}. В сырых нефтях олефины, за редким исключением, не встречаются.

1.1.3 Нафтеновые углеводороды

Нафтеновые углеводороды (циклоалканы) C_nH_{2n} фракций нефтей состоят, в основном, из гомологов циклопентана и циклогексана. Обнаружены нафтены, содержащие до четырех циклов в молекуле. Общей закономерности распределения нафтенов в нефтях с ростом температуры кипения не

обнаружено, т.е. в одних нефтях содержание их с утяжелением фракций возрастает, в других – оно остается неизменным или понижается (табл.2.3).

Таблица 2.3

Содержание нафтеновых углеводородов во фракциях нефтей

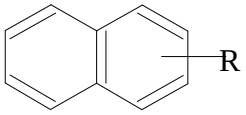
(% мас. На фракцию)

Нефти	**Пределы кипения фракций**				
	60-95^{0}C	95-122^{0}C	122-	150-	200-
Шаимская (Западная Сибирь)	42	40	36	33	74
Грозненская парафинистая	34	37	30	29	23
Туймазинская (Башкортостан)	26	30	26	24	24
Ромашкинская (Татарстан)	16,9	22,3	38,2	30,4	22,7

Нафтеновые углеводороды желательны во всех нефтепродуктах, как в топливах, так и в смазочных маслах. Нафтеновые углеводороды в бензинах повышают их эксплуатационные свойства, в смазочных маслах обеспечивают малое изменение вязкости с изменением температуры. В реактивных керосинах нафтеновые обусловливают повышение плотности топлива, т.е. дальность полета при неизменном объеме топливных баков. Кроме того, нафтеновые углеводороды легких фракций нефтей широко используются в качестве сырья для получения ароматических углеводородов: бензола, толуола, ксилолов.

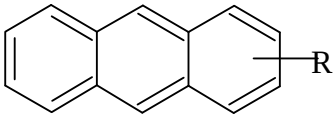
1.1.4 Ароматические углеводороды

В состав нефтей входят ароматические углеводороды с числом циклов от одного до четырех. В бензиновых фракциях, выкипающих до 200^{0}C, ароматические углеводороды представлены гомологами бензола; в керосиновых фракциях, выкипающих в пределах 200-300^{0}C, – производными нафталина:



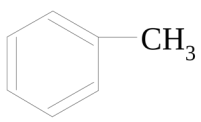
в газойлевых фракциях (400-500^{0}C) – гомологами антрацена:

В остаточных фракциях нефти могут быть твердые ароматические углеводороды с температурой плавления порядка 30^{0}C.

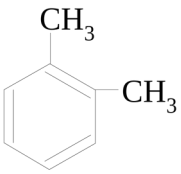


Из всех групп углеводородов нефти ароматические содержат меньше всех водорода, следовательно, они обладают наибольшей плотностью.

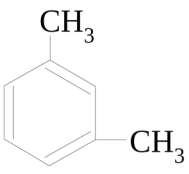
Ароматические углеводороды являются ценными компонентами бензинов из-за высокого октанового числа, поэтому к бензинам добавляют до 60% бензола, толуола и ксилолов. Однако ароматические углеводороды снижают качество реактивных и дизельных топлив, поэтому в данных видах топлив их содержание ограничивают. В смазочных маслах моноциклические ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями желательны, но нежелательны ароматические без боковых цепей и полициклические, однако для повышения химической стабильности смазочных масел необходимо оставлять в них последние в небольшом количестве. Ароматические углеводороды обладают хорошей растворяющей способностью по отношению к органическим веществам, но содержание их во многих растворителях нефтяного происхождения ограничивают из-за высокой токсичности. Предельно допустимая концентрация паров бензола в воздухе составляет 5 мг/м^3,толуола и ксилолов –50 мг/м^3.



толуол



орто-ксилол



мета-ксилол



пара-ксилол

Ароматические углеводороды применяют как компоненты нефтепродуктов, растворители, в производстве взрывчатых веществ и в качестве сырья для нефтехимического синтеза.

Как уже указывалось, в нефтях, кроме парафиновых, нафтеновых и ароматических, присутствуют парафинонафтеновые и парафино-ароматические углеводороды. Следует заметить, что имеются также и гибридные углеводороды всех трех групп, а именно парафино-нафтено-ароматические. Свойства гибридных групп и нефти в целом зависят от того, углеродных атомов, каких групп в них больше.

С ростом молярной массы выделенных из нефти ее частей (фракций) возрастает их химическая неоднородность, что затрудняет анализ и подбор оптимальных условий для ее переработки

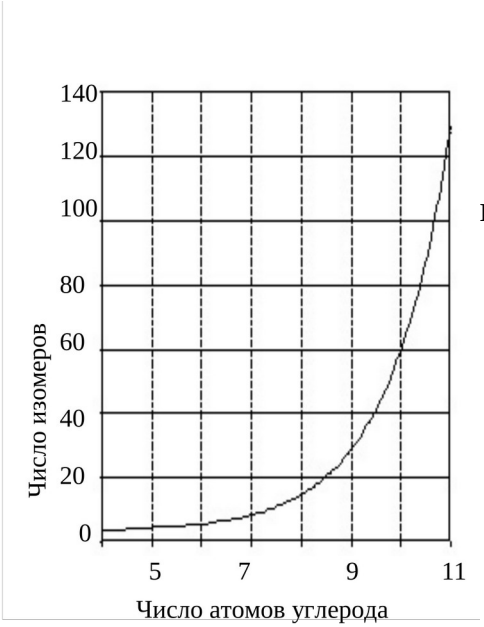


Рис. 1. Рост числа изомерных углеводородов с увеличением числа атомов

Одной из причин неоднородности нефти является гибридность химического состава нефти. Другой и, может быть, основной причиной практически бесконечного многообразия является быстро увеличивающееся число изомерных форм углеводородов с ростом числа атомов в молекуле. Так, например, уже в бензиновой фракции число изомеров возрастает от двух (для бутана, содержащего четыре атома углерода) до 72 для углеводорода с 10 атомами углерода в молекуле (декан) (рис. 2.1).

В дальнейшем это увеличение числа изомеров идет еще быстрее, достигая более 366000 уже у углеводорода, содержащего 20 атомов углерода, т.е. у соединения, лежащего на нижней грани высокомолекулярных соединений

нефти. Вследствие этих причин надежные данные об индивидуальном составе известны только для бензиновых фракций (C_5-C_{10}) , выкипающих до ~180^0C.

Исследование более высокомолекулярных углеводородов (C_{12} и выше) значительно сложнее, так как в состав их молекулы чаще всего входят основные структурные элементы всех трех гомологических рядов углеводородов – парафиновые, нафтеновые и ароматические. В этих структурных формах все три основных гомологических ряда углеводородов представлены одинаково, так как на долю каждого типа приходится 6 атомов углерода, или одна треть всех атомов, входящих в молекулу. Такую структуру нельзя отнести ни к одному гомологическому ряду, это молекулы смешанного или гибридного типа. В связи с этим во фракциях нефтей, выкипающих выше 250-300^0C, становится трудно определить даже групповой углеводородный состав, не говоря уже об индивидуальном. Между тем знание состава и свойства именно этой части нефти приобрело особый интерес в связи с увеличением потребления реактивных и дизельных топлив, а также смазочных масел. Так как выделять и исследовать индивидуальные углеводороды из тяжелой части нефти трудно, был разработан и применен так называемый структурно-групповой метод анализа, который позволяет определить долю атомов углерода, относящегося к тому или иному гомологическому ряду и влияющему, следовательно, на свойства молекулы в целом.

Еще одна причина многообразия структурных форм высокомолекулярной части нефти заключается в том, что с ростом молекулярной массы увеличивается число химических элементов, участвующих в построении молекул. К таким элементам относятся сера, кислород и азот, а также металлы (ванадий, никель) и некоторые другие микроэлементы. Таким образом, с увеличением молярной массы фракций нефти наблюдается постепенный переход от компонентов чисто углеводородного характера к смесям, состоящим из углеводородов и гетероорганических соединений. Структура и состав последних непрерывно усложняется в результате увеличения числа гетероатомов, входящих в состав их молекул, однако углеводородный скелет

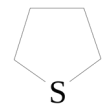
по-прежнему остается несущим каркасы этих сложных по составу и строению гетероорганических соединений.

2. Неуглеводородные соединения нефти

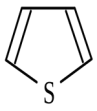
2.1. Сернистые соединения

Сера присутствует почти во всех нефтях. Содержание ее может быть в пределах 0,1-8% мас. С увеличением содержания серы в нефтях возрастает их плотность, коксуемость, содержание смол и асфальтенов. Обычно содержание серы увеличивается от низкокипящих соединений к высококипящим и достигает максимума в остатке от вакуумной перегонки нефти.

Среди сернистых соединений различают неорганические и органические. К неорганическим соединениям нефти относятся свободная сера и сероводород. К органическим соединениям относятся меркаптаны (тиолы) RSH, алифатические сульфиды RSR, дисульфиды RSSR и циклические сульфиды (остаточная сера) – тиофаны и тиофены.



тиофан



тиофен

В числе органических соединений, называемых «остаточной серой», находятся и другие сернистые соединения, строение которых пока мало изучено. То, что известно об индивидуальных сернистых соединениях, относится главным образом к бензиновым и керосиновым фракциям, выкипающим до 300^0С.

Сернистые соединения нефтей делят на 3 группы. К первой относятся сероводород и меркаптаны («активная сера»). Эти соединения обладают кислотными и сильными коррозионными свойствами. Сероводород – сильный яд с характерным запахом тухлых яиц. Его предельно допустимая концентрация (ПДК) равна 10 мг/м^3. Он тяжелее воздуха, поэтому может накапливаться в низких местах, канализационных колодцах. При высоких

концентрациях вследствие паралича дыхательных центров запах сероводорода неощутим, и поэтому сероводород очень опасен.

Меркаптаны имеют сильный и очень неприятный запах, ощутимый уже при концентрации в воздухе $1 \cdot 10^{-7}$ % мас. Вследствие этого меркаптаны используются в качестве одоранта топливного газа. ПДК меркаптанов равна 1 мг/м^3.

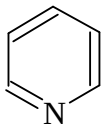
Ко второй группе относятся нейтральные на холоду и термически мало устойчивые сульфиды и дисульфиды. При температуре 130-160^{0}С они распадаются с образованием сероводорода и меркаптанов. Сульфиды и дисульфиды также обладают сильным запахом, но не столь резким, как у меркаптанов.

В третью группу сернистых соединений входят термически стабильные циклические соединения – тиофаны и тиофены. В форме этих соединений находится основное количество серы в нефтях.

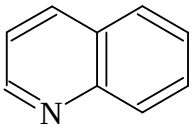
2.2 Азот и азотистые соединения

Содержание азота в нефтях колеблется в пределах от сотых долей до двух процентов, в российских – до 0,5%. Ученые объясняют появление азота в нефтях распадом белков материнского вещества нефтей.

К числу азотистых основного характера относятся пиридин и хинолин:

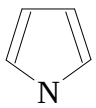


пиридин



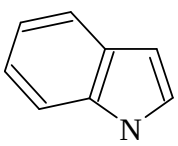
хинолин

кислотного характера пиррол и др.:

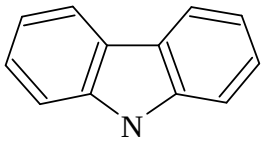


пиррол

нейтрального – индол и карбазол:



индол



карбазол

Особое место среди азотистых соединений занимают порфирины, которые представляют собой комплексные соединения азота с высокомолекулярными углеводородами, включая металлы – ванадий и никель. В числе азотистых есть и другие соединения.

Содержание азотистых соединений в нефтяных фракциях возрастает с повышением их температуры кипения. Так, в бензинах они почти не встречаются, основная же часть их (от 2/3 до ¾) находится в тяжелых остатках от перегонки нефти. Больше азотистых соединений в тяжелых сернистых нефтях, малосмолистые содержат крайне мало азота. Азотистые соединения в моторных топливах способствуют усилению лакообразования в поршневой группе и отложению смол в системе питания. В сырье каталитических процессов азотистые нежелательны, так как они снижают активность катализатора. В каталитическом риформинге, например, они приводят к усилению коксо - и газообразования.

Азотистые соединения используются как дезинфицирующие средства, антисептики, ингибиторы коррозии, как добавки к смазочным маслам и битумам, усиливающие адгезию, антиокислители и др. Азотистые достаточно полно удаляются при сернокислотной обработке нефтепродуктов.

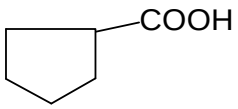
2.3 Кислородные соединения

Кислород представлен в нефтях в составе нафтеновых кислот, фенолов и асфальтеносмолистых веществ. Общее содержание кислорода в нефтях не превышает 1,5%.

Нафтеновые кислоты – малолетучие маслянистые жидкости плотностью 0,96-1,0 с резким неприятным запахом. Они нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в углеводородах, спиртах, эфире. Содержание нафтеновых кислот

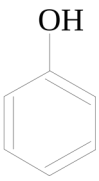
в нефтяных фракциях характеризуют кислотными числами, т.е. числом миллиграммов едкого кали (гидроксида калия), расходуемого на нейтрализацию 1 г вещества в спиртобензольном растворе в присутствии фенолфталеина.

Нафтеновые кислоты представляют собой карбоновые кислоты циклического строения, например:



Встречаются и карбоновые кислоты жирного ряда RCOOH. Нафтеновые кислоты применяются при пропитке деревянных шпал, при регенерации каучука из вулканизированных изделий, как заменитель жирных кислот в производстве мыла и как антисептики. Кальциевые соли нафтеновых кислот используются в производстве консистентных смазок.

Наряду с кислотами доказано присутствие в нефтях и некоторого количества фенолов.

Фенол 

(оксибензол, карболовая кислота), его метилзамещенные – крезолы, диметилзамещенные – ксиленолы имеют слабокислотные свойства и легко осмоляются на воздухе. Какого-либо значения этот вид соединений в нефтепродуктах не имеет.

Асфальто-смолистые вещества являются неотъемлемыми компонентами практически всех нефтей. Нефти обязаны своим черным цветом именно этим веществам. Редко встречающиеся “белые” нефти при миграции через толщи

глин утратили свои асфальто-смолистые вещества. Количество асфальто-смолистых веществ в нефтях значительно – оно достигает 20 % мас. И более.

Химическая природа асфальто-смолистых веществ сложна и не конца изучена. В них входят комплексы полициклических, гетероциклических и металлоорганических соединений высокой молекулярной массы.

Асфальто-смолистые вещества подразделяются на 4 вида: 1) нейтральные смолы, 2) асфальтены, 3) карбены и карбоиды, 4) асфальтогеновые кислоты и их ангидриды.

Нейтральные смолы – полужидкие, иногда почти твердые вещества темно-коричневого цвета, плотностью около единицы. В нефтях они образуют истинные растворы. Кроме углерода и водорода в них содержатся и гетероатомы – S,O,N. Смолы имеют молярную массу от 300 до 1200 и растворимы в углеводородах, но не растворимы в спирте. Смолы химически нестабильны, под действием адсорбентов в присутствии кислорода происходит их окислительная конденсация в асфальтены.

Асфальтены представляют собой черные или бурые твердые, хрупкие, неплавкие высокомолекулярные вещества плотностью больше единицы. Они не растворяются в парафиновых углеводородах и в нефти находятся в виде коллоидного раствора. Асфальтены растворяются в ароматических углеводородах, в сероуглероде CS_2, в четыреххлористом углероде CCl_4. Молекулярная масса их исчисляется тысячами. Гетероатомов они содержат больше, чем смолы. Содержание асфальтенов в смолистых нефтях составляет 2-4 %. Смолы и асфальтены составляют основное содержание смолисто-асфальтовых веществ нефтей.

Карбены и карбоиды являются продуктами уплотнения асфальтенов. Карбены не растворяются в бензоле и лишь частично в сероуглероде. Карбоиды не растворяются ни в каких известных растворителях. В сырых нефтях карбены и карбоиды не содержатся; в небольших количествах они обнаружены в продуктах термического воздействия на нефть (гудронах, крекинг-остатках, нефтяных асфальтах).

Асфальтогеновые кислоты – вещества, подобные смолам, но отличающиеся от них кислым характером. Они растворяются в щелочах, спирте, хлороформе $CHCl_3$, но мало растворимы в бензине. Плотность их больше единицы, при продолжительном нагревании до 120^0C асфальтогеновые кислоты переходят в ангидриды, а затем в вещества, не взаимодействующие со щелочью, т.е. теряют свой кислотный характер и уплотняются в карбены и карбоиды.

Смолисто-асфальтовые вещества в нефтях и нефтепродуктах нежелательны за исключением тех случаев, когда из смолистых нефтей получают битум и кокс. Смолисто-асфальтовые вещества затрудняют процессы переработки нефти, вызывая закоксовывание аппаратуры и катализатора. В нефтепродуктах смолисто-асфальтовые вещества ухудшают цвет и вызывают нагаро- и коксообразование в двигателях. Вследствие большой разницы в температурах кипения смолисто-асфальтовые при перегонке нефти не попадают в светлые нефтепродукты и вакуумные – газойлевые дистилляты, концентрируясь в остатках, из которых, при необходимости, их удаляют процессом деасфальтизации.

3. Физико-химические свойства нефти и нефтепродуктов

3.1. Плотность

В практике переработки и исследовании нефти обычно определяют относительную плотность $\rho_{t_1}^{t_2}$.Это безразмерная величина, показывающая отношение плотности нефтепродукта при температуре $t_2=20^0$C к плотности воды при $t_1=4^0$C. В англоязычных странах стандартными температурами являются $t_1=t_2=60^0$F, что соответствует 15^0C. Поскольку плотность воды при 4^0C равна единице, численные значения относительной и абсолютной плотности совпадают.

Величина, обратная плотности – удельный объем – широко используется при расчете количества нефти и нефтепродуктов в различных емкостях (резервуарах). Удельный объем измеряется в $м^3$/т или $см^3$/г.

Нефтепродукты являются смесями углеводородов различных групп. Принимая аддитивность их объемов, среднюю плотность нефтепродукта находят по правилу смешения:

$$\rho_{\text{ср}}=\frac{\Sigma\rho_i V_i}{\Sigma V_i} \quad \text{или} \quad \rho_{ср}=\frac{\Sigma m_i}{\Sigma\frac{m_i}{\rho_i}},$$

где ρ_i – относительная плотность компонентов смеси; V_i – их объемы; m_i – массы компонентов смеси.

Как и все тела, нефтепродукты с изменением температуры изменяют свою плотность. Для большинства нефтепродуктов изменение плотности от изменения температуры происходит по линейному закону, найденному Д.И. Менделеевым:

$$\rho_4^t=¿\rho_4^{20}-\alpha(t-20)¿,$$

где – ρ^t_4 – относительная плотность при заданной температуре; ρ^{20}_4 – то же при стандартных условиях; α - поправка на изменение плотности при изменении температуры на один градус (приводятся в таблице). Так, для плотности в

интервале 0,7000-0,7099 α=0,000897, а для интервала 0,8000-0,8099 α=0,000765 и т.д. Для пересчета с ρ_4^{20} на ρ^{15} пользуются формулой: $\rho^{15}=\rho_4^{20}+5\alpha$.

Плотность газа находят делением его молярной массы на объем 1 кмоль, т.е. 22,4 м^3. Плотность газа (γ, кг/м^3) при условиях, отличных от стандартных (давлении $P_{атм}$, температуре Т, К), можно определить по формуле:

$$\gamma = \frac{11,8\,MP}{T},$$

где М – молекулярная масса газа.

Известно несколько методов определения плотности нефтепродуктов. Выбор того или иного метода зависит от имеющегося количества нефтепродукта, его вязкости, требуемой точности и времени для анализа.

Простейшим прибором для определения плотности нефтепродуктов является ареометр (плотномер). Ареометр представляет собой градуированную стеклянную трубку, снабженную снизу шариком, в котором помещен балласт для установления вертикальности прибора при опускании в анализируемый нефтепродукт. Глубина погружения ареометра зависит от плотности нефтепродукта. Показания отсчитывают по верхнему краю мениска. Для определения плотности высоковязкого нефтепродукта (более 200 сСт при 50^{0}С) его разбавляют равным объемом керосина известной плотности ($\rho_к$) и измеряют, плотность смеси ($\rho_{см}$). Затем подсчитывают плотность нефтепродукта по формуле: $\rho_н=2\rho_{см}-\rho_к$. Для малого количества жидких нефтепродуктов (одна капля), либо для твердых веществ (парафин, битум) пользуются методом взвешенной капли: каплю или кусочек исследуемого нефтепродукта вводят в спирто-водный (ρ¿1) или в водно-соляной раствор слабой концентрации (ρ¿1) и добавляют в сосуд воду или концентрированный раствор соли до тех пор, пока испытуемый нефтепродукт не будет взвешен в растворе. В этом случае плотность нефтепродукта равна плотности раствора, которую определяют ареометром. Точность определения плотности с помощью

ареометра составляет 0,001 для вязких нефтепродуктов. Для более точных определений (0,0001) пользуются пикнометром.

Простейший пикнометр представляет собой стеклянный сосуд небольшой емкости (1-25 мл) с оттянутой шейкой и притертой пробкой. Каждый пикнометр должен иметь тщательно установленное водное число, т.е. массу воды в объеме пикнометра при температуре 20^0С. Суть определения плотности сводится к определению массы нефтепродукта в объеме пикнометра при 20^0С. Делением массы нефтепродукта в объеме пикнометра на водное число получают плотность нефтепродукта.

Знание плотности нефти и нефтепродуктов необходимо в первую очередь для различных технологических расчетов. Кроме того, значение плотности позволяет судить о химической природе нефтепродукта. Существует понятие характеризующего фактора К, определяемого по формуле

$$K=1{,}216\sqrt[3]{\frac{Tcp}{\rho_{15}^{15}}},$$

где $T_{ср}$ – абсолютная средняя молекулярная температура кипения смеси. Средняя молекулярная температура кипения может быть принята как температура 50 % отгона смеси. Для парафинистых нефтепродуктов характеризующий фактор равен 12,5-13,0, для нафтено - ароматических – 10,0-11,0.

3.2. Молекулярная масса

Молекулярная масса нефти и нефтепродуктов необходима для расчета различных их характеристик: теплоты парообразования, объема паров, парциального давления и др.

Нефть и нефтепродукты состоят из смеси индивидуальных углеводородов и поэтому характеризуются средними молекулярными массами, но слово «средний» обычно опускают. Молекулярные массы нефтяных фракций тем выше, чем выше их температуры кипения. Существует предложенная Б.П.

Воиновым эмпирическая формула для определения молекулярной массы $M=60+0,3t_{ср}+0,001t_{ср}^{2}$, где $t_{ср}$ – средняя температура кипения фракции. Молекулярную массу можно подсчитать и по известной плотности фракции, используя формулу Крэга:

$$M=\frac{44,29\rho_{15}^{15}}{1,03-\rho_{15}^{15}}.$$

Молекулярную массу смеси нескольких нефтяных фракций можно найти по формуле

$$M_{ср}=\frac{\Sigma m_i}{\Sigma \frac{m_i}{M_i}},$$

где m_i – массы нефтяных фракций, Mi – молекулярные массы фракций.

Существует несколько экспериментальных методов определения молекулярной массы. Один из них – криоскопический – основан на понижении температуры застывания растворителя при добавлении к нему растворяемого вещества. В качестве растворителя обычно используют бензол. Молекулярная масса вычисляется по формуле

$$M=K\frac{Cмл}{\Delta t},$$

где K – молекулярная депрессия (криоскопическая константа) растворителя, приводится в справочниках, для бензола K=5,1; Смл – моляльная концентрация вещества в растворе бензола; Δt -понижение температуры застывания раствора,^{0}C.

В технологических расчетах реакторов, ректификационных колонн необходимо знать мольный объем жидких нефтепродуктов или паров. Мольный объем жидкостей вычисляют по формуле

$$\frac{V}{N}=\frac{M}{\rho},$$

где- V – объем жидкости,м^3; N – число молей; M и ρ-молярная масса и плотность жидкости (кг/м^3), соответственно.

Объем паров можно определить из уравнения Клапейрона:

$$V = \frac{m}{M} \cdot \frac{22,4P}{\pi} \cdot \frac{t+273}{273},$$

где m – масса паров, кг; M – их молекулярная масса; π - давление в системе, ат; P – атмосферное давление, ат; t – температура,^{0}C.

Следует помнить, что этим уравнением можно пользоваться при давлении в системе менее 4 ат, при давлении выше 4 ат вводится поправка на сжимаемость нефтяных паров.

3.3. Давление насыщенных паров

Жидкий нефтепродукт, как и любая жидкость, при данной температуре находится в равновесии со своими парами, давление которых и называется давлением насыщенных паров. Температура, при которой давление насыщенных паров становится равным давлению в системе, называется температурой кипения. Давление насыщенных паров нефти и нефтепродуктов характеризует их испаряемость, наличие в них легких компонентов, растворимых газов и т.д. Оно увеличивается с ростом температуры. При одной и той же температуре давлением насыщенных паров характеризуются более легкие нефтепродукты.

Известно много формул для пересчета давления насыщенных паров фракций с одной температуры на другую, однако чаще всего для этого пользуются графическими методами. Наиболее распространенным из предложенных является график Кокса (рис. 3.1).

Ось абсцисс графика представляет собой шкалу, на которой отложены величины логарифма давления (lg P), но для удобства пользования на шкалу нанесены, соответствующие давления P. На оси ординат отложены значения температуры. Под углом 30^0 к оси абсцисс проведена прямая, обозначенная индексом H_2O, которая характеризует зависимость давления насыщенных паров

воды от температуры. На оси ординат получилась шкала, построенная по температурам кипения воды, соответствующим различным давлениям ее насыщенных паров. Затем для нескольких хорошо изученных углеводородов был взят ряд точек с заранее известными температурами кипения и соответствующими им значениями давления насыщенных паров. Оказалось, что для парафиновых углеводородов нормального строения графики в этих координатах представляют собой прямые линии, сходящиеся в одной точке (полюсе). В дальнейшем достаточно было взять любую точку с координатами «температура – давление насыщенных паров углеводорода» и соединить ее с полюсом, чтобы получить зависимость давления насыщенных паров от температуры для этого углеводорода. Хотя график построен для индивидуальных углеводородов, им широко пользуются в технологических расчетах применительно к узким нефтяным фракциям. По этому графику можно найти давление насыщенных паров фракции при заданной температуре, если известно давление насыщенных паров при какой-либо другой температуре, и наоборот.

Пример. Нефтяная фракция при остаточном давлении 75 мм рт. ст. кипит при 260^0С. Какова температура кипения этой фракции при атмосферном давлении?

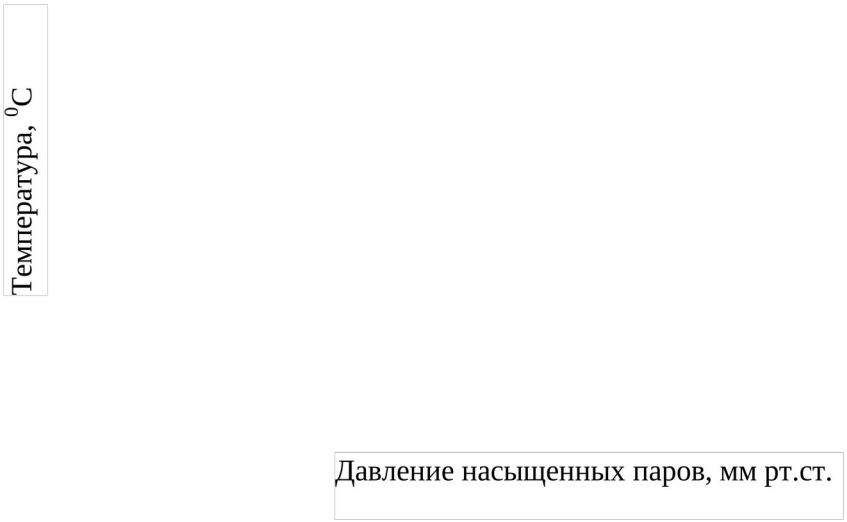


Рис. 3.1. График Кокса для парафиновых углеводородов

Решение: Из точки, соответствующей 75 мм рт. ст. на оси абсцисс восстанавливаем перпендикуляр до пересечения с горизонталью, исходящей из точки 260^0C на оси ординат. Обе линии пересекаются в точке В., продолжим движение вдоль лучей $C_{15}H_{38}$ и $C_{20}H_{42}$ до пересечения с перпендикуляром, восстановленным из точки 760 мм рт. ст., т.е. до точки А. Снося эту точку на ось ординат, находим соответственно $t=375^0$C. Это есть искомая температура кипения нефтяной фракции при атмосферном давлении.

В отличие от индивидуальных углеводородов давление насыщенных паров смесей и растворов зависит не только от температуры, но и от состава жидкой и паровой фаз. Если растворы и смеси подчиняются законам Рауля и Дальтона, то общее давление насыщенных паров вычисляется по формуле:

$$\pi = \Sigma P_i x_i,$$

где π – общее давление насыщенных паров смеси; P_i – давление насыщенных паров компонентов при заданной температуре; x_i – мольные концентрации компонентов.

В области высоких (выше 5ат) давлений реальные газы не подчиняются законам Рауля и Дальтона. В таких случаях найденное расчетными методами давление насыщенных паров уточняется при помощи критических параметров, фактора сжимаемости и фугитивности.

Для каждого газа (пара) существует такая температура, выше которой он никаким повышением давления не может быть переведен в жидкость. Эта температура называется критической $T_{кр}$. Для воды, например, критическая температура равна $374{,}2^0$C. Давление, соответствующее критической температуре, называется критическим давлением $P_{кр.}$ Этим условиям соответствует объем паров, также называемый критическим. В критической точке исчезает граница между газообразным и жидким состояниями.

Ниже приведены в качестве примера критические параметры некоторых веществ:

	$T_{кр}$, K	$P_{кр}$, ат
Метан	190,5	47,1
Этан	305,4	49,5
Пропан	370,0	43,2
н-бутан	425,0	38.5
Азот	125,8	34,4
Диоксид углерода	304,2	75,1
Сероводород	373,6	91,4
Воздух	132,2	38,3

Критические параметры для нефтяных фракций определяются по формулам

$$t_{кр}=1{,}05t_{ср}+160,$$

где $T_{кр}=t_{кр}+273$ и $t_{ср}$ – средняя температура кипения нефтяной фракции;

$$P_{кр}=K\frac{T_{кр}}{M},$$

где: М – молекулярная масса фракции; К – постоянная, равная для парафиновых углеводородов 5,0-5,3, для нафтеновых 6 и ароматических 6,5-7,0. Обычно для нефтепродуктов принимается значение К=5,5.

Отношения данных параметров к критическим называются приведенными параметрами:

$$T_{пр}=\frac{T}{T_{кр}};\quad P_{пр}=\frac{P}{P_{кр}};\quad V_{пр}=\frac{V}{V_{кр}}.$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса в критических параметрах имеет вид $P_{кр}V_{кр}=\frac{3}{8}RT_{кр}$, а для всех иных условий $PV=\mu RT$, где μ - фактор сжимаемости, зависящий от температуры, давления и природы газа. На рис. 3.2 приведены значения коэффициента сжимаемости в зависимости от приведенных температур и давлений для нефтяных фракций.

Для смеси отдельных компонентов μ может быть определен по правилу аддитивности:

$$\mu_{ср}=\frac{\sum \mu_i n_i}{\sum n_i},$$

где μ_i – коэффициент сжимаемости компонентов, а n_i – число молей компонентов.

Летучесть жидкости (способность испаряться) измеряется давлением ее паров в равновесии с жидкой фазой. В сложной смеси летучесть компонентов определяется их парциальными давлениями.

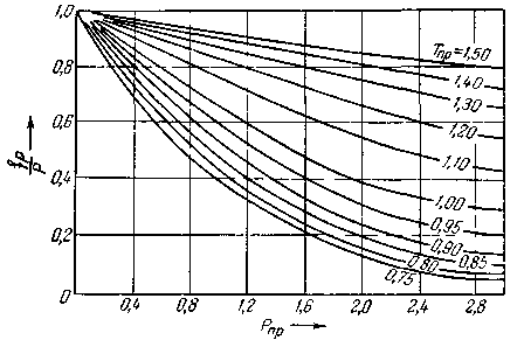


Приведенное давление, $P_{пр}$

Рис. 3.2. Коэффициент сжимаемости нефтяных фракций

По законам Рауля и Дальтона в условиях равновесия парциальные давления компонента в паровой и жидкой фазах равны между собой: $\pi y' = Px'$, где π – общее давление в системе, P – давление насыщенных паров чистого компонента при температуре системы, y' и x' – мольные концентрации компонента в парах и жидкости. Если в данное уравнение вместо π и P ввести значение f_π и f_p, то уравнение будет справедливо при всех давлениях. Здесь f_π и f_p – летучести или фугитивности. Для идеальных газов фугитивность равна давлению насыщенных паров. Фугитивность реальных газов и паров равна давлению их насыщенных паров только при высоких степенях разрежения, когда они подчиняются законам идеальных газов. На практике для приближенного определения пользуются графиком, приведенным на рис. 3.3.

Рис.3.3. Зависимость между отношением фугитивности к давлению и п
д



Пример. Найти фугитивность гексана при 286^0C и давлении 45 ат. ($t_{кр}=235^0$C, $P_{кр}=30{,}8$ ат)

Решение. Находим приведенные параметры:

$$T_{пр}=\frac{T}{T_{кр}}=\frac{286+273}{235+273};\quad P_{пр}=\frac{P}{P_{кр}}=\frac{45}{30,8}=1,5$$

На рис. 3.3 для этих условий $\frac{f_p}{P}=0,65$, отсюда фугитивность гексана f_p=45· 0,65=29,25 ат.

Существуют также графики для пересчета температур кипения нефтепродуктов с глубокого вакуума на атмосферное давление. Такими графиками-номограммами обычно пользуются в лабораторной практике, а график Кокса используют при технологических расчетах.

Экспериментально давление насыщенных паров можно определить несколькими методами. Чаще всего пользуются так называемым статическим методом. Он основан на измерении давления насыщенных паров жидкости при заданной температуре и в условиях равновесия. Простейший из них – прибор Рейда (бомба Рейда) имеет постоянное отношение объемов паровой и жидкой фаз (4:1). Предназначенная для жидкости часть объема заполняется нефтепродуктом, после чего обе части свинчиваются. К паровой части прибора присоединен манометр. Затем прибор погружается в водяную баню и при 38^0 выдерживается до установления постоянного давления. Этот прибор позволяет сравнительно оценить качество моторного топлива (бензина).

3.4. Испарение и кипение. Фракционный состав

Процесс превращения жидкости в пар только со свободной поверхности называется испарением; процесс испарения, происходящий по всей массе жидкости, называется кипением.

Испарение нефти и нефтепродуктов вследствие разной молекулярной массы и структуры молекул протекает значительно сложнее, чем жидкостей индивидуальных веществ, например воды. В процессе испарения нефти постепенно испаряются легкие фракции (части), в результате жидкая фаза все более утяжеляется. В нефтяной практике испарение происходит при хранении нефти и нефтепродуктов в резервуарах, нефтехранилищах или в процессе

карбюрации в двигателях внутреннего сгорания, при перекачках и т.д. Испарение нефти и нефтепродуктов зависит от температуры жидкости и воздуха, величины поверхности испарения, толщины слоя жидкости, условий теплообмена жидкости и окружающей среды, скрытой теплоты испарения, давления паров жидкости, а также от фракционного и углеводородного состава, вязкости. Все принятые в настоящее время методы определения испаряемости не могут учесть всех этих факторов и пригодны лишь для грубой оценки испаряемости или летучести нефтепродуктов в тех или иных стандартных условиях.

При повышении температуры жидкости давление ее паров постепенно возрастает до тех пор, пока при определенной температуре оно не окажется равным внешнему давлению. В случае химически однородной жидкости эта температура называется температурой кипения, причем она зависит от внешнего давления. С ростом внешнего давления температура кипения повышается.

При кипении жидкости, представляющей собой смесь различных веществ, давление паров смеси определяется суммой парциальных (частичных) давлений паров отдельных компонентов. Если смесь состоит из индивидуальных жидкостей, входящих в смесь в известных пропорциях, то процесс кипения и температуру кипения почти всегда можно довольно точно рассчитать заранее. В случае же сложных смесей, какими являются нефтепродукты, когда неизвестно ни количество компонентов, ни процентное содержание их, процесс осложняется, и температуру кипения заранее вычислить невозможно.

Так как нефть и нефтепродукты не имеют своей постоянной точки кипения, то в качестве характеристик, определяющих температуры кипения нефтепродуктов, принято отмечать начальную температуру кипения $t_{нк}$ и конечную температуру кипения $t_{кк}$. Эти две температуры вместе с указанием давления и типа прибора, в котором шел процесс кипения (перегонка), представляют важнейшие характеристики нефтяных продуктов и называются их пределами выкипания.

Следует отметить, что в обычных условиях (давление 760 мм рт. ст.) не все нефтепродукты могут кипеть без изменения своего состава. При 360-388^{0}С и выше почти все высокомолекулярные фракции нефти разлагаются с образованием новых соединений, поэтому в случаях, когда такое разложение нежелательно, приходится вести перегонку при пониженном давлении, т.е. под вакуумом. Аналогичную цель преследует и перегонка с водяным паром или инертным газом. Пересчет температур с атмосферного давления под вакуум и наоборот может вестись по графику Кокса, а также по многочисленным номограммам и формулам.

Нефть и нефтепродукты представляют собой такую сложную смесь углеводородов и неуглеводородных соединений, что обычными методами перегонки их невозможно разделить на индивидуальные соединения. Обычно нефть и нефтепродукты путем перегонки разделяются на отдельные части, каждая из которых является менее сложной смесью. Такие части принято называть фракциями или дистиллятами. Нефтяные фракции в отличие от индивидуальных соединений не имеют определенной температуры кипения. Как уже говорилось, они выкипают в определенных интервалах температур.

Таким образом, фракционный состав нефти и нефтепродуктов показывает содержание в них (в объемных или весовых процентах) различных фракций, выкипающих в определенных температурных пределах. По фракционному составу нефти судят о том, какие нефтепродукты и в каком количестве можно из них выделить. Фракционный состав бензинов характеризует их испаряемость. Температура выкипания 10% (объем.) бензина показывает возможность запуска двигателя в холодное время, температура выкипания 50% характеризует скорость прогрева двигателя и перехода на меньшие или большие обороты, так называемая «приемистость» двигателя, температура выкипания 97,5% – экономичность бензина через полноту его сгорания.

При нагревании такой сложной смеси как нефть, в паровую фазу, прежде всего, переходят низкокипящие компоненты, обладающие высокой летучестью. Частично с ними уходят и высококипящие компоненты, однако концентрация

низкокипящего компонента в парах всегда больше, чем в кипящей жидкости. По мере отгона низкокипящих компонентов остаток обогащается высококипящими компонентами. Поскольку давление насыщенных паров высококипящих компонентов при данной температуре ниже внешнего давления, кипение, в конечном счете, может прекратиться. Чтобы сделать кипение безостановочным, жидкий остаток непрерывно подогревают. При этом в паровое пространство переходят все новые и новые компоненты со все возрастающими температурами кипения. Отходящие пары конденсируются, конденсат отбирают по интервалам температур кипения компонентов в виде отдельных нефтяных фракций.

Перегонку ведут либо с постепенным испарением, либо с однократным испарением. В первом случае пары непрерывно отводят из перегонного аппарата, конденсируют и охлаждают в конденсаторе-холодильнике и затем собирают в приемнике в виде фракций. Во втором случае нефть нагревают до конечной температуры без отвода паров, а затем в один прием (однократно) дают возможность фракциям испариться.

Этими методами нельзя разделить нефть на узкие фракции, потому что часть высококипящих фракций попадает в дистиллят, а часть низкокипящих остается в жидкой фазе. В связи с этим применяют перегонку с ректификацией. Для этого используют аппарат, состоящий из перегонной колбы, ректификационной колонки – вертикальной трубки, заполненной насадкой (проволочной сеткой, спиралью или другими контактными элементами), конденсатора-холодильника и приемника.

Основой ректификации является контакт между восходящим потоком паров из колбы и стекающим вниз конденсатом – флегмой. Пары имеют более высокую температуру, чем флегма, поэтому при контакте этих потоков происходит теплообмен, в результате чего низкокипящие компоненты из флегмы переходят в паровую фазу, а высококипящие конденсируются и переходят в жидкость. Таким образом, при контакте флегмы и паров

происходит массообмен, и повышается четкость разделения фракций. Для образования флегмы в верхней части колонки помещен конденсатор.

Существуют разные методы перегонки:

1) низкотемпературная перегонка – для сжиженных газов и фракций, кипящих ниже 20^0C;

2) среднетемпературная перегонка – для нефтепродуктов, выкипающих до 350^0C;

3) вакуумная перегонка для жидкостей, выкипающих выше 350^0C.

Для среднетемпературной перегонки используют аппараты двух групп:

а) работающие без ректификации, например аппарат для определения фракционного состава нефтепродуктов;

б) работающие с ректификацией и применяемые для разгонки нефтей и нефтяных фракций.

Аппарат для определения фракционного состава светлых нефтепродуктов (т.е. выкипающих до 350^0 C), состоит из стеклянной перегонной колбы с тубусом, в который вставляется термометр для замера температуры паров и боковым отводом для них. После нагрева колбы пары из бокового отвода проходят наклонную металлическую трубку, охлаждаемую водой, конденсируются и поступают в мерный цилиндр-приемник конденсата. В колбу наливают 100 мл испытуемого нефтепродукта и перегоняют со скоростью 4-5мл/мин. Температуру, при которой в приемник упала первая капля, считают температурой начала кипения $t_{нк}$. Далее отмечают температуры, соответствующие отбору каждых 10%(объем) от загрузки.

Аппараты с ректификацией, например АРН-2 более сложны по устройству и работе и используются в следующих случаях:

для получения данных для построения кривых истинных температур кипения (ИТК);

для установления потенциального содержания фракций;

для получения узких фракций с целью изучения группового углеводородного состава.

Все нефти новых месторождений подвергаются разгонке на аппарате с ректификацией. По результатам разгонки строят кривую ИТК (истинных температур кипения): по оси абсцисс откладывают процент выкипания, по оси ординат – температуру отгонки. По этой кривой можно определить выход фракции в зависимости от температурных пределов ее выкипания.

Наряду с кривой ИТК для технологических расчетов, например для определения температурного режима ректификационной колонны, необходимы кривые однократного испарения (ОИ). Для их получения существуют специальные аппараты, но кривые ОИ можно получить и расчетным путем, если известны кривые ИТК (метод Обрядчикова-Смидович). Пересчет ординат линии ОИ на давление, отличающееся от атмосферного, можно производить по номограммам или по графику Кокса. Считается, что линии ОИ при разных давлениях практически параллельны.

3.5. Вязкость

Вязкость есть свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой при разных видах деформации. Вязкость является одной из важнейших характеристик нефтей и нефтепродуктов. Она характеризует прокачиваемость нефти при транспортировке ее по трубам, прокачиваемость топлив в двигателях, поведение смазочных масел в механизмах и т.д.

Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость. Динамическая вязкость (η) измеряется в пуазах (пз), ее размерность – г/(см·сек). В технологических расчетах чаще пользуются кинематической вязкостью (ν), равной отношению динамической вязкости нефтепродукта к его плотности при температуре определения $\nu = \frac{\eta}{\rho}$. Кинематическая вязкость определяется в стоксах (Ст), ее размерность $см^2$/сек. Для сравнительной оценки высоковязких нефтепродуктов пользуются также условной вязкостью (ВУ), под которой понимают отношение времени истечения из стандартного аппарата – вискозиметра 200 мл испытуемой жидкости ко времени истечения такого же

количества воды при 20^0С. Для взаимного пересчета различных единиц вязкости пользуются формулами, таблицами и номограммами.

Вязкость жидких нефтепродуктов определяется их температурами выкипания и химическим составом. Чем выше пределы выкипания фракции, тем больше вязкость. Наибольшей вязкостью обладают остатки от перегонки нефти и смолисто-асфальтовые вещества. Из групп углеводородов наименьшую вязкость имеют н-парафиновые, наибольшую изопарафиновые, нафтеновые; ароматические углеводороды занимают промежуточное положение. Вязкость нефтепродуктов зависит от температуры. С понижением температуры вязкость их возрастает.

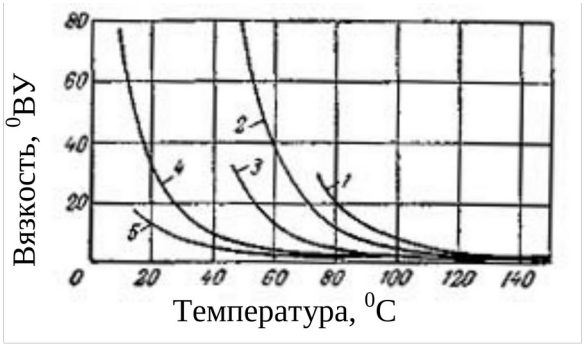


Рис. 3.4. Зависимость вязкости смазочных масел от температуры: 1, 2, 3 – остаточные масла; 4 – дистилятное масло; 5 – растительное масло

На рис. 3.4 приведены кривые изменения вязкости зависимости от температуры для различных смазочных масел.

Если известна вязкость нефтепродукта при двух температурах, то с помощью номограммы Гурвича можно определить вязкость этого нефтепродукта при какой-либо другой температуре. Особое значение имеет зависимость вязкости смазочных масел от температуры. Для оценки этой зависимости используют индекс вязкости (ИВ), вязкостно-весовую константу (ВВК) и отношение вязкостей ν_{50}/ν_{100} .Чем меньше меняется вязкость смазочного масла с изменением температуры, тем выше его индекс вязкости и тем лучше считается его качество.

Наибольшим индексом вязкости обладают н-парафиновые углеводороды, наименьшим – полициклические ароматические с короткими цепями. Индекс вязкости можно вычислять различными способами, в том числе и по номограмме Виноградова Г.В.(рис. 3.5).

Вязкостно-весовую константу вычисляют по формуле

$$\text{ВВК}=\frac{\rho_{15}^{15}-0{,}24-0{,}038\lg\nu_{100}}{0{,}755-0{,}011\lg\nu_{100}},$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность; ν_{100} – кинематическая вязкость смазочного масла при 100^0С, сСт.

В зависимости от химического состава нефтепродукта ВВК их может быть от 0,75 до 0,90. Чем выше ВВК масла, тем ниже его индекс вязкости.

При низких температурах смазочные масла приобретают структуру; они характеризуются пластичностью, пределом текучести, тиксотропностью или аномалией вязкости. Причем эти перечисленные свойства возникают, если масло перед их определением не перемешивалось, если же масло перемешивалось, то его вязкость зависит только от температуры. Жидкости, не приобретающие структурных свойств, называются ньютоновскими.

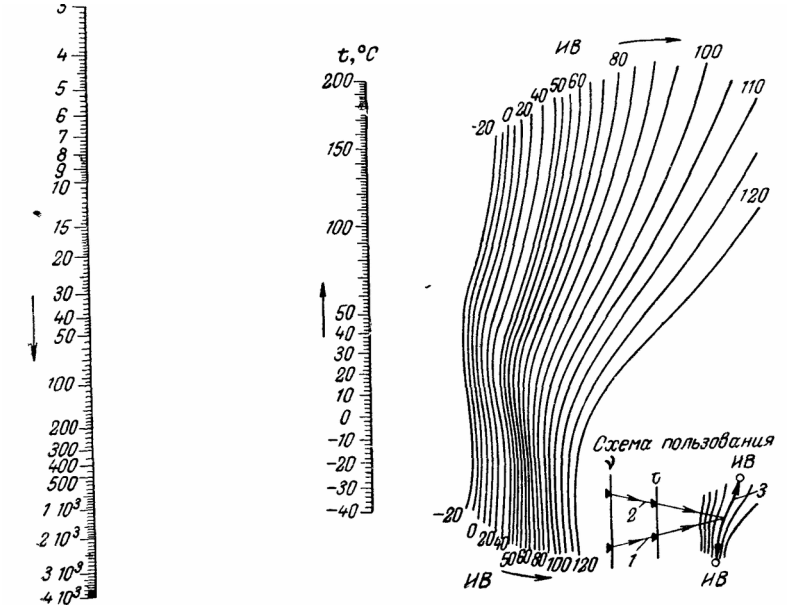


Рис. 3.5. Номограмма для определения индекса вязкости масел

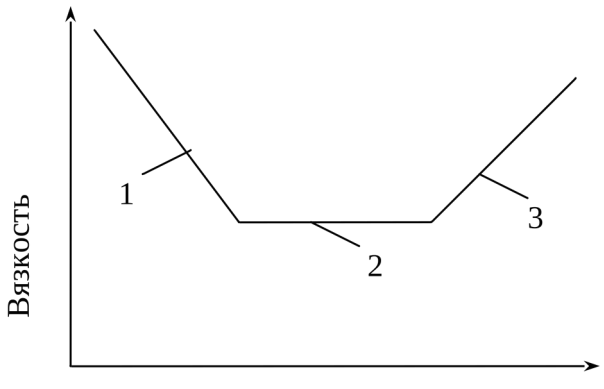


Рис. 3.6. Аномалия вязкости смазочных масел

Зависимость кривой изменения вязкости структурированного масла от градиента скорости истечения показана на рис. 3.6.

Масло с неразрушенной структурой имеет значительно большую вязкость, чем

после ее разрушения. Способность масла самопроизвольно восстанавливать свою структуру называется тиксотропией. С увеличением скорости течения (см. участок 1, рис.3.6) структура разрушается и вязкость жидкости доходит до определенного минимума. Этот минимум вязкости сохраняется на одном уровне и при последующем росте градиента скорости (участок 2) до появления турбулентного потока, после чего вязкость вновь нарастает (участок 3).

Вязкость смазочных масел зависит не только от температуры, но и от давления: с ростом давления вязкость также возрастает, причем зависимость носит параболический характер. Давление же в узлах трения может достигать значительных величин. Так, в подшипниках коленчатого вала давление достигает 150-200 ат, а в некоторых зубчатых передачах нескольких тысяч атмосфер. Меньше всего изменяют вязкость с повышением давления парафиновые углеводороды и несколько больше нафтеновые и ароматические. Для высоковязких нефтепродуктов с увеличением давления вязкость повышается больше, чем для маловязких. Чем выше температура, тем меньше изменяется вязкость с повышением давления. Неправильно подобранное масло может стать причиной аварийной ситуации при высоких давлениях в узлах трения.

При смешивании (компаундировании) масел часто приходится определять вязкость смесей. Если смешиваются два масла, то вязкость их смеси можно подсчитать по формуле

$$\eta_{см} = \frac{(m+n)\eta_1\eta_2}{m\eta_2 + n\eta_2},$$

где $\eta_{см}$ – вязкость смеси масел; η_i -вязкость масел 1 и 2; m и n – количества взятых компонентов.

Вязкость смеси можно подсчитать также по номограммам, например Молина-Гурвича. Следует заметить, что аддитивность, т.е. зависимость качества смеси от соотношения смешиваемых компонентов, проявляется лишь в смесях двух близких по вязкости масел.

Для определения вязкости экспериментальным путем пользуются приборами, называемыми вискозиметрами. В практике нефтяного дела нашли применение капиллярные вискозиметры, основанные на определении времени истечения определенного объема жидкости через капилляр определенного диаметра. Время истечения, умноженное на постоянную прибора, дает величину вязкости в сСт (кинематическую).

Добытая на поверхность земли нефть почти всегда содержит воду. Количество воды может быть от нескольких десятых процента до нескольких десятков процентов. Вода находится в нефти в эмульгированном виде, причем частично в форме коллоидного раствора. Известно, что добавление коллоидных частиц к растворителю (нефти) приводит к увеличению вязкости раствора η. Повышение вязкости есть результат увеличения трения между прилегающими мономолекулярными слоями жидкости, вызванного тем, что частицы крупнее молекул растворителя. Изменение вязкости обычно выражают относительной вязкостью $\eta_{отн.}$. Если коллоидные частицы имеют сферическую форму и не взаимодействуют между собой (малое содержание воды в нефти), то, как было установлено А.Эйнштейном,

$$\eta_{отн} = \frac{\eta}{\eta_0}.$$

Для разбавленных растворов можно использовать уравнение, содержащее два члена:

$$\eta_{отн} = \eta/\eta_0 = 1+2{,}5\varphi,$$

где φ – доля объема суспендированных частиц в единице объема суспензии. Это уравнение может быть переписано в виде ряда членов с возрастающими степенями φ.

При введении еще одного члена

$$\eta_{отн} = 1+2{,}5\varphi+14{,}1\varphi^2$$

область использования уравнения расширяется, и оно в ряде случаев может быть применено примерно для 30%-ных растворов. Зависимость вязкости коллоидных растворов от температуры имеет более сложный характер, чем для

истинных растворов. Линейная зависимость η от 1/T обычно нарушается из-за агрегации и дезагрегации частиц при колебаниях температуры.

3.6. Тепловые свойства

Почти все методы воздействия на нефть связаны с нагреванием или охлаждением материальных потоков, т.е. с подводом или отводом тепла. Ведение этих процессов, а также технологические расчеты, проектирование нефтезаводской аппаратуры требуют всестороннего изучения тепловых свойств нефтей и нефтепродуктов. К тепловым свойствам относятся: удельная теплоемкость, теплота парообразования, энтальпия, теплота сгорания, теплопроводность и т.д. Поскольку лабораторное определение тепловых свойств довольно сложно, то в технических расчетах пользуются таблицами, эмпирическими формулами и графиками.

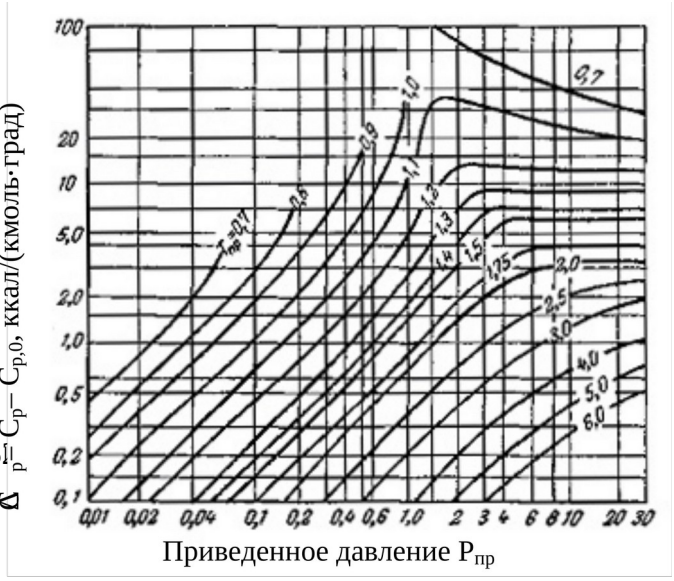
Теплоемкость жидких продуктов определяется как количество тепла, необходимое для нагрева 1 кг вещества на 1^0C, т.е. $C_{ср}=\frac{q}{t_2-t_1}$, где q – количество тепла; t_1 и t_2 – начальная и конечная температуры.

Для подсчета теплоемкости жидких нефтепродуктов пользуются формулой Крэга:

$$C_t=\frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}(0{,}403+0{,}00081t)$$

где t – температура, при которой определяется теплоемкость.

Теплоемкость в зависимости от плотности нефтепродукта определяют по графикам и таблицам. Теплоемкость паров и газов зависит от их химического состава и внешних условий (температуры и давления). Различают теплоемкость при постоянном давлении C_p и C_v. Их разница равна R – универсальной



газовой постоянной, т.е. величине работы, затрачиваемой на расширение газа $C_p - C_v = R$ (ккал/(кг·град)).

Истинную массовую теплоемкость нефтепродукта в паровой фазе при постоянном давлении до 5 атм. можно подсчитать по уравнению

$$C_p = \frac{4{,}0 - \rho_{15}^{15}}{6450}(1{,}8t + 702)(0{,}146K - 0{,}41),$$

где K – характеризующий фактор.

При расчете истинной теплоемкости нефтепродуктов в паровой фазе выше 5 ат следует учитывать давление по графику рис. 3.7.

Рис. 3.7. Зависимость теплоемкости нефтяных паров от приведенных температуры и давления

На рисунке используются мольные теплоемкости: C_p, ккал/(моль·град) – мольная теплоемкость при данном давлении и Cp_0 – то же при атмосферном давлении.

Массовая теплоемкость смеси нефтепродуктов рассчитывается по правилу аддитивности:

$$C_{см} = \sum C_i m_i,$$

где C_i – теплоемкости компонентов; m_i – массовые концентрации компонентов.

Теплота испарения вещества представляет собой энергию, необходимую для испарения единицы массы вещества при постоянном давлении и температуре. Теплоту испарения нефтепродуктов можно подсчитать по формуле Трутона:

$$l = K\frac{T}{M},$$

где *1* – теплота испарения, ккал/кг; K – коэффициент пропорциональности, равный 20-22; T – температура кипения нефтепродукта, K; M – молекулярная масса нефтепродукта. Более точное значение K находят по формуле Кистяковского:

$$K = 8{,}75 + 4{,}571 \lg T,$$

где Т – средняя температура кипения нефтепродукта, К. Примерные значения теплот испарения составляют для бензина 70-75, керосина 60-65, соляра 50-60 и газойля 45-55 ккал/кг.

Энтальпия жидких нефтепродуктов (ккал/кг) может быть подсчитана по формуле

$$q_t^n = (0{,}403t + 0{,}000405t^2)^{\frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}}$$

Для паров можно воспользоваться формулой

$$q_t^n = (50{,}2 + 0{,}109t + 0{,}00014t^2)(4 - \rho^{15}_{15}) - 73{,}8.$$

Формула справедлива для давления не выше 5 ат. С повышением давления энтальпия паров понижается. Поэтому для давлений выше 5 ат из значения вычисленной энтальпии вычитается поправка Δq на давление, которую определяют по уравнению:

$$\frac{\Delta qM}{T} = -4{,}4\frac{P_{пр}}{T_{пр}^3},$$

где М – молекулярная масса нефтепродукта; Т – температура паров, К; $P_{пр}$ и $T_{пр}$ – приведенные давление и температура.

Различают высшую и низшую теплоты сгорания нефтепродуктов. Высшая теплота сгорания отличается от низшей на теплоту конденсации водяных паров, образующихся при сгорании углеводородов:

$$Q_в - Q_н = 600(9H + W),$$

где $Q_в$ – высшая теплота сгорания, ккал/кг; $Q_н$ – низшая теплота сгорания, ккал/кг. Н – содержание водорода в топливе, мас. доли; W – содержание воды в топливе, мас. доли.

Теплоту сгорания вычисляют по формуле Д.И.Менделеева:

$$Q_в = 81C + 300H + 26(S - O),$$

где С, Н, S и О – содержание в топливе соответственно углерода, водорода, серы и кислорода, масс. доли; коэффициенты при элементах – теплоты их

сгорания, ккал/кг. Если известна плотность топлива, то теплоту сгорания можно определить по формулам

$$Q_в = 12400 - 2100\,(\rho_{15}^{15})^2; \quad Q_н = Q_в - 5045H; \quad H = \frac{26 - 15\rho_{15}^{15}}{100}.$$

3.7. Температуры вспышки, воспламенения, самовоспламенения, застывания и плавления

Температурой вспышки нефтепродукта называют ту температуру, при которой пары нагреваемого в стандартных условиях нефтепродукта образуют с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней открытого пламени. Так как горят пары, а не жидкость, то температура вспышки связана с испаряемостью жидкости. Чем легче фракция нефти, тем ниже ее температура вспышки. Так, бензиновые фракции имеют отрицательные (до -40^0C) температуры вспышки, керосиновые – 28-60^0C, масляные – 130-325^0C. Присутствие влаги, продуктов распада в нефтепродукте заметно влияет на величину его температуры вспышки. Этим пользуются в производственных условиях для суждения о чистоте получаемых фракций. Для масляных фракций пониженная температура вспышки указывает на наличие легкоиспаряющихся углеводородов. Масляные фракции парафиновой маломаслянистой нефти имеют более высокую температуру вспышки, чем фракции такой же вязкости из смолистой нафтено-ароматической нефти.

Экспериментально температуру вспышки определяют в открытом и закрытом тиглях. Разница между температурами вспышки в открытом и закрытом тиглях существенна. Дело в том, что в закрытом тигле пары накапливаются, а в открытом они диффундируют в окружающий воздух, причем разница возрастает с ростом величины температуры вспышки.

При определении температуры вспышки в открытом тигле нефтепродукт сначала обезвоживают с помощью поваренной соли, сульфата или хлорида кальция, затем наливают в тигель до определенного уровня. Нагрев ведут с определенной скоростью и при температуре на 10^0C ниже ожидаемой

температуры вспышки медленно проводят по краю тигля над поверхностью нефтепродукта горящим фитилем. Эту операцию проводят через каждые 2^0C. За температуру вспышки принимают ту температуру, при которой появляется первое синее пламя над поверхностью нефтепродукта. При определении температуры вспышки в закрытом тигле нагревание ведут при непрерывном перемешивании. При открывании крышки тигля в этом приборе горящий фитиль автоматически подносится к поверхности нефтепродукта.

Температура вспышки нефтепродукта характеризует образование взрывчатых смесей его паров с воздухом. При достижении температуры вспышки в присутствии огня наблюдается вспышка паров с последующим угасанием. Если же продолжать нагревание жидкости, то можно наблюдать вспышку паров и продолжение горения их без угасания некоторое время. Соответствующая этому температура называется температурой воспламенения. Температура воспламенения определяется на том же приборе (в открытом тигле), что и температура вспышки. Если нефтепродукт нагреть до высокой температуры, а затем привести в соприкосновение с воздухом, то он может самовоспламениться. Температура самовоспламенения зависит от химического состава нефтепродукта. Наибольшую температурой самовоспламенения имеют ароматические углеводороды, наименьшую – парафиновые. Более высококипящие углеводороды имеют более низкую температуру самовоспламенения: авиабензин – 425^0C, реактивное топливо – 380^0C, газойль – 360^0C. Температуру самовоспламенения определяют в открытом тигле.

Большое значение при применении нефтепродуктов в зимнее время имеет подвижность при низких температурах. Температура, при которой нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность, называется температурой застывания.

Нефтепродукт может потерять подвижность либо из-за повышения вязкости, либо из-за образования кристаллического парафинового (церезинового) каркаса, в ячейках которого находится незастывшая часть нефтепродукта. Чем больше парафиновых углеводородов и меньше вязкость

среды, тем быстрее растут кристаллы парафина. Смолистые и некоторые другие поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбируясь на поверхности кристаллов, способны задерживать процесс кристаллизации парафинов, поэтому температура застывания масляных дистиллятов после их очистки от смол повышается. Есть такие вещества, добавление которых к смазочным маслам понижает их температуру застывания. Такие вещества называются депрессорными присадками или депрессаторами.

Если нефтяные фракции не содержат парафиновых углеводородов, то они могут терять подвижность из-за высокой вязкости при низких температурах и застывать в виде аморфных стеклообразных тел.

Была найдена эмпирическая зависимость температуры застывания масел от концентрации в них твердых парафинов: $t_{заст.} = K_1 + K_2 \lg C$,

3.8 Низкотемпературные свойства нефтепродуктов

Перед определением температуры застывания нефтепродукта его нагревают до температуры расплавления в нем твердых смолистых и парафинов. Для нефтепродуктов, богатых смолами и бедных парафинами, предварительный нагрев ведет к понижению температуры застывания, так как смолы, адсорбируясь на кристаллах парафина, препятствуют образованию парафиновой кристаллической решетки. Напротив, температура застывания нефтепродуктов, богатых парафинами, после подогрева повышается. Это объясняется тем, что без термической подготовки жидкая фаза нефтепродукта содержит меньше парафина, так как часть его уже находится в выделившемся состоянии.

После термической обработки нефтепродукт охлаждают до предполагаемой температуры застывания. При этой температуре пробирку с нефтепродуктом наклоняют под углом 45^0 и наблюдают за его уровнем. Независимо от того, смещается ли уровень нефтепродукта или нет, опыт повторяют, включая термическую обработку, и охлаждают нефтепродукт до более низкой или высокой температуры. Таким образом, находят ту наивысшую температуру, при которой уровень нефтепродукта в пробирке, наклоненной под углом 45^0, остается неподвижным в течение не менее одной минуты. Эта температура принимается за температуру застывания.

3.9. Малакометрические свойства нефтепродуктов

Для чисто аморфных нефтепродуктов не существует четкого перехода из твердого в жидкое состояние. Так, для битума определяют температуру размягчения, твердость и растяжимость. Для определения температуры размягчения пользуются методом «кольцо и шар» (КиШ). Расплавленный битум заливают в медное кольцо. Затем по охлаждении на него накладывают

стальной шарик и помещают в стакан с водой (рис. 3.8), который нагревают со скоростью 5^0 в минуту. Температура, при которой шарик пройдет кольцо и коснется дна стакана, принимается за температуру размягчения.

Степень твердости битума оценивают глубиной проникания в него стандартной иглы (рис. 3.9). Определение проводят следующим образом. Расплавленный битум заливается в медную чашку. После охлаждения чашку с битумом помещают на 1 час в водяную баню с температурой 25^0С. Затем чашку ставят на диск – столик прибора – пенетрометра. Степень твердости (пенетрацию) определяют по глубине проникания иглы в битум в течение 5с под действием нагрузки 50, 100 или 200 г. По циферблату считывают глубину проникания иглы в десятых долях миллиметра.

Растяжимость (дуктильность) характеризует способность битума в стандартных условиях (t=25^0С) вытягиваться в нить. На этом свойстве основано использование битума для цементирования измельченных каменных материалов, применяемых при строительстве дорог. Растяжимость определяют на приборе, изображенном на рис. 3.10.

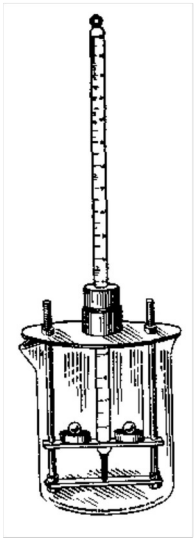


Рис. 3.8. Прибор для определения температуры размягчения нефтяных остатков по методу кольца и шара

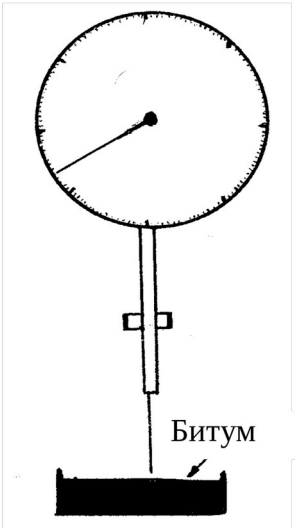


Рис.3.9. Прибор для определения глубины проникания иглы в твердые нефтепродукты

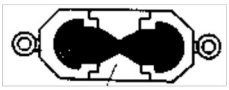


Рис. 3.10. Прибор для определения растяжимости битумов

Наибольшая длина нити, отвечающая моменту разрыва, принимается за растяжимость и выражается в сантиметрах. Чем длиннее нить, тем выше склеивающее действие (когезия) битума. С повышением температуры и

увеличением содержания асфальтенов в битумах их когезионные свойства улучшаются:

содержание асфальтенов в битуме, % мас.	20	30	40
температура испытания, ^{0}C	14	34	55
когезия, кг/см^2	0,46	1,60	2,04

Когезию определяют методом, основанным на отрыве друг от друга двух металлических пластин, склеенных битумом, причем одна из пластин закреплена, а другая смещается под действием груза. Добавка поверхностно-активных веществ повышает сцепляемость битумов с каменным материалом.

3.10. Растворимость и растворяющая способность

Взаиморастворимость веществ в основном определяется ван-дер-ваальсовым взаимодействием (притяжением) молекул, которое можно свести к следующим трем видам:

ориентационное притяжение, возникающее между молекулами, обладающими постоянными дипольными моментами;

индукционное притяжение, которое существует между молекулами с постоянным и наведенным дипольными моментами;

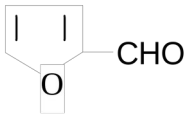
дисперсионное притяжение, возникающее в результате появления при сближении молекул возмущений электронов, что приводит к временному возникновению диполей. Такие диполи существуют очень короткое время, однако непрерывное их возникновение и согласованная ориентация являются причиной постоянно возобновляющегося притяжения между молекулами.

Существенное влияние на растворяющую способность оказывает водородная связь, которая возникает под влиянием электростатического

притяжения протона одной молекулы к аниону или электроотрицательному атому (фтора, кислорода, азота, хлора) другой молекулы.

Растворимость индивидуальных углеводородов в различных растворителях зависит от их природы, молекулярной массы и температуры. Так, растворимость их в воде крайне низка. С повышением температуры она возрастает, а в области критических температур снижается. Наибольшей растворимостью в воде обладают диеновые углеводороды, за ними следуют ароматические и олефины. Наименьшую растворимость проявляют парафиновые углеводороды. В гомологическом ряду растворимость углеводородов в воде возрастает с увеличением их углеводородной массы. Углеводородные газы растворяются в воде крайне незначительно. С повышением давления и понижением температуры растворимость углеводородных газов в воде повышается, а в присутствии растворенных в воде минеральных солей – понижается (высаливание).

Нефть и нефтепродукты, особенно бензины, лучше растворяются в спиртах, чем в воде. Спирты избирательно растворяют нефтепродукты: чем выше молекулярная масса спирта, тем выше его растворяющая способность по отношению к нефтепродуктам. Это объясняется влиянием углеводородной части молекулы спирта, так как родственное растворяется в родственном. Так амиловый спирт $C_5H_{11}OH$ хорошо растворяет при повышенной температуре все нефтепродукты, включая парафин и церезин, тогда как этиловый спирт C_2H_5OH последние почти не растворяет. Избирательной растворимостью по отношению к спиртам характеризуются также смолы и асфальтены.



Полярные растворители (фенол C_6H_5OH, фурфурол диэтиленгликоль – $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$) хорошо растворяют ароматические углеводороды и не растворяют парафиновые и нафтеновые углеводороды. Чем меньше боковых цепей в молекуле ароматических углеводородов, чем они короче, тем хуже они растворяются в полярных растворителях. На этом основаны процессы очистки фракций и выделение из них ароматических углеводородов.

Растворяющая способность нефтепродуктов по отношению к различным веществам неодинакова. Все углеводороды растворяют незначительное количество воды – от 0,003% до 0,13 % мас. при 40^0С. Растворимость воды в нефтепродуктах уменьшается с повышением их температуры кипения. Для одного и того же нефтепродукта растворимость воды в нем возрастает с повышением температуры. Непредельные и ароматические углеводороды воду растворяют лучше, чем парафиновые.

Вода в нефти и в нефтепродуктах может находиться в виде эмульсий, различных по стойкости и водосодержанию. Стойкости водонефтяных эмульсий способствуют частицы песка, глины, соли (мыла) нафтеновых и жирных кислот, смолы, асфальтены. Разрушение эмульсий и освобождение нефти от воды имеют большое практическое значение при транспорте и переработке нефти.

Нефтепродукты хорошо растворяют растительные масла и жиры, притом тем лучше, чем больше в нефтепродуктах ароматических и чем меньше в жирах глицеридов (сложных эфиров глицерина и жирных кислот) и оксикислот (ROHCOOH). Бензины, содержащие нафтены и олефины, обладают большей растворяющей способностью, чем бензины, содержащие парафиновые углеводороды.

Низкомолекулярные парафиновые (метан, этан, пропан) не растворяют смолистые вещества. На этом основан процесс деасфальтизации гудронов жидким пропаном.

В масляных (кипящих выше 350^0С) фракциях нефти слабо растворяются твердые углеводороды и при охлаждении они могут выделяться в виде кристаллов. При температуре кипения твердые углеводороды смешиваются со всеми нефтяными фракциями во всех отношениях. Нефть и нефтепродукты хорошо растворяют разнообразные сернистые соединения, причем тем лучше, чем больше в них ароматических углеводородов.

В нефти и нефтепродуктах хорошо растворяются углеводородные газы. Добываемая из недр земли нефть всегда содержит некоторое количество

растворенных газов, главным образом метана и его гомологов (газовый фактор равен ~50 $нм^3/м^3$ нефти). Количество их тем больше, чем выше давление и ниже температура в забое скважины. Способность нефти поглощать (абсорбировать) газы используется для получения так называемого газового бензина. Ниже приводятся данные о растворимости некоторых газов в нефтепродуктах при нормальных условиях (в $см^3/см^3$).

Компоненты	в бензине	в керосине
H_2	0,144	0,110
CH_4	0,770	0,575
C_2H_4	6,4	4,9

В нефтепродуктах хорошо растворяются хлористый водород и аммиак.

3.11. Поверхностное натяжение

В нефти и нефтепродуктах присутствуют некоторые полярные соединения (кислородные, сернистые и азотистые), которые понижают поверхностное натяжение. Они называются поверхностно-активными веществами, т.е. концентрируются на границе раздела несмешиваемых фаз – полярной и неполярной. Молекула поверхностно-активного вещества бифильна, т.е. состоит из полярной и неполярной частей. Стремление каждой из этих частей раствориться в родственной фазе и обусловливает концентрацию этих молекул на границе фаз.

Поверхностное натяжение углеводородов убывает с повышением температуры, а в системах «газ-жидкость» – и с повышением давления. Поверхностное натяжение зависит и от химического состава. Наибольшим поверхностным натяжением обладают ароматические углеводороды, наименьшим – парафиновые. С ростом молярной массы поверхностное натяжение увеличивается.

С поверхностными силами на границе раздела твердой и жидкой фаз связаны явления смачивания и капиллярные явления, на которых основаны

процессы миграции нефти в пластах, подъема керосина и масла по фитилям ламп, смазывания в механизмах и узлах машин.

Поверхностное натяжение определяется методом отрыва кольца и капиллярным методом. Первый основан на измерении величины силы, необходимой для отрыва кольца от поверхности раздела двух фаз. Она пропорциональна удвоенной длине окружности кольца. В капиллярном методе измеряют высоту подъема уровня жидкости в капиллярной трубке. Более точным является метод висячей капли, основанный на измерении веса капли жидкости, отрывающейся от капилляра.

3.12. Электрические свойства

Электрические свойства нефтепродуктов характеризуются следующими показателями: электропроводность, электровозбудимость, диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

Чистые нефтепродукты – плохие проводники электрического тока, поэтому их применяют в качестве изолирующих материалов для кабелей, трансформаторов и т.п. Электропроводность нефтепродуктов повышается от наличия в них влаги, посторонних примесей, повышения температуры. Электропроводность чистых и сухих нефтепродуктов (парафин лежит в пределах от $2 \cdot 10^{-10}$ до $0{,}3 \cdot 10^{-18}$ $ом^{-1} \cdot см^{-1}$). Парафин широко используется в качестве изолятора в радиотехнике.

Электровозбудимость нефтепродуктов – это свойство удерживать электрический заряд, возникающий при трении о стенки резервуаров, трубопроводов и т.д. Электрические заряды могут накапливаться в нефтепродукте (статическое электричество), образовывать искры и вызывать его воспламенение. Если полоскать сухую шерсть или шелк в бензине, то может возникнуть электрический заряд в сотни вольт. При извлечении этих материалов из бензина между ними и бензином может проскакивать искра, вызывающая воспламенение. Существуют так называемые «антистатические присадки», которые увеличивают электропроводность нефтепродуктов. Это

нафтенаты хрома и кобальта, хромовые соли синтетических жирных кислот, додецилбензолсульфонат хрома и др. Простейшим средством, предотвращающим накопление зарядов, является заземление трубопроводов, резервуаров и т.д.

Диэлектриче ская проницаемость ε нефтепродуктов невелика, всего 2-2,5, тогда как для воды $\varepsilon = 80$. С этим показателем связано такое свойство, как пробивное напряжение. Это величина наименьшего напряжения электрического тока, при котором происходит пробой нефтепродукта (трансформаторного масла) электрической искрой. Пробивное напряжение, кроме природы нефтепродукта, зависит и от многих внешних факторов: влажности, загрязнения волокнами, пылью, частоты тока, температуры, давления, формы и материала электродов, расстояния между ними. Различные примеси снижают пробивное напряжение. Повышение температуры до 80^0С повышает пробивное напряжение. Аналогично влияет и рост давления.

Тангенс угла диэлектрических потерь tgδ – показатель, оценивающий изоляционные свойства нефтепродуктов, применяемых для заливки конденсаторов и кабелей высокого напряжения. Под действием электрического поля происходит нагрев изоляционного масла (диэлектрические потери). Эти потери связаны с поляризацией молекул в переменном электрическом поле. Они характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь tgδ. Например, для кабельных масел $\mathrm{tg}\delta$ при 100^0С должен быть не более 0,3.

Устойчивыми электрическими параметрами обладают масла, полностью лишенные ароматических углеводородов, смолисто-асфальтовых веществ и твердых парафиновых углеводородов.

3.13. Оптические свойства

К оптическим свойствам относят цвет, лучепреломление и оптическую активность. По этим свойствам судят о содержании в нефтепродуктах смолисто-асфальтовых веществ, глубине их очистки, о превалировании тех или иных групп углеводородов, о возрасте и происхождении нефти и т.д.

Нефти имеют цвет от светло-желтого до черно-коричневого и черного. Чем выше плотность нефти, тем интенсивнее цвет. Цвет нефти и нефтепродуктам придают асфальтосмолистые вещества, продукты окисления углеводородов и некоторые ароматические и непредельные углеводороды. Светлые «белые» нефти практически лишены смолисто-асфальтовых веществ. Для определения цвета пользуются колориметрами. Конструктивно это прибор, состоящий из двух трубок, одна из которых заполняется испытуемым нефтепродуктом, а во вторую помещают стандартное цветное стекло. Свет, проходя через толщу нефтепродукта и цветное стекло, собирается в окуляре, где образуются два различных по цвету поля. Добиваясь колориметрического равновесия (совпадения цвета образца и эталона), изменением высоты столба раствора или подбором стекла оценивают цвет нефтепродукта.

Показатель преломления (отношение синуса угла падения к синусу угла преломления) позволяет судить о групповом углеводородном составе нефтепродуктов и в сочетании с плотностью и молекулярной массой рассчитать структурно-групповой состав нефтепродукта. Чем больше плотность, тем выше его показатель преломления. При одном и том же числе углеродных атомов показатель преломления возрастает в направлении «парафиновые – олефиновые – нафтеновые – ароматические углеводороды». Показатель преломления смеси углеводородов является аддитивной функцией ее состава, выраженного в объемных процентах:

$$n_{см} = \left(\frac{V_A}{V_A+V_B}\right)n_A + \left(\frac{V_B}{V_A+V_B}\right)n_B,$$

где V_A и V_B – объемное содержание компонентов А и В; n_A и n_B – соответственно показатели преломления компонентов А и В.

Пользуясь свойствами аддитивности, можно, например, определить относительное содержание ароматических углеводородов в узких фракциях бензина. С этой целью находят показатели преломления узкой нефтяной фракции до (n_1) и после удаления из нее ароматических углеводородов (n_2). По известному приращению коэффициента преломления нефтяной фракции (в) от

прибавления к ней 1% ароматических углеводородов А по формуле $A=\frac{n_2-n_1}{в}$ определяют содержание ароматических углеводородов.

При прохождении через нефтепродукт поляризованного луча плоскость его поляризации оказывается повернутой относительно первоначального положения на некоторый угол, называемый углом вращения плоскости поляризации. Вращение может происходить как влево, так и вправо. Большинство нефти имеет правое вращение плоскости поляризации. Причина этого явления пока не объяснена. Известно лишь, что искусственные нефти не обладают оптической активностью. Нефти, богатые парафиновыми и нафтеновыми углеводородами, характеризуются малой, а нафтеновыми и ароматическими углеводородами – высокой оптической активностью.

3.14. Антидетонационные свойства бензинов

Детонация – это химическое превращение с высокой (сверхзвуковой) скоростью. Пары бензина могут сгорать в цилиндре карбюраторного двигателя с нормальной (скорость движения фронта горения – около 30 м/с) и с детонационной (свыше 3000 м/с) скоростью. Во втором случае двигатель работает со стуком, перегревается, падает мощность, увеличивается расход топлива, возможны даже разрушения деталей шатунно-кривошипной группы.

Характер сгорания зависит от нескольких факторов и, в первую очередь, от степени сжатия двигателя и антидетонационной стойкости топлива. Более высокая степень сжатия позволяет двигателю развить большую мощность при меньшем расходе топлива, но при этом топливо должно иметь большую антидетонационную стойкость, которая зависит от его химического состава. Наибольшей способностью вызывать детонацию обладают парафиновые углеводороды нормального строения. Парафиновые изостроения и ароматические, наоборот, характеризуются наивысшей антидетонационной способностью, нафтены и олефины занимают промежуточное положение.

Антидетонационная способность изопарафиновых углеводородов повышается с увеличением числа метильных групп в молекуле; ароматических углеводородов – с увеличением молекулярной массы и разветвлением боковых цепей; нафтеновых – с разветвлением боковых цепей. Детонационная стойкость олефинов возрастает с приближением двойной связи к центру молекулы. Нормальные парафиновые углеводороды тем больше способны вызывать детонацию, чем больше их молекулярная масса. Из этого можно сделать вывод, что наименьшей детонационной стойкостью обладают те углеводороды, которые легко окисляются кислородом воздуха. При их окислении образуются гидропероксиды ROOH. С повышением температуры в период сжатия рабочей смеси в цилиндре двигателя гидропероксиды так быстро распадаются с бурным выделением тепла, что происходит воспламенение образующихся продуктов. Стойкость гидропероксидов к распаду возрастает в ряду «первичный > вторичный > третичный». Распад гидропероксидов сопровождается образованием промежуточных соединений, способствующих образованию новых гидропероксидов. Таким образом, окисление топлива приобретает характер цепной реакции.

Для повышения детонационной стойкости бензинов к ним добавляют присадки, прерывающие цепные реакции окисления. В качестве такой присадки обычно применяют тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$. При 200^0C тетраэтилсвинец (ТЭС) разлагается с выделением свинца, который окисляется до PbO и PbO_2. Оксид свинца PbO плавится при температуре 888^0C и поэтому частично остается в цилиндре в твердом состоянии. Обычно ТЭС добавляется в бензин в виде этиловой жидкости (Р-9) и др. В ее состав входят ТЭС, растворитель (бензин Б-70), краситель и некоторые галоидзамещенные углеводороды, так называемые выносители (например, дибромэтан), которые образуют с оксидом свинца летучие соединения и выносят его из цилиндра двигателя.

ТЭС очень токсичен. Он легко проникает в организм через дыхательные пути и кожу, способен накапливаться и может проявлять вредное действие не сразу. Отравления могут быть острые и хронические, которые приводят к

тяжелым нервным и психическим расстройствам. Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров ТЭС в воздухе составляет 0,005 мг/м^3.

В бензины добавляют ТЭС до 3,3 г/кг. Наиболее эффективно повышают детонационную стойкость бензинов первые порции этиловой жидкости. Степень повышения детонационной стойкости бензина при добавлении к нему этиловой жидкости называется приемистостью бензина к ТЭС. На приемистость большое влияние оказывает химический состав бензина. Так, приемистость бензинов к ТЭС снижают сернистые соединения. Наиболее активны в этом отношении меркаптаны, затем тиофаны и сульфиды. Сернистые соединения, вступая в реакцию с ТЭС, образуют $Pb(SR)_4$, который, в отличие от $Pb(C_2H_5)_4$, не обладает антидетонационными свойствами. Следует отметить, что вследствие высокой токсичности применение ТЭС в последнее время повсеместно сокращается.

Детонационную стойкость бензина для карбюраторных топлив принято оценивать октановыми числами. Их определяют сравнением поведения испытуемого топлива и эталонного топлива в одноцилиндровом стандартном двигателе с переменной степенью сжатия. Степень сжатия – это отношение наибольшего объема цилиндра к его наименьшему объему. Обычно степень сжатия находится в пределах от 4 до 10.

В качестве эталонных топлив выбраны изооктан (2,2,4-триметилпентан) и н-гептан. Антидетонационные свойства изооктана оценивают условно баллом 100, а н-гептана – 0.Октановое число соответствует процентному содержанию изооктана в смеси с н-гептаном, которая при стандартных условиях испытания проявляет такую же детонационную стойкость, как и испытуемый бензин. Некоторые углеводороды могут иметь октановые числа ниже нуля и выше 100.

Октановое число может быть определено одним из трех методов (моторный, исследовательский, температурный), которые разнятся условиями испытания. Окончательную оценку октанового числа проводят путем длительных и сложных дорожных испытаний на большом числе автомобилей различных марок.

Авиационные бензины (для вертолетов) кроме октанового числа характеризуются еще и сортностью, которая показывает, на сколько процентов может повыситься мощность двигателя при работе на данном топливе по сравнению с работой на чистом изооктане. Например, на бензине Б 95/115 двигатель способен развить мощность на 15% больше, чем на чистом изооктане. В настоящее время в качестве антидетонатора используют метилтретбутиловый эфир.

3.15. Воспламеняемость дизельных топлив

Дизельные двигатели имеют значительные преимущества перед карбюраторными: высокую экономичность, меньший расход топлива (на 30-40%); применение в качестве топлива менее дефицитных нефтяных фракций (керосино-газойлевых); меньшую опасность в пожарном отношении и т.д. К недостаткам дизельных двигателей по сравнению с карбюраторными относятся: больший расход металла, меньшее число оборотов, более сложный запуск и т.д.

Дизельное топливо, в отличие от карбюраторного, вводится в цилиндр не в парообразном, а в капельно-жидком состоянии. Вначале в цилиндр засасывается воздух, который сжимается поршнем до давления около 50-60 ат., в результате чего температура сжатого воздуха повышается до 500-700^{0}С, затем впрыскивается топливо. Испаряясь в столь жестких условиях, топливо интенсивно окисляется и самовоспламеняется. Чем меньше индукционный период, т.е. время от момента впрыска до самовоспламенения (период задержки самовоспламенения – ПЗС) топлива, и чем плавнее протекает сгорание, тем выше считается качество дизельного топлива. Характер самовоспламенения топлив в дизельных двигателях выражают цетановым числом и дизельным индексом.

Цетановое число показывает процентное содержание цетана (н - гексадекана) в смеси с α-метилнафталином, самовоспламеняемость которой в стандартном двигателе эквивалентна самовоспламеняемости в тех же условиях испытуемого топлива. Цетановое число н-цетана условно принято за 100, а α-

метилнафталина – за ноль. Наибольшими цетановыми числами обладают нормальные парафиновые углеводороды, затем следуют парафиновые изостроения, нафтеновые и ароматические углеводороды. Большинство непредельных углеводородов имеют низкие цетановые числа. С повышением молекулярной массы и температуры кипения углеводородов их цетановые числа увеличиваются. При введении боковых парафиновых цепей в молекулы нафтеновых углеводородов их цетановые числа снижаются, а в случае ароматических углеводородов – повышаются. С увеличением числа циклов в молекулах ароматических углеводородов цетановые числа их уменьшаются.

Цетановые числа определяются на дизельном двигателе, выполненном в виде лабораторной одноцилиндровой установки с переменной степенью сжатия от 7 до 23. При испытании топлива производят сравнение характера работы двигателя на испытуемом и на эталонном топливе (смесь н-цетана и α-метилнафталина).

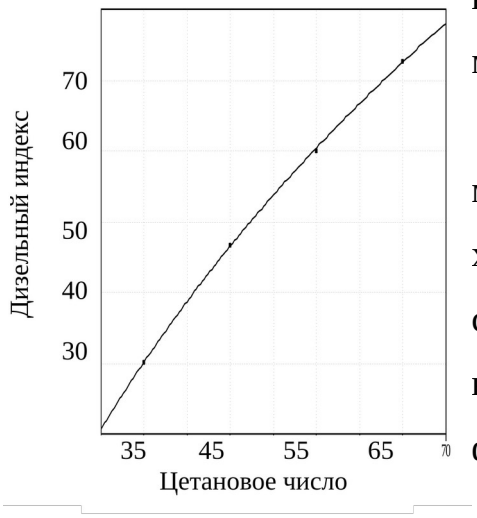


Рис. 3.11. Зависимость между цетановым числом и дизельным индексом.

Существует достаточно надежная зависимость между цетановым числом и физико-химическими характеристиками дизельных топлив, (плотность, содержание ароматических углеводородов), которая выражается в форме дизельного индекса (Д.И.) по формуле

$$Д.И.=\frac{(1{,}8A+32)(141{,}5-131{,}5\rho_{15}^{15})}{100\rho_{15}^{15}},$$

где А-анилиновая точка топлива, ^{0}С (температура взаимного растворения топлива и анилина $C_6H_5NH_2$, связанная с содержанием ароматических углеводородов); ρ_{15}^{15} – относительная плотность топлива.

Связь между цетановым числом и дизельным индексом приведена на рис. 3.11.

Повышения цетанового числа можно достичь, извлекая из дизельного топлива ароматические углеводороды или используя специальные присадки, например алкилнитраты RNO_3, гидропероксиды ROOH и другие соединения, ускоряющие процесс воспламенения топлива. При добавлении 1,5-2,0% (объем.) таких присадок цетановое число повышается на 16-20 пунктов.

Цетановое число отечественных товарных дизельных топлив лежит в пределах 40-50 пунктов.

4. Классификации и товарные характеристики нефти и нефтепродуктов

4.1. Классификации нефти

Ассортимент товарных нефтепродуктов определяется многими техническими и экономическими факторами. Главную роль среди них играют структура потребления нефтепродуктов и требования к их качеству, а также состав и свойства намечаемых к переработке нефти.

История нефтепереработки насчитывает несколько вариантов классификации нефти: по плотности, по химическому составу, по химическому составу вкупе с особенностями количественного и качественного характера структурных групп углеводородов, смол и асфальтенов. В настоящее время в отечественной нефтепереработке принята так называемая технологическая классификация, суть которой сводится к следующему.

Прежде всего нефти подразделяются на **классы** по содержанию серы. Так, нефти, содержащие до 0,5% серы, считаются малосернистыми и относятся к I классу. Однако если при этом какое-либо дистиллятное топливо из нее содержит серы больше указанных значений (бензин – 0,15%, реактивное топливо – 0,1%, дизельное топливо – 0,2%), то нефть относится ко II классу. Но если во всех дистиллятных топливах из данной нефти содержание серы не превышает норм, предусмотренных для топлив из малосернистой нефти, то эта нефть относится к I классу и считается малосернистой. Если же в данной нефти дистиллятное топливо по содержанию серы превосходит пределы II класса, то нефть относится к III классу, т.е. к высокосернистой.

В зависимости от выхода фракций, выкипающих до 350^0С, нефти делятся на три **типа** ($Т_1$, $Т_2$ и $Т_3$), а в зависимости от суммарного содержания дистиллятных и остаточных базовых масел на 4 **группы (**$М_1$, $М_2$, $М_3$, и $М_4$).По величине индекса вязкости базовых масел предусмотрены две **подгруппы** нефтей: $И_1$ и $И_2$.. По содержанию парафина различают нефти трех **видов** $П_1$, $П_2$ и $П_3$.

4.2. Характеристика товарных нефтепродуктов

Поступающая на нефтеперерабатывающий завод нефть после отделения от нее воды и солей направляется на установку АВТ – атмосферно-вакуумную трубчатку. В атмосферной части установки из нефти выделяют бензин (от начала кипения до 180^0С), керосин – фракция с пределами выкипания 180-250^0С; соляровую фракцию 250-350^0С. В остатке получается мазут. Перегонку более высококипящих фракций во избежание разрушения молекул – крекинга – ведут под вакуумом. В пересчете на атмосферное давление в вакуумной части получают газойлевые фракции в пределах от 350^0С до 460-480^0С. В остатке вакуумной перегонки получают гудрон. Все вышеперечисленные фракции являются полупродуктами, и для получения товарных нефтепродуктов они подвергаются дальнейшей переработке.

Различают следующие группы товарных нефтепродуктов:

1) топлива;

2) осветительные керосины;

3) растворители и высокооктановые добавки;

4) нефтяные масла;

5) парафины, церезины, вазелины;

6) прочие нефтепродукты.

4.3. Топлива

В зависимости от областей применения различают следующие виды топлива:

1) карбюраторные (авиационные и автомобильные бензины);

2) реактивные;

3) дизельные;

4) газотурбинные;

5) котельные.

В качестве карбюраторных топлив используются низко- и среднекипящие фракции, легкие продукты вторичной переработки нефти и газа, сжиженные углеводородные газы.

Авиационные бензины представляют собой смеси бензиновых фракций прямой перегонки, каталитического крекинга и риформинга (базовые бензины) с высокооктановыми компонентами и присадками. К числу высокооктановых компонентов относятся изопентан, изооктан, продукты алкилирования изобутана и бензола непредельными углеводородами (алкилбензин, алкилбензол). В качестве присадок, повышающих октановое число, применяют ТЭС (не более 3,3 г/кг бензина) и для удлинения срока хранения – антиокислитель (параоксидифениламин). Авиационные бензины окрашивают в яркие цвета (оранжевый, желтый и зеленый), что свидетельствует о наличии в топливе ядовитой этиловой жидкости. Например, марка Б 100/130 означает бензин авиационный с октановым числом 100 и сортностью 130.

Автомобильные бензины означаются буквой А; последующая цифра означает октановое число. Например, А-76, АИ–93. Буква И означает октановое число по исследовательскому методу. Автомобильные бензины готовят из бензиновых фракций каталитического крекинга, иногда – термического крекинга и риформинга, иногда – термического крекинга или прямой гонки. Этилированные бензины содержат ТЭС не более 0,82 г/кг. Бензин А-72 не содержит антидетонатора.

Наряду с антидетонационной стойкостью важным показателем являются температуры выкипания 10, 50 и 97,5%. Температура выкипания 10% характеризует его пусковые свойства при низких температурах (75-85^{0}С); 50%-плавность перехода двигателя с одного режима двигателя на другой и устойчивость в работе (не выше 105^{0}С); 97,5% – полноту испарения во всасывающей системе (не выше 195^{0}С) и экономичность топлива.

Реактивные топлива сгорают в турбинах авиационных двигателей и должны удовлетворять следующим требованиям: свободно прокачиваться по системе питания при высоких и низких температурах (отсутствие паровых пробок и закупорок фильтров твердыми углеводородами); устойчиво и полно сгорать без образования нагаров; иметь высокую теплоту сгорания; не коррозировать деталей топливной системы. Этим требованиям могут

удовлетворять авиакеросины – нефтяные фракции прямой перегонки. Авиакеросины маркируются буквами Т, например Т-1, Т-2 и т. д. Наиболее желательны для реактивных топлив парафино-нафтеновые углеводороды. Ароматические углеводороды менее желательны из-за более низкой массовой теплоты сгорания и способности к повышенному коксообразованию, поэтому они нормируются в авиакеросинах (не более 20-22%).

Дизельные топлива составляют почти треть нефтепродуктов. Обычно это фракции 200-350^{0}С для быстроходных двигателей и более тяжелые для стационарных тихоходных (судовых) двигателей. Наиболее жесткие требования по температуре застывания предъявляются к арктическим ДА (-60^{0}С) и зимним ДЗ (-45^{0}С) сортам. Для летнего топлива Л температура застывания равна -10^{0}С. Дизельное топливо выполняет также функцию смазки и уплотнения насосов и форсунок. При неплотностях оно подтекает, и на форсунках, например, образуется нагар. Для быстроходных дизелей установлена норма вязкости $\nu_{50} \leq 8$ сСт, в стационарных дизелях, где возможен подогрев топлива, допускается вязкость топлива $\nu_{50}=150$ сСт.

Газотурбинные топлива используются на стационарных и передвижных газовых турбинах электростанций, локомотивах, речных и морских судах. По сравнению с другими двигателями они имеют ряд преимуществ, например, возможность применения большего ассортимента топлив («всеядность»), малый вес и габариты на единицу мощности и др., но имеют более низкий КПД. Из особых требований к газотурбинным топливам следует отметить необходимость отсутствия коррозионной агрессивности по отношению к металлам газовых турбин. Например, ванадий, который концентрируется в остаточных топливах, может образовывать липкие отложения на лопатках газовых турбин и способствовать их коррозии, особенно в присутствии свинца и серы.

Котельные топлива применяются для сжигания в паровых котлах как стационарных, так и передвижных. В качестве котельных топлив применяют мазуты, крекинг-остатки и тяжелые парафинистые нефти. По назначению

котельные топлива делятся на флотские мазуты, топочные топлива и топливо для промышленных печей. Для котельных топлив нормируются вязкость $ВУ_{100}$ ¿6,5-9,5; температура вспышки в открытом тигле – не ниже 90-140 для топочных мазутов, так как она ограничивает их предварительный подогрев. Лимитируется в котельных топливах вода (¿ 1-2%), сера – в топочных мазутах и топливах для мартеновских печей (¿ 0,5%).

Осветительный керосин применяется для освещения в лампах и в керосинках для приготовления пищи. Он должен легко подниматься по фитилю, давать яркое пламя, сгорать без копоти, запаха и нагара. Высота некоптящего пламени на стандартном приборе должна быть не более 20 мм. Ароматические углеводороды, особенно бициклические сернистые и азотистые снижают качество осветительного керосина, парафиновые углеводороды, наоборот, повышают его.

Растворители и высокооктановые добавки вырабатываются нефтеперерабатывающей промышленностью в довольно широком ассортименте .Это и БР-1 – бензин «Галоша» применяемый для растворения каучука и приготовления резинового клея, уайт-спирит – растворитель для лакокрасочной промышленности, бензин экстракционный для извлечения масла из семян, а также петролейный эфир и бензол – продукты широкого применения.

Высокооктановые компоненты бензинов включают в основном продукты алкилирования изобутана бутиленами (изооктан) и бензола пропиленом (кумол). Применяют также смесь бензола, толуола и ксилолов (пиробензол), изопентан.

4.4. Нефтяные масла

Нефтяные масла представляют собой смеси высокомолекулярных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов с некоторой примесью смолистых и асфальтовых веществ.

По способу выделения из нефти различают дистиллятные, остаточные и смешанные масла. По методу обработки сырья масла делятся на выщелоченные, кислотно-щелочной, кислотно-контактной (серной кислотой и отбеливающими глинами) очистки, селективной очистки (избирательными растворителями), адсорбционной очистки и гидроочистки (на катализаторе под давлением водорода). Выбор метода очистки сырья зависит от его химического состава, вида масла и требования к его качеству и экономической целесообразности.

По области применения масла подразделяются на смазочные моторные (для двигателей внутреннего сгорания), индустриальные (для промышленного оборудования), цилиндровые и др., а также масла специального назначения – турбинные, компрессорные, трансмиссионные, электроизоляционные, гидравлические, белые и др.

К моторным маслам относятся автомобильные, авиационные и дизельные.

Авиационные масла получают из дистиллятов и остатков от перегонки отборных масляной нефти путем селективной очистки и депарафинизации, реже – кислотно-контактной очистки. В поршневых и реактивных двигателях масла работают в условиях высоких температур и механических нагрузок. Для реактивных двигателей вырабатывают масла марки МК-8 (масло контактной очистки) с вязкостью ν_{50}=8 сСт и МС-8 (селективной очистки).Для поршневых двигателей вырабатывают масла МС-14, МС-20 и т.д.

Автомобильные масла применяются для смазки карбюраторных двигателей , тракторов, мотоциклов. Их получают из дистиллятов и смесей дистиллятов с остаточными компонентами путем кислотной и селективной очистки. Для этих масел нормируются: уровень вязкости (ν_{100} =6-10 сСт, индекс вязкости (60-120), температура вспышки в открытом тигле не ниже 160-180^{0}С.

Дизельные масла предусмотрены для смазки быстроходных и тихоходных дизелей (Дп-8, Д-11 и др.). Подстрочный индекс «п» означает, что

в масло добавлена присадка, цифра указывает на уровень вязкости (сСт) при 100^0С.

Индустриальные масла бывают легкие, средние и тяжелые. Легкие индустриальные масла с вязкостью ν_{50} = 4,8-11сСт применяются для смазки машин и механизмов, работающих с малой нагрузкой и большим числом оборотов. Средние индустриальные масла применяют для смазки металлообрабатывающих станков, прядильных и ткацких машин, вентиляторов (ν_{100}=10-58 сСт.). Тяжелые индустриальные масла (ν_{100}=10-96 сСт) применяют для смазки прокатного, кранового, кузнечно-прессового оборудования и др.

Цилиндровые масла используют для смазки золотников и машин цилиндров паровых машин**,** работающих на водяном паре до температуры 400^0С (ν_{100}=10-64 сСт).

Турбинные масла применяют для смазки и охлаждения подшипников паровых и водяных турбин и генераторов электрического тока. К ним добавляют присадки против окисления (п-оксидифениламин). Вязкость этих масел лежит в пределах 20-48 сСт при 50^0С.

Компрессорные масла используют для смазки цилиндров и клапанов компрессоров, воздуходувок, холодильных машин Они должны иметь низкую температуру застывания и высокую стойкость против окисления.

Трансмиссионные масла применяют для смазки автомобильных и тракторных гипоидных трансмиссий и шеек осей железнодорожных вагонов и локомотивов. Они должны обладать высокими противозадирными свойствами, для чего к ним добавляют серу-, хлор- и фосфорсодержащие присадки (ν_{100}=20-30 сСт.)

Электроизоляционные масла выполняют роль диэлектрика и теплоотводящей среды. Это трансформаторные, конденсаторные и кабельные масла. Помимо высоких диэлектрических свойств они должны обладать высокой химической стабильностью и химической стойкостью к разным металлам (медь, свинец и др.), являющимся катализаторами окисления, низкой температурой застывания, хорошими противокоррозионными свойствами при

минимальном значении tgδ. Есть у них ограничения и по химическому составу. Их вязкость нормируется при 0^0C, 20^0C и 50^0C. Так, вязкость при 50^0C должна лежать в пределах 9,6-50 сСт.

Масла для гидравлических систем должны обладать антифрикционныи свойствами (не вызывать трения), низкими температурами застывания, стабильностью против окисления и противокоррозионными свойствами. Получают их добавлением к масляной основе набора присадок ($t_{заст}$ до -70^0C, ν_{50}=10-70 сСт, $\nu_{-50}\leq$1250 сСт).

Белые масла (парфюмерные, медицинские) применяют для приготовления мазей, кремов, губных помад и т.д. Они должны быть бесцветны, не иметь запаха и вкуса. В основном это парафино-нафтеновые углеводороды (ν_{50}=16-36 сСт.)

4.5. Парафины, церезины, вазелины

Твердый товарный парафин получают депарафинизацией масляных дистиллятов с помощью селективных растворителей (ацетон, бензол, метилэтилкетон) с последующим обезмасливанием. Твердый парафин ($t_{пл}$=50-54^0C) используется для производства синтетических жирных кислот и спиртов, из которых затем получают моющие вещества.

Кроме твердых парафинов получают **мягкие парафины** (C_{10}-C_{20}), выделяя их из дизельных топлив карбамидной депарафинизацциией. Затем они используются в различных синтезах.

Церезины вырабатывают из петролатумов – продуктов депарафинизации остаточных масляных фракций путем последующего их обезмасливания, а также из парафиновой пробки (отложения парафина в трубопроводах, резервуарах) и озокерита (горного воска). Товарный церезин похож на пчелиный воск и состоит из смеси твердых высокомолекулярных изопарафиновых и нафтеновых углеводородов с незначительным количеством вязких масел. Температура плавления 50-70^0C. Церезин применяется для

изготовления искусственных вощин в пчеловодстве, цветных гуталинов, восковых фигур, моделей, наглядных пособий.

Вазелины – мазеобразные вещества с температурой плавления 37-52^{0}С. Различают естественные и искусственные вазелины. Естественные вазелины получают из концентратов парафинистых мазутов очисткой их серной кислотой и отбеливающими глинами. Искусственные вазелины представляют собой композиции из минерального масла и парафина. **Медицинский вазелин** получают смешением белого церезина и парафина с парфюмерным маслом, а **технический** – парафина или петролатума с машинным маслом.

4.6. Нефтяные битумы

Нефтяные битумы представляют собой высокосмолистые, высоковязкие (твердые) нефтепродукты, получаемые из тяжелых остатков от перегонки нефти. Битумы бывают **остаточные** и **окисленные**. Остаточные битумы получают при глубоковакуумной перегонке смолистой нефти, окисленные – окислением гудронов (остатков от вакуумной перегонки мазутов) продувкой их воздухом при высокой температуре. Битумы применяются в производстве кровельных материалов, для приготовления асфальта (мощение дорог), при гидроизоляции фундаментов зданий и др.

При окислении нефтяных остатков продувкой воздухом в присутствии катализаторов (хлорное железо, оксид фосфора V и др.) получают **тугоплавкие** ($t_{разм.}$=125-150^{0}С) и пластичные **битумы-рубраксы**, придающие резине водостойкость.

Основное количество битумов (>75%) потребляется при строительстве и ремонте дорог. Битум выполняет роль вяжущего материала, цементирующего гранулы каменного наполнителя. Смесь битума со щебнем и песком обладает высокой прочностью и стабильностью. Содержание битума в дорожных покрытиях составляет 6-7%. Основные свойства битумов – это температура размягчения, глубина проникания иглы (пенетрация), растяжимость (дуктильность), температура хрупкости, сцепляемость с каменным материалом

(адгезия) и др. Различают 5 марок битума. Первые три (1-111) используются в дорожном деле, марки 1V – в кровельном деле, гидротехнике, для смазки. Битум марки V применяют в лакокрасочной промышленности, для изоляции трубопроводов, для электроизоляции. и др.

4.7. Прочие нефтепродукты

К прочим нефтепродуктам относятся **нефтяной кокс, сажа, консистентные смазки.**

Нефтяной кокс получают при коксовании остаточного нефтяного сырья в коксовых кубах, необогреваемых камерах и с движущимся теплоносителем. В качестве исходного сырья используются гудрон, мазут, крекинг-остаток, ароматизированные продукты пиролиза, каталитического крекинга. Нефтяной кокс содержит 90-95% углерода, 2-5% водорода, 2-3% кислорода и азота. Содержание серы не должно превышать 0,6-1,5%, зольность – не более 0,3-0,6%. Основное количество кокса графитируется (прокаливается при 2300-3000^{0}С) и используется для футеровки (изоляции) химической аппаратуры, сопел реактивных двигателей, атомных реакторов и для выплавки алюминия методом пироэлектрометаллургии (расход кокса – 0,7 т на тонну алюминия.) Кокс из высокозольного и высокосернистого сырья используется как топливо.

Сажа (технический углерод) представляет собой тонкодисперсный углеродистый продукт неполного сгорания или термического распада углеводородов. Элементный состав сажи: углерода – 89-99%, водорода – 0,3-0,5% и кислорода – от 0,1 до нескольких процентов. Кислород входит в группы -ОН, -СО, -СООН. Около 1% в саже может быть сера и до 0,5% – зола. Сажа характеризуется средним диаметром частиц, удельной поверхностью и другими показателями. Сырьем для производства сажи являются жидкие ароматизированные нефтепродукты, а также природные и попутные газы и газы нефтепереработки. Сажа бывает печная П, канальная Д (эту сажу извлекают из диффузионного пламени) и термическая Т. Свыше 80% сажи идет на производство резины, остальное количество используется для типографских красок, копировальной бумаги, карандашей, изоляционных материалов и др.

Пластичные (консистентные) смазки представляют собой пластические коллоидные системы. Их получают введением в смазочные масла твердых загустителей, ограничивающих их текучесть. Если приложенная сила больше предела текучести смазки, то она необратимо деформируется (течет). Консистентные смазки обладают неньютоновской (структурной) вязкостью, которая зависит от условий течения.

В качестве основы для консистентных смазок применяют нефтяные и синтетические масла (сложные эфиры, полиалкиленгликоли, кремнийорганические жидкости). Загустителями служат мыла (соли жирных кислот), парафин, церезин. Основная масса консистентных смазок получается на основе кальциевых, натриевых, алюминиевых и литиевых мыл.

Консистентные смазки бывают антифрикционные и предохранительные (от коррозии). К первым относятся солидолы, ко вторым – технические вазелины (загущенные петролатумом минеральные масла средней вязкости).

Систематизированные сведения о свойствах, качестве и применении нефтепродуктов (жидких топлив масел, смазок, парафина, битумов, специальных масел, растворителей и т.д.) приведены в справочнике «Нефтепродукты. Свойства. Качество. Применение» под редакцией проф. Б. В. Лосикова, 1966.

5. Методы очистки углеводородных газов

Природные, попутные и нефтезаводские газы являются ценным сырьем в производстве топлив и сырья для нефтехимического синтеза. Природные и попутные нефтяные газы перерабатываются на газоперерабатывающих заводах. Углеводородные газы могут содержать воду, газы (сероводород, углекислый газ, сернистый газ, азот, кислород и др.), а также пары более тяжелых углеводородов и механические примеси.

Качество и выход химических продуктов, получаемых из углеводородов, природных, попутных и нефтезаводских газов зависит в значительной мере от чистоты исходного сырья, поэтому перед химической переработкой углеводородные газы подвергаются предварительной подготовке, включающей очистку от механических примесей, очистку от нежелательных химических соединений, а также осушку. После этого газы разделяют на узкие фракции.

5.1. Очистка от механических примесей

Нефтезаводские газы не содержат твердых механических примесей, так как твердые частицы переходят в жидкую фазу в газосепараторах и аккумуляторах. Природные газы содержат уносимые из скважины частички грунта, ржавчину, капли жидких углеводородов.

Наиболее распространенный способ очистки газа от механических примесей – барботаж его через слой жидкости (масла) или орошение газа жидкостью в абсорберах. Для предотвращения уноса капелек жидкости в верхней части абсорберов устанавливают отбойные тарелки, которые представляют собой металлические сетки в виде матов толщиной 10-20 мм.

5.2. Очистка от химических соединений

Очистку газов осуществляют главным образом для удаления сероводорода, который, кроме коррозии аппаратуры, вызывает в некоторых процессах (платформинг, оксосинтез и др.) отравление катализатора. Сероводород является кислым газом, поэтому при очистке от него удаляется и углекислый газ, который также вызывает коррозию и может быть причиной закупорки

аппаратуры, например в газофракционирующих установках (ГФУ), работающих при низких температурах.

Широко распространена очистка растворителями, позволяющая получать высококонцентрированный сероводород, который затем перерабатывают в серу, серную кислоту, сероуглерод CS_2. В качестве растворителей применяют этаноламины, алкациды, фосфаты, феноляты, едкий натр и др.

При обессеривании этаноламинами применяют 15-30%-ные водные растворы моноэтаноламина (МЭА) $HO\text{-}CH_2CH_2\text{-}NH_2$, диэтаноламина (ДЭА) $(HO\text{-}CH_2CH_2)_2NH$ и триэтаноламина (ТЭА) $(HO\text{-}CH_2CH_2)_3N$. Чаще пользуются моноэтаноламином. При этом способе удаляется не только сероводород, но и углекислота:

$$2HOCH_2CH_2NH_2 + H_2S \rightleftarrows (HOCH_2CH_2NH_3)_2S$$

$$(HOCH_2CH_2NH_3)_2S + H_2S \rightleftarrows 2\,(HOCH_2CH_2NH_3)HS$$

$$2HOCH_2CH_2NH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (HOCH_2CH_2NH_3)_2CO_3$$

$$(HOCH_2CH_2NH_3)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows 2(HOCH_2CH_2NH_3)HCO_3$$

При температуре 25-40^{0}С реакции идут слева направо, при температуре выше 105^{0}С – справа налево. МЭА – жидкость, кипящая при 170^{0}С, является сильным основанием; растворяется в воде в любых соотношениях и не растворяется в углеводородах.

При обессеривании трикалийфосфатом углекислота не извлекается, зато сероводород получается более чистым и может быть без очистки использован для производства серы и серной кислоты:

$$K_3PO_4 + H_2S \rightleftarrows K_2HPO_4 + KHS$$

Адсорбция идет при 38^{0}С, десорбция – при 105-118^{0}С.

Обессеривание алкацидами применяется для очистки газа от кислых компонентов H_2S и CO_2. Алкациды представляют собой соли замещенных аминокислот. Взаимодействие протекает по схеме

$(CH_3)_2NCH_2COOK + H_2S \rightleftarrows (CH_3)_2NCOOH + KHCO_3$

$(CH_3)_2NCH_2COOK + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (CH_3)_2NCH_2COOH + KHCO_3$

Алкациды применяют в виде водных растворов концентрацией 30 – 35%. Разные алкациды имеют различную селективность по отношению к H_2S и CO_2. Так, приведенный алкацид сорбирует CO_2 значительно медленнее, чем алкацид состава $CH_3NH(CH_3)COOK$

Это свойство используется для селективного извлечения H_2S и CO_2 из газов. В одну ступень можно извлечь до 95% сероводорода. Алкацидам присущ и существенный недостаток – они весьма коррозионный при повышенной температуре, поэтому аппаратура для алкацидной очистки изготовляется из алюминия, хромоникелевой стали или футеруется.

5.3. Осушка газов

Все природные и нефтяные газы насыщены парами воды, содержание которых в газе зависит от температуры и давления. При заданных значениях температуры и давления количество водяных паров в единице объема газа не может быть больше предельной величины. Если снизить температуру газа с максимальным содержанием водяных паров, а давление оставить неизменным, то часть водяных паров сконденсируется. Температура, при которой начинается конденсация водяных паров в газе или воздухе, называется точкой росы. Таким образом, точка росы соответствует максимальному содержанию водяных паров при данном давлении. Чем ниже точка росы газа, тем меньше в нем влаги.

Различают абсолютную и относительную влажность газа. Абсолютная влажность есть масса водяных паров в единице объема или массы газа. Она выражается в г/м^3 или в г/кг газа. Относительная влажность есть отношение массы водяного пара, находящегося в газе, к массе насыщенного пара, который мог бы находиться в данном объеме газа при тех же температуре и давлении. Относительную влажность измеряют в процентах или долях единицы. Относительная влажность может быть выражена отношением парциального

давления водяных паров в газе к давлению насыщенных водяных паров при той же температуре:

$$\phi = \frac{p}{P},$$

где ϕ – доли единицы, а p и P – в мм рт. ст.

Природный газ – метан – имеет относительную плотность по воздуху 0,6. Для определения влажности природного газа при относительной плотности его 0,6 можно пользоваться уравнением Р.Ф. Бюкачека

$$w = \frac{A}{P} + B,$$

где А и В – коэффициенты (приводятся в таблице); Р – абсолютное давление газа, кг/см^2. Например, для 20^{0}С А=17,87 и В=1227. Если Р=1 кг/см^2, то w= $\frac{17,87}{1} + 0,1227 = 17,9927$ ~18 г/кг газа. Существует график для определения влагосодержания природного газа в зависимости от температуры, давления, а также от примесей в газе и солености пластовой воды. В сжиженном газе влаги содержится в несколько раз меньше, чем в равновесной паровой фазе.

Углеводородные газы при пониженных температурах и повышенных давлениях способны к образованию с водой гидратов – белой снегообразной массы плотностью около 880-900 кг/м^3. Основной каркас гидрата составляют молекулы воды, а межмолекулярные полости в форме клеток, каналов и слоев заняты молекулами углеводородных газов.

Гидраты имеют структуры двух типов. В первом элементарная ячейка состоит из 46 молекул воды и содержит 8 полостей, вмещающих маленькие молекулы, например CH_4. Во втором элементарная ячейка образована 136 молекулами воды и содержит 16 маленьких и 8 больших полостей, которые могут вмещать молекулы не только газов, но и жидких веществ. Бывают и смешанные гидраты. Температура разложения гидратов несколько выше их образования.

Области существования гидратов лежат левее линий ВС рис.5.1.

Правее ВС – зона отсутствия гидратов. 1 – метан; 2 – этан; 3 – пропан; 4 – изобутан. Точка С для метана характеризует температуру 21,5^{0}С; этана 14,5^{0}С; пропана 5,5^{0}С; изобутана 2,5^{0}С. Как видно из этой диаграммы, гидраты более тяжелых углеводородов образуются при значительно более низких давлениях, и чем больше молекулярная масса углеводорода, тем ниже критическая температура существования гидратов Для смесей углеводородных газов условия гидратообразования подчиняются закону аддитивности, чего нельзя сказать об условиях их разложения. Присутствие в газе азота или сероводорода повышает температуру гидратообразования.

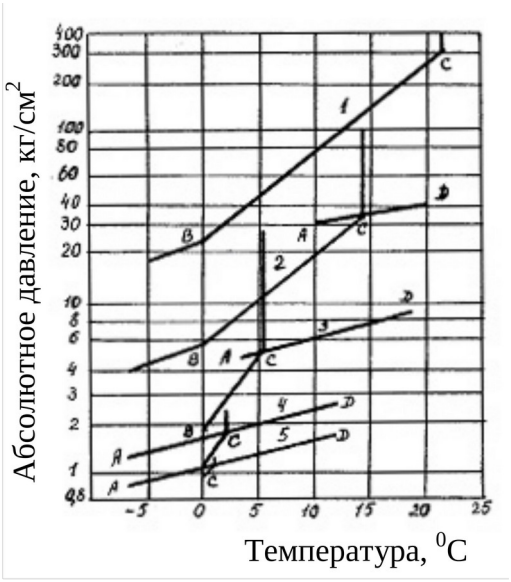


Рис. 5.1. Диаграмма образования гидратов

Образование гидратов увеличивает гидравлические потери в газопроводе, усиливает процесс коррозии аппаратуры. Для предотвращения гидратообразования и разложения уже образовавшихся гидратов применяют метанол и гликоли. Метанол поглощает водяные пары и превращает их в спирто-водный раствор, при этом понижается точка росы газа, что создает условия для разложения гидрата или предупреждает его образование.

Наиболее эффективный способ борьбы с гидратами – осушка газа. Точка росы осушенного газа должна быть на 5-7^{0}С ниже, чем самая низкая рабочая температура транспортирования газа.

Осушка газа осуществляется жидкими и твердыми поглотителями. В качестве жидких поглотителей используют

диэтиленгликоль ДЭГ $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$;

триэтиленгликоль ТЭГ $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$.

Концентрация абсорбента (гликоля), подаваемого в осушитель (абсорбер) 98-99%, температура в абсорбере 20-40^{0}С, давление ~30 кг/см^2; в десорбере

температура 100-130^{0}С, давление 0,25-1,25 кг/см, концентрация гликоля, поступающего в десорбер ~96%. Точка росы осушенного газа -10 – - 15^{0}С.

В качестве адсорбентов используют силикагель, алюмогель, боксит, а также алюмосиликатный катализатор. Эти вещества имеют высокоразвитую поверхность (порядка 400 м^2/г) и большой объем пор (0,3-0,9 см^3/г). Адсорбенты активно поглощают влагу из потока газа. После насыщения влага выдувается из них сухим горячим (200^{0}С) газом. Точка росы осушенного газа ~ -30^{0}С. На практике применяют осушку газа жидкими и твердыми осушителями; каждый способ имеет свои достоинства и недостатки. На некоторых месторождениях нашла применение осушка при помощи хлорида кальция. Влажный газ пропускается через кусковой, предварительно прокаленный хлорид кальция, размещенный на тарелках вертикальных цилиндрических аппаратов. По мере насыщения соли влагой, образующийся насыщенный раствор стекает в низ колонны и отводится для регенерации. После почти полного растворения соли поток газа переключается на другой аппарат, а прежний аппарат загружается свежим хлоридом кальция.

6. Поточная схема переработки нефти

Добытая на дневную поверхность нефть содержит примеси, которые нежелательны при последующем хранении, транспорте и переработке: механические примеси, воду, соли и растворенные углеводородные газы. Для их удаления нефть поступает на установку комплексной подготовки нефти (УКПН).

Механические примеси представлены в виде частичек горной породы, песка, глины и продуктов коррозии металла.

Вода находится в нефти в виде мелких, размером от долей микрона до нескольких сот микронов капелек, образуя эмульсию. В воде растворены соли. Таким образом, удаляя воду, удаляют и соли. Незначительная часть солей находится в сухом состоянии. Для их удаления приходится вымывать сухие соли, растворяя их в свежей воде путем интенсивного перемешивания. Капельки воды, их называют глобулами, покрыты тонкой пленкой смолисто-асфальтовых веществ, которые не дают возможности глобулам укрупняться и оседать на дно сосуда. Поэтому разделение нефти и воды представляет собой определенную проблему. Основной метод разделения воды и нефти – это отстой .Он усиливается при нагревании, но и этого бывает мало. Чаще всего используют деэмульсацию под действием электрического тока напряжением в несколько киловольт. Под действием электрического тока сферическая форма глобул искажается, эмульсионная пленка разрывается и глобулы укрупняются, оседая на дно емкости.

Для разрушения состаренных эмульсий дополнительно к вышеупомянутым способам применяют еще один – добавляют к эмульсии химические вещества, называемые деэмульгаторами, которые обладают более сильными поверхностно-активными свойствами по сравнению с эмульгаторами, но менее прочными.

Содержание воды в нефти, предназначенной для перекачки, не должно превышать 1%, а в нефти, транспортируемой на НПЗ – не более 0,3%.В

пластовой воде всегда содержатся растворенные соли. В среднем считают соленость нефти равной 3000 мг/л. На НПЗ отправляют нефть с содержанием солей не более 50 мг/л. На нефтеперерабатывающем заводе ее снова очищают до содержания солей не более 1 мг/л.

Перед транспортом нефть должна быть стабилизированной, т.е. не содержать углеводородов до бутанов включительно, так как наличие газовых фракций связано с необходимостью поддержания в транспортной системе повышенного давления и потерями их в окружающую среду. Стабилизация производится в аппаратах колонного типа, снабженных специальными контактными устройствами – тарелками. Стабильная нефть снизу колонны направляется в транспортную систему, а газовая фракция подвергается разделению и последующему использованию.

На НПЗ нефть после окончательной очистки на установке ЭЛОУ от воды и солей направляется на установку первичной перегонки нефти АВТ (атмосферно-вакуумная трубчатка). На ней нефть после нагревания разделяется на светлые фракции – бензин, керосин, соляр – и тяжелую часть – мазут, от которого в вакуумной колонне отгоняются вакуумные дистилляты. Если из нефти можно получить хорошие масла, то эти фракции направляются на масляное производство, в противном случае вакуумные дистилляты перерабатываются на топлива и другие продукты.

Масляные дистилляты на установках селективной очистки освобождаются от нежелательных компонентов, далее они на установках депарафинизации освобождаются от парафинов и затем на установках адсорбционной (контактной) очистки получают компоненты смазочных масел. После смешивания (компаундирования) и добавки присадок различного назначения получают товарные масла. Остатки от вакуумной перегонки – гудроны – на установках деасфальтизации очищают от смолисто-асфальтовых веществ и далее перерабатывают по аналогичной с масляными дистиллятами схеме с целью получения остаточных смазочных масел. Асфальты – тяжелые

остаточные продукты – используются в качестве сырья для производства битумов или направляются на установки коксования.

Вакуумные дистилляты и гудроны нефти немасляного характера направляются на топливное или топливно-химическое производство. Вакуумные дистилляты являются сырьем установок каталитического крекинга, на которых получают целевой продукт – базовый компонент автомобильного бензина, а также ценные газовые углеводороды (сырье для алкилирования). Фракции тяжелее бензина (легкие газойли) могут быть компонентами дизельного топлива, сырьем для производства сажи или компонентами топочного мазута. Тяжелые газойли используют либо для приготовления мазутов, либо в качестве сырья для процесса коксования или для производства сажи.

Блок термокаталитических процессов НПЗ кроме рассмотренного уже процесса каталитического крекинга включает в себя прежде всего гидрогенизационные процессы: гидроочистку, каталитический риформинг, гидрокрекинг и др. Гидрогенизационные процессы проводятся под давлением водорода для подавления процессов уплотнения, т.е. образования кокса, который осаждается на катализаторе и уменьшает его каталитическую активность.

Процессы гидроочистки широко распространены на нефтеперерабатывающих заводах, так как связаны с удалением из многих нефтепродуктов нежелательных компонентов: сернистых, азотистых и кислородсодержащих соединений.

Каталитический риформинг используется для обогащения перерабатываемой фракции ароматическими углеводородами как с целью получения высокооктановых бензинов, так и с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов для целей нефтехимии.

Гидрокрекингу может подвергаться сырье различных пределов выкипания – от бензинов до тяжелых вакуумных газойлей. Гидрокрекинг – процесс каталитический. В присутствии водорода происходит расщепление молекул с

последующим гидрированием образующихся непредельных углеводородов. При гидрокрекинге бензинов получают газы, а при гидрокрекинге тяжелых фракций, например вакуумного газойля, получают бензин, который в этом случае является целевым продуктом. Побочными продуктами здесь являются газы и дизельное топливо. Гидрокрекингу можно подвергать любую фракцию светлых нефтепродуктов, в том числе и широкую, со значительным содержанием алкилароматических углеводородов. В этом случае происходит реакция деалкилирования, т.е. отщепление от ароматического ядра алкильной группы, которая превращается в парафиновый углеводород. Это один из способов получения ценных ароматических углеводородов.

К процессам топливного направления относится и коксование. Это единственный из всех деструктивных процессов, в котором реакция уплотнения является целевой. Основной продукт этого процесса – кокс, который может использоваться для получения графита – продукта широкого применения. Графит применяется в электрометаллургии, в электротехнике, в реактивных двигателях, в атомной энергетике, в химической промышленности и т. д.

Конкурентом коксования является производство битумов, так как у них практически одинаковые требования к сырью – оно должно быть более высокомолекулярным и содержать больше смолисто-асфальтовых веществ. Битумы широко используются в строительстве, в дорожном деле и для других целей.

Практически все процессы нефтепереработки сопровождаются выделением газов. Все нефтезаводские газы направляются на газофракционирующую установку для разделения на индивидуальные компоненты, которые служат сырьем для получения высокооктановых бензинов и других различных продуктов. Так, в процессе алкилирования, т.е. присоединения олефина к предельному углеводороду (чаще всего к изобутану), получают углеводород большей молярной массы, который является компонентом бензина. При алкилировании ароматических углеводородов получают индивидуальные

алкилароматические углеводороды, необходимые в процессах нефтехимического синтеза, например в производстве моющих средств.

Индивидуальные непредельные газовые углеводороды, их называют еще мономерами, или их смеси могут подвергаться процессу полимеризации для получения полимербензина или олигомеров (тримеров, тетрамеров), для получения моющих средств. Метан, например, при нагреве до температуры порядка 10000С превращают в сажу или ацетилен. Кроме вышеперечисленных процессов для повышения октанового числа бензина часть его подвергают изомеризации, так как изопарафиновые углеводороды обладают более высоким октановым числом, чем парафиновые нормального строения.

7. Методы и схемы изучения химического состава углеводородов нефти.

Практически любое изучение химического состава нефти или нефтяной фракции начинается с процесса разделения. Чаще всего для этого используют метод **фракционировки.** Так, из нефти выделяют широкую фракцию, выкипающую до 275-300^{0}С (бензин, керосин).Далее, например, бензиновую фракцию разделяют ректификацией на более узкие фракции: 50, 10, 5 и даже 1 и 0,5^{0}С фракции. Для разделения смесей с близкими температурами кипения, например аренов C_8 (ксилолов) применяют сверхчеткую ректификацию, для которой характерно большое число тарелок в колоннах и высокая кратность орошения.

Эффективность методов ректификации, необходимая для получения продуктов заданной чистоты, зависит от коэффициента относительной летучести (α) разделяемых компонентов. В первом приближении $\alpha = P_1^0/P_2^0$, где P_1^0, P_2^0 – давления насыщенного пара компонентов при температуре системы. Чем больше разница давлений насыщенных паров компонентов, т.е. чем больше коэффициент относительной летучести, тем проще их разделить.

Иногда вместо ректификации применяют другие методы разделения, например **азеотропную** и **экстрактивную** перегонку, **экстракцию** и др. Так, бензол образует **азеотропные**, т.е. близкокипящие смеси со многими моноциклическими углеводородами. Для разделения такой смеси к ней добавляют специально подобранный компонент, который образует новую азеотропную смесь с одним из этих компонентов, тогда другой компонент смеси легко отделяется. Новая азеотропная смесь либо расслаивается в жидком состоянии, либо разделяется другим способом. Добавляемое третье вещество называется уводителем. Если оно более летуче, чем исходные компоненты, то его вводят в ректификационную колонну вместе с сырьем и выводят из нее с парами верхнего продукта. Такую ректификацию называют азеотропной. Если добавляемый третий компонент менее летуч, чем исходные компоненты, то его вводят сверху колонны и выводят снизу вместе с остатком. Такая ректификация

называется экстракционной. В этом случае вводимое третье вещество называется растворителем.

Некоторые вещества, например, N-метилпирролидон, диметилформамид обладают повышенной растворяющей способностью и селективностью (избирательностью) к аренам и используются для их извлечения из смеси с насыщенными углеводородами. Такое извлечение называется экстракцией.

Выделение некоторых классов соединений из нефтепродуктов и нефтей осуществляется с большей избирательностью на адсорбентах, чем с помощью селективных растворителей. Для разделения нефтяных фракций на группы соединений в качестве адсорбентов используются **силикагель**, активированный оксид алюминия, активные угли.

Силикагели – неорганические высокомолекулярные соединения переменного состава ($nSiO_2 \cdot mH_2O$), молекулы которых содержат кремнекислородный каркас с рядом гидроксогрупп. Кремниевые кислоты в пересыщенных водных растворах образуют золи, которые при pH >5-6 переходят в гели; последние при высыхании превращаются в силикагель. Силикагели отличаются друг от друга размером пор и величиной зерен. Например, для разделения и анализа керосиновых и масляных фракций используются крупнопористые силикагели, для осушки – мелкопористые.

Активные **угли** используют главным образом для анализа газовых смесей, а также для более тонких разделений жидких углеводородов, например выделения алкано – циклоалканов из масляных фракций.

Рассмотренные адсорбенты не обладают упорядоченной структурой и характеризуются неоднородной пористостью. Это не позволяет выделять фракции, молекулы которых однородны по размерам. Таким требованиям удовлетворяют адсорбенты, называемые **цеолитами**, поры которых имеют строго определенные размеры. Цеолиты имеют большие и малые полости сферической формы с диаметрами 1,19 и 0,66 нм, которые соединены узкими каналами – «окнами». Цеолит адсорбирует только те молекулы, которые могут пройти через окна. Значения критических диаметров молекул некоторых

веществ (в нм) следующие: метан – 0,40; алканы нормального строения C_3-C_{14} – 0,49, бензол – 0,57. Эффективный диаметр пор некоторых цеолитов имеет окна диаметром 0,3; 0,4; 0,5; 0,8 и 0,9 нм. Отсюда видно, какие молекулы могут «пролезть» в какие окна. На этом основан принцип молекулярно-ситового разделения углеводородов. Так, изопарафиновые углеводороды с длинными боковыми заместителями могут не пройти через окна с малым диаметром

Для разделения компонентов смеси углеводородов можно использовать разницу в их температурах кристаллизации. Такой метод применяется даже в промышленности для выделения парафинов из масляных дистиллятов с целью понижения температуры застывания смазочных масел, а также для выделения индивидуальных углеводородов, в частности n-ксилола из смеси с другими изомерами ксилолов и этилбензолом. Для улучшения разделения твердой фазы от жидкой используют растворитель, который должен иметь низкую растворяющую способность к твердой фазе и высокую – к жидкой. Такой вариант кристаллизации называется **экстрактивным**. Другой вариант кристаллизации **аддуктивный**. В этом случае добавляемый компонент образует с одним из компонентов смеси твердый продукт – аддукт, который легко отфильтровывается от остальных жидких компонентов смеси. Так, карбамид $CO(NH)_2$ дает твердые комплексы (соединения **включения**) с нормальными алканами и позволяет выделить их из смеси с жидкими изомерными углеводородами. Соединения включения могут быть в форме **каналов** или в виде закрытых клеток **– клатратов**. Стенки ячейки клатрата состоят из молекул «хозяина», молекулы же «гостя» могут быть заключены в клатрат, если размеры и форма молекулы «гостя» соответствуют размерам и форме ячейки клатрата. Кстати, клатратные соединения – твердые гидраты – образует вода с низшими алканами, некоторыми сернистыми соединениями, циклогексаном, циклопентаном.

7.1. Неинструментальные методы анализа

При определении группового химического состава нефтяных фракций определяют количественное содержание в них аренов, циклоалканов, алканов и алкенов. При этом можно разделить алканы на углеводороды нормального и изомерного строения, а циклоалканы на пяти- и шестичленные углеводороды. Такие определения делают при помощи анилинового метода. Он основан на неодинаковой растворимости углеводородов различных классов в анилине $C_6H_5NH_2$. При смешении нефтяной фракции с анилином при комнатной температуре образуются два слоя, т.е. не происходит полного растворения нефтепродукта в анилине. Если эту смесь нагревать, постоянно перемешивая, то при достижении определенной температуры произойдет полное взаимное растворение анилина и нефтепродукта, слои исчезнут, и жидкость станет однородной. Температуру, соответствующую полному взаимному растворению анилина и нефтепродукта, называют анилиновой точкой или критической температурой растворения (КТР) данного нефтепродукта в анилине. Более низкими анилиновыми точками среди углеводородов обладают арены, наиболее высокими – алканы, циклоалканы занимают промежуточное положение. Алкены и циклоалкены имеют несколько более низкие анилиновые точки по сравнению с циклоалканами близкой молекулярной массы. В одном гомологическом ряду анилиновые точки обычно возрастают с увеличением массы и температуры кипения углеводородов.

Известны два метода определения анилиновых точек: метод равных объемов и метод максимальных анилиновых точек. В первом случае берут равные объемы анилина и исследуемой фракции и определяют температуру их полного смешения. Эта температура называется анилиновой точкой. В другом случае находят температуру, называемую истинной критической температурой растворения или максимальной анилиновой точкой. Ее получают после нескольких определений температуры растворения продукта в возрастающих количествах анилина. С увеличением количества анилина температура полного растворения сначала повышается, а после достижения максимума начинает падать. Максимальную температуру полного растворения принимают за

максимальную анилиновую точку. Обычно разница между анилиновыми точками фракций и их максимальными анилиновыми точками невелика, причем она возрастает с увеличением температуры кипения фракций и увеличением содержания в них аренов.

Анализ группового химического состава фракций, например бензина, начинают с деления его на узкие стандартные фракции, пределы выкипания которых соответствуют пределам выкипания аренов в смеси с другими углеводородами (табл. 9.1).

Таблица 7.1

Состав фракций в зависимости от температуры выкипания

Фракция	Температура, ^{0}C
Не содержащая аренов	н.к.-60
Бензольная	60-95
Толуольная	95-122
Ксилольная и этилбензольная	122-150
Содержащая арены C_9-C_{10}	150-200

Для каждой фракции определяют максимальную анилиновую точку (Т), после чего из фракций удаляют арены и для деароматизированных фракций вновь определяют анилиновые точки (T_1) методом равных объемов. Массовую долю аренов А (%), рассчитывают по формуле

$A=K(T_1 – T)$,

Где (T_1 –Т) –депрессия анилиновой точки, зависящая от содержания аренов; К – коэффициент, соответствующий содержанию аренов, вызывающий понижение анилиновой точки деароматизированной фракции на 1^0C.

Значения коэффициента К зависят от природы аренов, присутствующих в узкой фракции, и их количества. Они определены экспериментально и приведены в таблицах. Например, для бензина, выкипающего до 150^0C коэффициенты приведены в табл. 9.2.

Таблица 7.2

Коэффициенты К для количественного определения аренов в бензиновых фракциях, выкипающих до 150^{0}С

Фракция, ^{0}С	Массовая доля аренов, %	
	До 20	20-40
60-95	1,15	1,14
95-122	1,20	1,18
122-150	1,26	1,22

Массовую долю циклоалканов Н (%) находят по формуле

$$H = (100 - A)\cdot H_1/100,$$

где H_1 – содержание циклоалканов в деароматизированной фракции (%), которое определяют по таблицам и известной анилиновой точке T_1.

Массовую долю алканов П% определяют по формуле

$$П=100 - (A+H),$$

где А – массовая доля аренов, %; Н – массовая доля циклоалканов, %.

По известным долям аренов в стандартных узких фракциях (А) и по массовым долям узких фракций в бензине (B_i) можно вычислить массовую долю аренов в бензине

$$A=\Sigma A_i\cdot B_i/100.$$

Аналогично рассчитывают содержание в бензине циклоалканов и алканов.

Деароматизация (удаление аренов) узких фракций может быть выполнена методом жидкостной адсорбции на силикагеле либо обработкой концентрированной серной кислотой. Следует отметить, что второй метод по ряду причин менее эффективен, чем первый.

Бензины, как и другие продукты деструктивных процессов, кроме алканов, циклоалканов и аренов, содержат и алкены.

Содержание непредельных в анализируемом продукте определяют при помощи иодных (бромных) чисел. Иодным ИЧ (бромным БЧ) числом называют

количество граммов иода (брома), присоединившегося при определенных условиях к 100 г исследуемого вещества. При этом считают, что весь иод (бром) идет на реакцию присоединения по кратной связи и на каждую двойную связь расходуется 1 моль иода (брома). При помощи иодных (бромных) чисел можно рассчитать массовую долю алкенов (р, %),если известна средняя молекулярная масса исследуемого продукта. Для этого используют формулу пересчета

$$\mathbf{р=ИЧ \cdot М/254,}$$

где ИЧ – иодное число; М – средняя молярная масса исследуемой фракции; 254 – молекулярная масса иода.

Определение иодного числа. Навеску испытуемого продукта отбирают в заранее взвешенную на аналитических весах сферическую ампулу, после чего капилляр ампулы запаивают, а саму ампулу взвешивают. Затем ампулу помещают в плоскодонную коническую колбу, стеклянной палочкой осторожно разбивают ампулу, стараясь измельчить и капилляр. Палочку и стенки колбы обмывают 10 мл спирта и приливают в колбу 25 мл 0,2 Н спиртового раствора иода и 150 мл дистиллированной воды. Колбу закрывают пробкой, смесь тщательно перемешивают, а пробку и стенки колбы промывают водой. Затем в колбу добавляют 20-25 мл раствора иодида калия и ее содержимое оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Вначале титрование ведут до соломенного цвета, затем прибавляют 1-2 мл крахмала (индикатор) и титруют до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания.

Параллельно ставят холостой опыт, который проводят таким же образом, но без навески испытуемого продукта.

Иодное число ИЧ (г на 100 г нефтепродукта) вычисляют по формуле

$$\text{ИЧ}=\frac{100(a_1-a_2)0{,}012692\text{К}}{b},$$

где a_1 – количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование иода в холостом опыте, мл; a_2 – количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование иода в пробе с навеской исследуемого вещества, мл; b – навеска вещества, г; 0,012692 – количество иода, эквивалентное 1 мл 0,1 Н раствора тиосульфата натрия, г; К – поправка к титру тиосульфата натрия.

Определение проводят не менее двух раз, за иодное число принимают среднее арифметическое из полученных значений.

Массу навески m берут в зависимости от значения иодного числа ИЧ:

ИЧ	До 5	5-10	>10
m	2,0-4,0	1,0-2,0	0,2-0,4

7.2. Инструментальные методы анализа

Самым распространенным методом исследования и анализа жидких фракций нефти и газа является метод **хроматографии**. Это физико-химический метод разделения, основанный на распределении разделяемых компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной, непрерывно протекающей через неподвижную фазу. Согласно классификации, основанной на агрегатном состоянии подвижной и неподвижной фаз, различают следующие виды газовой хроматографии.

	Газоадсорбционная хроматография (ГАХ)	Газожидкостная хроматография (ГЖХ)
Неподвижная фаза	Твердое тело	Жидкость
Подвижная фаза	Газ	Газ

Хроматографический анализ газа осуществляют пропусканием определенного объема вещества при определенной температуре через трубки с

адсорбентом или через трубки с твердым носителем, пропитанным нелетучей жидкостью. В течение анализа обычно в прибор пропускают непрерывный поток инертного по отношению к анализируемой смеси газа-носителя (водород, азот, воздух, углекислый газ, аргон или гелий). Газ-носитель перемещает компоненты анализируемой смеси по колонке с различными скоростями, и они выходят из нее в определенной последовательности в соответствии с их способностью распределяться между неподвижной и подвижными фазами. Выделяющиеся компоненты могут быть измерены объемным путем или обнаружены при помощи детекторов. Применяются детекторы, основанные на измерении по теплопроводности газов, теплоты их сгорания, тока ионизации молекул разделяемых компонентов, изменения температуры пламени.

Данные анализа выражают в форме хроматограммы, характеризующей так называемую «выходную кривую» анализируемой смеси: на оси абсцисс хроматограммы откладывают количество пропущенного газа или время выхода газа (в мин), а на оси ординат – концентрацию газов (% объем.) или непосредственно показания детектора-самописца. Прибор заранее калибруют по искусственной смеси чистых компонентов для того, чтобы установить последовательность и время выхода каждого из них. Эти данные приводятся в справочниках. Кривая хроматографического разделения сложной газовой фракции приведена на рис. 7.1.

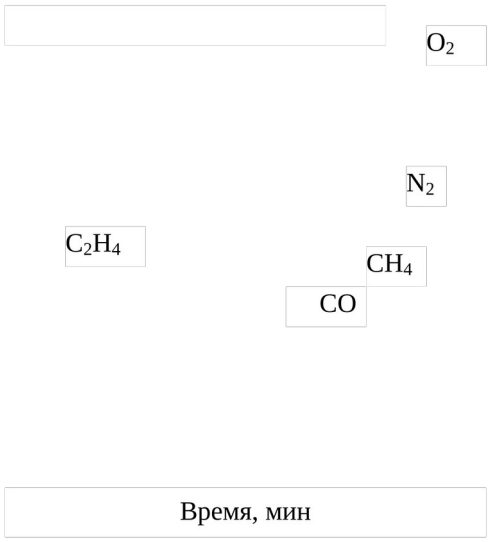


Рис. 7.1. Хроматограмма газовой фракции

Каждый пик на кривой означает очередность выхода какого-либо индивидуального компонента разделяемой смеси, а его площадь – долю этого компонента от всей смеси. Компоненты следуют в порядке их сорбируемости на носителе в колонке.

Если компоненты выходят без налегания друг на друга, то площадь каждого пика (треугольника) подсчитывается как половина произведения его высоты на основание. При некотором налегании пиков отсутствующую сторону пика восстанавливают, проводя ее симметрично относительно высоты треугольника. Подсчитывают площади всех пиков (рис. 7.2, 7.3), суммируют их и определяют в процентах долю каждого от общей площади, что и принимается как содержание компонента в анализируемой смеси.

В настоящее время известно много вариантов хроматографии: **адсорбционная**, **распределительная**, **осадочная**. В основе адсорбционной хроматографии лежит принцип неодинаковой сорбции разделяемых веществ на твердой поверхности адсорбента. В распределительной хроматографии используется явление поглощения разделяемых соединений жидкостью в зависимости от различий в растворимости, или значений коэффициентов распределения между двумя сосуществующими фазами или жидкой и газовой фазами. В осадочной хроматографии используется явление образования нерастворимых соединений в результате химических реакций различных веществ с реактивом – осадителем.

Среди других методов хроматографического анализа наибольшее применение получил так называемый **проявительный** (элюэнтный) метод. В этом методе в колонку или капилляр с неподвижной твердой или жидкой фазой вводятся определенное количество смеси А+Б и проявитель или газ – носитель В, который сорбируется слабее, чем компоненты смеси. Происходит смещение компонента Б относительно А, т.е. разделение зон.

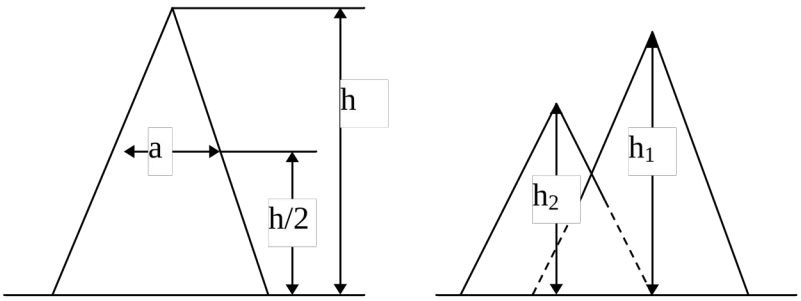


Рис. 7.2. Определение площади пика

Рис. 7.3. Разделение пиков

При жидкой неподвижной фазе и газовом проявителе метод имеет аббревиатуру ГЖХ (газожидкостная хроматография). Этот метод по сравнению с другими получил наиболее широкое распространение в практике анализа нефтепродуктов, так как он обладает наиболее высокой разделяющей способностью, очень чувствителен, требует времени на разделение примерно в 1000 раз меньше, чем другие методы, очень точен и сравнительно прост в аппаратурном оформлении. Анализ протекает достаточно быстро: в зависимости от состава исследуемой смеси на его выполнение требуется от нескольких минут до нескольких часов.

Разновидностью газожидкостной хроматографии является капиллярная хроматография, в которой жидкую фазу наносят непосредственно на внутренние стенки капилляра, составляющего колонку.

Газожидкостная хроматография является наиболее гибким, эффективным и широко применяемым методом анализа углеводородных газов (начиная с C_3), а также легких жидких углеводородов, например, фракций, выкипающих до 180^0C. Легкие газы (до C_3) успешно анализируются методом газоадсорбционной хроматографии. В качестве наполнителя колонок используют печную сажу «пеллетекс», пропитанную 1,5% сквалана (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозана).

8. Описательная часть

8.1. Сера

Содержание серы в нефти — очень важное свойство, влияющее на окислительные свойства нефти. Сера является одной из постоянных составных частей нефти. В сырой нефти сера содержится главным образом в виде органических сернистых соединений, а в дистиллятах и в готовых нефтепродуктах она присутствует как в чистом виде, так и в виде сероводорода и органических соединений.

. Чем больше содержание серы в нефти, тем агрессивнее она ведет себя по отношению к металлам, окисляя и разрушая их. В этом смысле действие ее аналогично окислительному действию кислорода. По содержанию серы нефти делятся на:

- Малосернистые – до 0,5 %;
- Сернистые — от 0,5 до 2,0 %;
- Высокосернистые – более 2 %.

Сера в нефти находится в виде сероводорода, меркаптанов и сульфидов до 6%, иногда - в свободном виде. Сера и ее соединения активно взаимодействуют с металлами, также вызывая сильную коррозию. Обнаруживают их по резкому запаху и действию на растворы свинцовых солей. Следует заметить, что содержание серы в нефти ухудшает ее качество, вызывая серьезные осложнения в технологии переработки, подготовки и транспорта нефти.ъ

Появление сероводорода и серы в нефтепродуктах объясняется частичным разложением органических сернистых соединений при термическом воздействии в процессе переработки, причем основную массу продуктов распада составляет сероводород. Окисляясь, он переходит в элементарную серу, поэтому часто содержание серы в продукте является результатом окисления сероводорода.

Практическое определение серы в нефти производится методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии, что позволяет получить быстрый и точный результат.

8.2. Характеристика метода определения серы товарной нефти «Крапивинское месторождение»

	1.1.К самостоятельной работе в качестве лаборанта допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие: профессиональное обучение и имеющие соответствующее удостоверение по профессии;, предварительный медицинский осмотр и получившие заключение о пригодности к данной профессии вводный инструктаж по безопасности труда. первичный инструктаж на рабочем месте стажировку на рабочем месте под руководством опытного наставника продолжительностью не более 14 рабочих дней проверку знаний по профессии и видам работ проверку знаний по безопасной эксплуатации нового типа оборудования проверку знаний по оказанию первой помощи пострадавшим при несчастном случае на производстве проверку знаний по пожарной безопасности проверку знаний по электробезопасности, допуск Iгр. Результаты проверки заносятся в удостоверение по охране труда.
2.Определение серы по ГОСТ 51947-02 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии в шифрованном образце.	
	2.1.Сущность метода Сущность метода состоит в том, что испытуемый образец помещают в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Измеряют характеристики энергии возбуждения от рентгеновского

	излучения и сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов.
3.Подготовка к проведению испытаний	
	3.1.До начала работ лаборант обязан: одеть спецодежду (хлопчатобумажный халат, спецобувь закрытую на устойчивой подошве, головной убор); проверить исправность средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) – визуально проверяется противогаз; и средств индивидуальной защиты (СИЗ) – перчатки (обе) проверить скручиванием к пальцам; наличие средств пожаротушения: подойти к огнетушителю проверить показания манометра (расположение стрелки манометра в зеленой области, наличие чеки и целостность пломбы), подходы к огнетушителю не должны быть загромождены; наличие памятки о действиях персонала на случай возникновения пожара и номер телефона пожарной части; на рабочих местах у электрических приборов должны быть расположены диэлектрические коврики. На ковриках имеется штамп проверки электротехнической лаборатории; наличие диэлектрических перчаток, на них имеется штамп проверки электротехнической лаборатории, перчатки проверяются 1 раз в 6 месяцев; проверить наличие подачи воды в лабораторию (открыть-закрыть водопроводный кран); проверить укомплектованность медицинской аптечки и сроки годности медикаментов; проверить наличие нейтрализующих растворов; проверить состояние средств связи (снять трубку телефона);

	ознакомиться с распоряжениями руководства и записями в вахтовом журнале за прошедшую смену.
	3.2.В лаборатории используется электропроводка с закрытым заземляющим проводником, проверка технического состояния заземления проводится специализированной организацией. Заключение о состоянии заземления оформляется протоколом. Заземление электроприборов осуществляется через специальную клемму на вилке прибора и розетке. При использовании электропроводки с открытым заземляющим проводником необходимо провести визуальный контроль: - целостности контура заземления по периметру лаборатории; - надежность крепления заземляющего контура с оборудованием, отсутствие коррозии заземляющего проводника и соединений. *Дергать контур заземления не разрешается!*
	3.3.Проверяе эффективность работы вентиляции. Для этого, необходимо положить на край рабочей поверхности шкафа полоску фильтровальной бумаги при закрытой шторке шкафа. Полоска должна переместиться до задней стенки шкафа (сопровождается действием). Проверка проводится во всех вытяжных шкафах рабочего места (*загрузка пробы, разгонка, для сбора грязной посуды*). Запрещается производство аналитических работ в лаборатории при неисправной приточно – вытяжной вентиляции!
	3.4.Если массовая доля сероводорода в добываемой нефти более 20 ppm, нефть относится ко 2 му классу опасности, и на рабочих местах организован контроль воздуха рабочей зоны на содержание сероводорода и углеводородов нефти. Отбор проб проводят в зоне дыхания, т.е. в пространстве в радиусе 50 см от лица, работающего, при характерных производственных условиях. Результаты анализа воздушной среды вносят *(записываем)* в

	журнал контроля параметров окружающей среды.
	Метрологическое обеспечение
	Все средства измерения, используемые в процессе работы, должны иметь действующие свидетельства о поверке. Поверку средств измерения проведена в соответствии ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». Каждая единица оборудования должна быть однозначно идентифицирована и маркирована. В качестве маркировки можно использовать этикетку, которая наносится на видимую часть прибора. На этикетке указывается: - наименование оборудования - принадлежность прибора, оборудования к данной лаборатории -год изготовления -заводской номер -дата поверки (аттестации) -срок следующей поверки (аттестации) За достоверность информационных данных указанных на этикетке, несет лицо, ответственное за процедуру обращения с оборудованием в лаборатории.
	5.Средства измерения и испытательное оборудование.
	Согласно ГОСТ 51947-02 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии» используются следующие следующие средства измерения и испытательное оборудования. 5.1.1. Энергодисперсионный рентгеновский флуоресцентный анализатор. Используют любые энергодисперсионные рентгеновские флуоресцентные анализаторы, если их конструкция включает перечисленные в 3.1.1-3.1.6 элементы. Необходимы следующие

	конструктивные детали: Источник рентгеновского излучения с энергией выше 2,5 кэВ (килоэлектрон-вольт). 5.1.2. Съемная кювета для образца, оснащенная окнами с заменяемыми прозрачными для рентгеновских лучей органическими полимерными пленками и обеспечивающая высоту загрузки образца не менее 4 мм. 5.1.3. Детектор рентгеновского излучения с чувствительностью 2,3 кэВ и разрешающей способностью, не превышающей 800 эВ. Подходящим к использованию является газовый пропорциональный счетчик. 5.1.4. Фильтры или другие средства, позволяющие отделить Ka - излучение серы от другого рентгеновского излучения с более высокой энергией. 5.1.5. Электронное оборудование для преобразования сигнала и обработки данных, которое включает: - подсчет интенсивности рентгеновского излучения, как минимум, по двум энергетическим зонам для коррекции по фону; - поправки спектральных наложений; - перевод интенсивности рентгеновского излучения серы в ее процентную концентрацию. 5.1.6 . Дисплей или принтер, регистрирующий показания содержания серы в процентах (по массе). 5.2 .Весы аналитические с погрешностью взвешивания не более 0,1 мг.
6 .Реактивы и материалы	
	6.1 . Используют реактивы квалификации х. ч. Если нет других указаний, реактивы должны соответствовать спецификациям Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества [1]. Рекомендации, касающиеся реагентов, не вошедших в перечень Американского химического

	общества, приведены в [2]. Допускается использовать реактивы другой квалификации при условии, что они не снижают точности определения. 6.2. Ди-н-бутилсульфид (DBS) высокой степени чистоты, сертифицированный по содержанию серы. Сертифицированное содержание серы используют при расчете точных концентраций калибровочных стандартных растворов. Примечание - Важно знать концентрацию серы в ди-н-бутилсульфиде, так как примеси также могут содержать соединения серы. 6.3. Минеральное масло белое, соответствующее спецификации Комитета по аналитическим реактивам Американского химического общества [1], с содержанием серы не менее 2 мг/кг. 6.4. Пленка, проницаемая для рентгеновских лучей. Используют любую пленку, которая устойчива к действию испытуемого образца и не содержит серу. Пригодными являются пленки из полиэфира, полипропилена, поликарбоната и полиамида. Образцы с высоким содержанием ароматики могут растворять полиэфирные и поликарбонатные пленки. В таких случаях взамен этих пленок, из которых изготовляют окошечки кювет под образцы для рентгеновского облучения, могут быть использованы другие материалы, не загрязненные примесями других элементов. Предпочтительным материалом для изготовления окошечек является полиамидная фольга, так как несмотря на то, что сильнее других материалов поглощает рентгеновское излучение, она намного более стойка к химическому воздействию ароматики и обладает более высокой механической прочностью. 6.5. Кювета для образца, стойкая к химическому воздействию испытуемого образца и отвечающая геометрическим требованиям спектрометра.

7.Подготовка аппаратуры	
	7.1. Устанавливаем аппаратуру в соответствии с инструкциями изготовителей. По возможности прибор должен быть постоянно включен для поддержания его оптимально стабильной работы. 7.2. Кюветы для образцов при повторном использовании очищаем и сушим, при этом заменяем рентгеновскую пленку на новую. Избегаем касания внутренней поверхности кюветы, а также пленки кюветы и окошечка прибора. Пленка кюветы должна быть чистой и натянутой, так как морщины на пленке влияют на интенсивность рентгеновского излучения серы. Повторное калибрование прибора необходимо проводить при замене типа и толщины, а также при применении каждого нового рулона или партии пленки.
7.1.Калибрование и стандартизация условий измерения	
	7.1. Приготовление стандартных растворов 7.1.1. Готовят первичные стандартные растворы с массовой долей серы 0,1 % и 5 %, не применяя для их приготовления способ разбавления единого концентрата. Точное содержание серы в каждом стандартном растворе рассчитывают с точностью до четвертого десятичного знака.

В устойчивый узкогорлый сосуд (контейнер) взвешивают заданное

Номер стандартного раствора	Массовая доля серы, %, в диапазоне, %	
	0,0020 - 0,1	0,1 - 5,0
1	0,0000	0,00
2	0,0020	0,10
3	0,0050	0,50
4	0,0100	1,00
5	0,0300	2,50
6	0,0600	5,00
7	0,1000	-

количество разбавителя с точностью до 0,1 мг (таблица 1). Затем в этот же сосуд точно взвешивают заданное количество ди-н-бутилсульфида. Тщательно его перемешивают при комнатной температуре, применяя магнитную мешалку, покрытую политетрафторэтиленом (ПТФЭ).

Примечание - Разбавитель калибровочного образца должен быть по своей химической природе близок к типу анализируемого образца. В качестве альтернативного разбавителя приемлемо белое минеральное масло (4.3).

Таблица 1 - Состав первичных стандартных растворов

Массовая доля серы, %	Масса белого масла, г	Масса ди-н-бутилсульфида, г
5,0	48,6	14,4
0,1	43,6	0,200

7.1.2. Готовят серию калибровочных стандартных растворов с двумя заданными диапазонами массовых долей серы (таблица 2) разбавлением каждого первичного стандартного раствора (6.1.1) разбавителем, соответствующим исследуемому образцу.

Таблица 2 - Калибровочные стандартные растворы

7.1.3. Альтернативно могут быть использованы сертифицированные

стандарты Национального института стандартов и технологии (NIST), содержащие следы анализируемого элемента и приготовленные по методике, описанной выше, или составленные из анализируемого образца.

7.1.4. Если разбавитель образца, используемый при подготовке стандартных растворов, содержит воду, то значение соответствующей ей концентрации прибавляют к расчетному содержанию серы приготовленных стандартных растворов.

При этом следует проконсультироваться у поставщика реактивов о сертифицированной сере или провести испытание минерального масла по методу испытания [3] или по другому эквивалентному методу с чувствительностью по сере не более 1 ppm.

7.1.5 Массовую долю серы, S, %, рассчитывают по уравнению

$$S = (DBS \times S_{DBS}) + (MO \times S_{MO}) / (DBS + MO),$$

где DBS - фактическая масса ди-н-бутилсульфида, г;

S_{DBS} - массовая доля серы в ди-н-бутилсульфиде, обычно 21,91 %;

MO - фактическая масса минерального масла (разбавителя), г;

S_{MO} - массовая доля серы в минеральном масле, %.

7.2. Сертифицированные калибровочные стандартные растворы

Эти стандартные растворы включают в себя стандартные эталонные материалы (SRM), приготовленные и сертифицированные Национальным институтом стандартов и технологии (NIST), т. е. SRM 2724 для серы в дизельном топливе. Стандарты должны охватывать диапазоны номинальных концентраций, представленных в таблице 2.

Для определения серы обор проб производится в соответствии с ГОСТ 2517-2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб».

8.Подготовка к испытанию

8.1 Пробоотборная емкость должна быть заполнена не более, чем на

	90% вместимости, проба должна быть герметично закрыта На ёмкости с пробой должна быть этикетка с указанием: номер пробы по журналу учёта наименование нефти предприятие поставщик точка отбора дата и время отбора срок хранения стандарт на нефть должности и подписи лиц, опечатавших пробу подпись представителя сдающей стороны подпись представителя лаборатории принявшего пробу. Проба должна сопровождаться актом отбора с указанием: номера акта дата составления акта наименования предприятия, подразделения дата и время отбора пробы место отбора пробы цель исследования определяемые показатели НД на отбор пробы способ отбора пробы тип пробы объём пробы должность, Ф.И.О. и подпись лица, производившего отбор должность, Ф.И.О. и подпись лица, присутствующего при отборе пробы дата и время доставки проб номер пробы по акту

	номер пробы по журналу регистрации актов отбора проб должность, ФИО и подпись лица, принявшего пробу Проба герметично упакована *(демонстрируем)*, имеется сопроводительная этикетка *(демонстрируем)* Регистрирую пробу в журнале регистрации проб, и присваивают ей шифр, который сопровождает пробу на протяжении всего исследования вплоть до утилизации. В листе записи порядка выполнения исследования (рабочем журнале исполнителя) записываю свои ФИО, дату, шифр пробы *(произвести запись)*. Шифр пробы записываю в рабочем журнале. Шифр пробы сопровождает ее во время движения в лаборатории от поступления и регистрации до утилизации. 8.2. Перед отбором пробы для анализа образец тщательно перемешиваем. 8.3. Испытуемые образцы анализируем сразу же после заполнения ими кюветы и исчезновения воздушных пузырьков, вызванных перемешиванием. Работы с пробами проводим в вытяжном шкафу.
9.Проведение испытаний	
	9.1. Заполняем 3/4 объема кюветы испытуемым образцом, оставляем сверху свободное пространство, предусмотрев вентиляционное отверстие для предотвращения прогибания пленки окошечка кюветы во время испытания летучих образцов. Примечание - Не допускается проливать образец внутрь анализатора.
	9.2. Калибровка прибора Прибор калибруют по соответствующему диапазону, представленному в таблице 2, следуя инструкциям завода-изготовителя. Обычно процедура калибровки включает установку прибора на запись суммарной интенсивности рентгеновского излучения серы, после чего

проводят измерение известных стандартных растворов.

9.2.1. Получают два показания для стандартного раствора, используя рекомендуемое время счета для прибора, согласно таблице 3.

Таблица 3 - Время счета для определения содержания серы

Диапазон массовой доли серы, %	Время счета, с
0,0000 - 0,1000	200 - 300
0,1000 - 5,0	100

При минимальной задержке повторяем процедуру, используя свежеприготовленные кюветы и свежие порции стандартного раствора.

Когда все стандартные растворы единожды проанализированы, строят оптимальную калибровочную кривую, основанную на подсчетах суммарной серы для каждого стандартного раствора. Сразу же после калибровки определяют концентрацию серы одного или более калибровочных стандартных растворов поверки (6.3). Измеренные значения должны находиться в пределах 3 % относительно сертифицированных величин.

9.2.2. При возникновении сомнений относительно полученных результатов необходимо провести повторную калибровку. При оценке калибровки следует принимать во внимание расхождение результатов между испытуемыми и стандартными образцами.

9.3. Анализ образцов с неизвестным содержанием серы

Заполняют кювету испытуемым образцом, как описано в 9.1.

Вязкие образцы следует подогреть для обеспечения их текучести; воздушные пузырьки должны отсутствовать в пространстве между окном кюветы и поверхностью образца.

Измеряют каждый образец в соответствии с рекомендуемым в таблице 3 временем счета для определенного диапазона концентрации.

При минимальной задержке повторяют измерение, используя

	свежеприготовленные кюветы и свежие пробы образца. Получаем среднее из двух значений содержания серы в испытуемом образце. Если среднее значение выходит за пределы концентрации по калибровке, повторяют измерение дважды, используя диапазон, включающий в себя это среднее значение.
10.Обработка результатов	
	10.1. Концентрацию серы в образце рассчитывают автоматически по калибровочной кривой. 10.2. Результат записываем как общую массовую долю серы, выраженную в процентах, округляя до трех значащих цифр.
10.1.Точность метода и отклонения. Проверка приемлемости	
	10.1. Точность метода, полученная статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний, приведена в 10.1.1-10.1.3. 10.1.1. Сходимость r Расхождение результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором на одной и той же аппаратуре в постоянных рабочих условиях на идентичных испытуемых материалах в длительном процессе работы при правильном выполнении метода испытания, может превысить следующие значения только в одном случае из двадцати: $r = 0,02894 (X + 0,1691)$, где X - массовая доля серы, %. 10.1.2. Воспроизводимость R Расхождение между двумя отдельными и независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном испытуемом материале в длительном процессе работы, может превысить следующие значения только в одном случае из двадцати:

$$R = 0{,}1215 (X + 0{,}05555),$$

где X - массовая доля серы, %.

10.1.3. Отклонение

Межлабораторное исследование включило восемь эталонных материалов NIST. В таблице 4 приведены сертифицированные значения и отклонения при определении серы.

Таблица 4 – Отклонение

Стандарт NIST	Массовая доля серы, %	Отклонение	Значимость
SRM 1616a	0,0146	0,0009	Нет
SRM 2724a	0,0430	0,0008	»
SRM 1617a	0,173	0,0003	»
SRM 1623c	0,381	-0,0119	Да
SRM 1621e	0,948	-0,0198	Нет
SRM 2717	3,02	0,0072	»

Завершение работы

После завершения испытания убираем рабочее место.

Работы выполняем в резиновых перчатках, нарукавниках, фартуке, в случае использования агрессивных жидкостей – в очках.

Сливаем нефть или нефтепродукт в специальную емкость для отработанных нефтепродуктов в ёмкость для отработанных нефтепродуктов.

Разбирают кювету, пленку выкидываем специальный контейнер, отработанные нефтепродукты выливаем в специальтный контейнер,кювету обмываем нефрасом, сливая растворитель в емкость для отработанных нефтепродуктов. Промываем проточной водой, затем несколько раз дистиллированной. Сушим.

Убираем использованную ветошь в металлический ящик с соответствующей надписью.

8.3.Сероводород

СЕРОВОДОРОД, H2S, (сернистый водород, сульфид водорода) — бесцветный горючий газ с резким запахом, t кипения 60,35 °С. Водный раствор — сероводородная кислота. Сероводород часто встречается в месторождениях нефти и газа.

Сероводород является агрессивным газом, провоцирующим кислотную коррозию, которую в этом случае называют сероводородной коррозией. Растворяясь в воде, он образует слабую кислоту, которая может вызвать точечную коррозию в присутствии кислорода или диоксида углерода.

В этой связи, без современных станций подготовки газа и модулей сероочистки, сероводород способен наносить сильнейший ущерб людям. Предельно допустимая концентрация сероводорода в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг/м3, а в смеси с углеводородами С1–С3 равна 3 мг/м3.

Без станций очистки от сероводорода серьезно страдает и выходит из строя самое различное оборудование в нефтяной, энергетической, транспортной и газоперерабатывающей отраслях.

Сероводород, присоединяясь к непредельным соединениям, образует меркаптаны, которые являются агрессивной и токсичной частью сернистых соединений — химическими ядами. Именно они значительно ухудшают свойства катализаторов: их термическую стабильность, интенсифицируют процессы смолообразования, выпадения и отложения шлаков, шлама, осадков, что вызывает пассивацию поверхности катализаторов, а также усиливают коррозийную активность материала технологических аппаратов.

Вследствие коррозионных действий сероводорода, присутствующего в газах, значительно сокращается срок службы силового генерационного оборудования (ГПЭС - ГТУ) и аппаратуры при добыче, транспорте, переработке и использовании газа.

В промысловых условиях особенно большому коррозионному воздействию подвергаются трубы, задвижки, камеры сгорания и поршни силовых установок электростанций, счетчики газа, компрессоры, холодильники.

Значительная часть сероводорода реагирует с металлом и может отложиться в виде продуктов коррозии на клапанах силовых установок, компрессоров, на внутренних стенках аппаратуры, коммуникаций и магистрального газопровода.

Несмотря на все перечисленные минусы, сероводород является ценным химическим сырьем, поскольку из него можно получить огромное количество неорганических и органических соединений.

Самый распространенный метод определение сероводорода в нефти на практике является метод хроматографии.

8.4.Характеристика метода определения сероводорода товарной нефти «Крапивинское месторождение»

1.Определение сероводорода по ГОСТ 50802-95 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения сероводорода, метил- и этил меркаптанов	
	Сущность метода: Сущность метода заключается в разделении компонентов анализируемой пробы с помощью газовой хроматографии, регистрации выходящих из хроматографической колонки сероводорода, метил- и этилмеркаптанов пламенно-фотометрическим детектором (ЛФД) и расчете результатов определения методом абсолютной градуировки.
2.Подготовка к проведению испытаний	
	2.1.До начала работ лаборант обязан: одеть спецодежду (хлопчатобумажный халат, спецобувь закрытую на устойчивой подошве, головной убор); проверить исправность средств индивидуальной защиты органов дыхания (СИЗОД) – визуально проверяется противогаз; и средств индивидуальной защиты (СИЗ) – перчатки (обе) проверить скручиванием к пальцам; наличие средств пожаротушения: подойти к огнетушителю проверить показания манометра (расположение стрелки манометра в зеленой области, наличие чеки и целостность пломбы), подходы к огнетушителю не должны быть загромождены; наличие памятки о действиях персонала на случай возникновения пожара и номер телефона пожарной части; на рабочих местах у электрических приборов должны быть расположены диэлектрические коврики. На ковриках имеется штамп проверки электротехнической лаборатории; наличие диэлектрических перчаток, на них имеется штамп проверки

	электротехнической лаборатории, перчатки проверяются 1 раз в 6 месяцев; проверить наличие подачи воды в лабораторию (открыть-закрыть водопроводный кран); проверить укомплектованность медицинской аптечки и сроки годности медикаментов; проверить наличие нейтрализующих растворов; проверить состояние средств связи (снять трубку телефона); ознакомиться с распоряжениями руководства и записями в вахтовом журнале за прошедшую смену.
	2.2.В лаборатории используется электропроводка с закрытым заземляющим проводником, проверка технического состояния заземления проводится специализированной организацией. Заключение о состоянии заземления оформляется протоколом. Заземление электроприборов осуществляется через специальную клемму на вилке прибора и розетке. При использовании электропроводки с открытым заземляющим проводником необходимо провести визуальный контроль: - целостности контура заземления по периметру лаборатории; - надежность крепления заземляющего контура с оборудованием, отсутствие коррозии заземляющего проводника и соединений. *Дергать контур заземления не разрешается!*
	2.3.Проверяю эффективность работы вентиляции. Для этого, необходимо положить на край рабочей поверхности шкафа полоску фильтровальной бумаги при закрытой шторке шкафа. Полоска должна переместиться до задней стенки шкафа (сопровождается действием). Проверка проводится во всех вытяжных шкафах рабочего места (*загрузка пробы, разгонка, для сбора грязной посуды*). Запрещается производство аналитических работ в лаборатории при неисправной

	приточно – вытяжной вентиляции!
	2.4.Если массовая доля сероводорода в добываемой нефти более 20 ppm, нефть относится ко 2 му классу опасности, и на рабочих местах организован контроль воздуха рабочей зоны на содержание сероводорода и углеводородов нефти. Отбор проб проводят в зоне дыхания, т.е. в пространстве в радиусе 50 см от лица, работающего, при характерных производственных условиях. Результаты анализа воздушной среды вносят *(записываем)* в журнал контроля параметров окружающей среды.
3.Метрологическое обеспечение	
	Все средства измерения, используемые в процессе работы, должны иметь действующие свидетельства о поверке. Поверку средств измерения проведена в соответствии ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий». Каждая единица оборудования должна быть однозначно идентифицирована и маркирована. В качестве маркировки можно использовать этикетку, которая наносится на видимую часть прибора. На этикетке указывается: - наименование оборудования - принадлежность прибора, оборудования к данной лаборатории -год изготовления -заводской номер -дата поверки (аттестации) -срок следующей поверки (аттестации) За достоверность информационных данных указанных на этикетке, несет лицо, ответственное за процедуру обращения с оборудованием в лаборатории.
4. Аппаратура, материалы и реактивы.	

	Для определения сероводорода по ГОСТ 50802-95 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения сероводорода, метил- и этил меркаптанов» нам потребуется 4.1. Хроматограф серии “Цвет-500" или “Кристалл-2000", или любой хроматографе ПФД, порог чувствительности по сере 2,6 10-12 г/см3. 4.2.Печь муфельная электрическая, обеспечивающая нагрев до 1100 *С с погрешностью 20 “С. Шкаф сушильный, обеспечивающий нагрев до 150 "С, с погрешностью ±5 "С. 4.3. Весы лабораторные аналитические 2-го класса, с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104. 4.4. Весы лабораторные 4-го класса, модели ВЈ1К-500, ВЛ КТ-500 по ГОСТ 24104. 4.5. Лупа измерительная с ценой деления 0,1 мм по ГОСТ 25706. 4.6. Линейка измерительная с ценой деления I мм. 4.7. Секундомер типа СДСпр-1, 2-го класса. 4.8. Машина электрическая счетная для инженерных работ. 4.9. Пробоотборники металлические по ГОСТ 14921. 4.11. Микрошприц типа Газохром 101 или МШ-1, или МШ-10. или “Hamilton”, или аналогичного типа для ввода жидких проб. 4.12. Шприц газовый вместимостью I или 2 см3. 4.13. Колба круглодонная типа КГП-3-1-250 ТХС по ГОСТ 25336. 4.14. Чашка фарфоровая по ГОСТ 9147. 4.15. Эксикатор 2-230 по ГОСТ 25336. 4.16. Сита лабораторные с сетками по ГОСТ 6613. 4.17. Цилиндр 1-100 по ГОСТ 1770. 4.18. Насос водоструйный по ГОСТ 25336. 4.19. Хромосорб Т. 4.20. Диатомитовый кирпич измельченный фракцией с размером

	частиц 0.125 — 0.160 мм или 0,160 - 0.250 мм, или 0,250 - 0,315 мм. 4.21. Стандартные образны газовых смесей на основе сернистых соединений ГСО 6454—92. 4.22. Баня песчаная. 4.23. Воздух технический по ГОСТ 17433. 4.24. Водород технический сжатый марки Б1 сорт по ГОСТ 3022. 4.25. Гелий газообразный очищенный в баллоне. 4.26. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709. 4.27. Спирт этиловый технический по ГОСТ 17299. 4.28. Ацетон х.ч. по ГОСТ 2603. 4.29. Кислота соляная х.ч. по ГОСТ 31 IS или синтетическая техническая по ГОСТ 857. 4.30. Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 701. 4.31. Трубка тефлоновая или стеклянная длиной 4—11 м, внутренним диаметром 3 мм или от 2.0 до 4 мм. 4.32. Стандартные жидкие фазы: 6ис-2(цианэтил)овый эфир-оксидипропиопитрил-(ОДПН) х.ч. для хроматографии, или 1. 2, 3-/я/«/сф-цианэтокси)пропан (ГБЦЭП) х.ч. для хроматографии, или полифениловый эфир, или любая жидкая фаза, обеспечивающая требуемую степень разделения компонентов. Примечание — Допускается применять аналогичные приборы и материалы по классу точности и чистоте не ниже предусмотренных стандартом.
5. Отбор проб.	
	Отбор проб нефти для определения сероводорода производят по ГОСТ 2517 в герметичные металлические пробоотборники типа ПУ-50 по ГОСТ 14921. Допускается отбор проб в специальные контейнеры по ГОСТ 24676..

	На ёмкости с пробой должна быть этикетка с указанием: номер пробы по журналу учёта наименование нефти предприятие поставщик точка отбора дата и время отбора срок хранения стандарт на нефть должности и подписи лиц, опечатавших пробу подпись представителя сдающей стороны подпись представителя лаборатории принявшего пробу. Проба должна сопровождаться актом отбора с указанием: номера акта дата составления акта наименования предприятия, подразделения дата и время отбора пробы место отбора пробы цель исследования определяемые показатели НД на отбор пробы способ отбора пробы тип пробы объём пробы должность, Ф.И.О. и подпись лица, производившего отбор должность, Ф.И.О. и подпись лица, присутствующего при отборе пробы дата и время доставки проб номер пробы по акту номер пробы по журналу регистрации актов отбора проб

	должность, ФИО и подпись лица, принявшего пробу
6.Подготовка к анализу	
	6.1.1. Прежде чем приступить к выполнения анализу производим подготовку хроматографических колонок. 6.1.2 . Материал колонок Для выполнения анализа применяем стеклянную или тефлоновую газонепроницаемую трубку внутренним диаметром от 2 до 4 мм. Наружный диаметр колонки должен соответствовать входным отверстиям испарителя и детектора. 6.1.3 . Форма колонок Колонка может иметь любую форму, которая соответствует размерам термостата и не имеет острых углов или перегибов. 6.2. Подготовка сорбентов Для получения надежных результатов анализа можно использовать хроматографическую колонку с любым сорбентом, обеспечивающим разделение серосодержащих соединений (ССС) и их отделение от углеводородов С, — С7, при этом степень разделения (Я) для компонентов сероводород-метил меркаптан и метилмеркаптан-этилмеркаптан, а также углеводородов С, — С7 и ССС должна быть не менее 1. Степень разделения вычисляют по ГОСТ 17567. Определение степени разделения выполняют на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности или пламенно-ионизационным. Дня получения необходимой степени газохроматографического разделения эффективность хроматографической колонки (я) по этилмеркаптану, выражаемая числом теоретических тарелок, должна быть не менее 3500. Эффективность хроматографической колонки определяют в соответствии с ГОСТ 17567. Ниже приведены типы хроматографических тефлоновых колонок, которые могут быть рекомендованы для выполнения измерений се ро

	водорода, метил- и этил меркаптанов в нефти: Длина, м 4-6 4-6 11 12 %полифенилового эфира Внутренний 3-4 3-4 2,0 + 0,5 % H3PO4 Хромосорб диаметр, мм2-6 %2 %'Г 40—60 меш Стационарная ОДИН ТБЦЭГ1 жидкая фаза Диатом Диатом Твердый носитель итовый итовый кирпич кирпич 6.2. Приготовление сорбента Отсеянный от пыли диатомитовый кирпич требуемой фракции помешаем в круглодонную колбу, заливаем смесью соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 и кипятят с обратным холодильником 3 ч. затем промывают водой до слабокислой реакции (pH 4.5 — 5,0), высушиваем в сушильном шкафу при 120 — 150 "С до сыпучего состояния и выдерживаем в муфельной печи при 1000 — 1100 "С не менее 3 ч, затем помещаем в эксикатор, даем остыть и отсеиваем от пыли. На подготовленный твердый носитель (ТН) наносим стационарную жидкую фазу (СЖФ), массу которой определяем расчетным путем. СЖФ растворяем в ацетоне или любом другом подходящем растворителе, заливаем полученным раствором необходимое количество ТН. перемешивают, закрывают и оставляют стоять 2 ч. Объем раствора должен покрыть весь ТН слоем жидкости. Затем полученную смесь нагреваем на песчаной бане или колбонагревателе при 50 ‘С, при этом содержимое колбы периодически перемешиваем, легко встряхивая или поворачивая ее. После того как сорбент станет сыпучим, его вакуум 30 мин при той же температуре. Приготовленный сорбент отсеиваем от пыли и храним в закрытой склянке.

Заполнение колонки

Чистую сухую колонку заполняем подготовленным сорбентом с помощью вакуум-насоса. Для этого один коней колонки закрываем тампоном из стекловолокна (стеклоткани) и присоединяем к вакуум-насосу. К другому концу колонки подсоединяем воронку, через которую мелкими порциями при постукивании деревянной палочкой подаем сорбент. Плотность набивки около 8,5 см3/м при диаметре колонки 3 мм. После заполнения открытый конец колонки закрывают тампоном.

6.4. Подготовка хроматографа к анализу

6.4.1 .Подготовку хроматографа к выполнению анализа и вывод на рабочий режим выполняем в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

6.4.2. Колонку, заполненную сорбентом, устанавливаем в термостат колонок и, не подсоединяя к детектору, кондиционируем 3 ч в токе газа-носителя при 50 *С для ОДПН или 80 *С для колонки с ТБЦЭП. Расход газа-носителя 30 см3/мин.

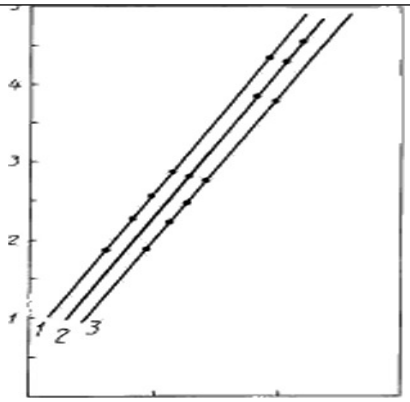
Новую колонку с полифениловым эфиром на хромосорбе активируем при расходе газа-носителя 80 смз/мчи, поднимая температуру со скоростью 2 *С/мин до НИ) ”С и выдерживая при этой температуре 16 ч.

После окончания кондиционирования колонку охлаждаем до комнатной температуры, подсоединяя ее выходной конец к детектору, и проверяем герметичность газовой линии.

6.4.3. В испаритель хроматографа вставляем стеклянную газонаправляющую трубку, в которую перед каждым анализом для улавливания смолистых веществ из нефти помешаем сложенную в 2—3 раза полоску фильтровальной бумаги размером примерно 6 х 80 мм или тампон из стекловолокна, выдержанного 3 ч при 500 "С.

6.5. Градуировка хроматографа

	Градуировочные характеристики хроматографа получаем на основании анализа стандартных газовых образцов с известными массовыми концентрациями сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в инертном газе при условиях анализа, указанных в 6.1. Для градуировки прибора используем не менее двух СО, концентрация компонентов в которых отличается не более чем в И) раз. Газонепроницаемым шприцем вводят в хроматограф разный объем СО. повторяя каждый ввод не менее семи раз до получения воспроизводимых по высоте пиков компонентов. По полученным данным строят на миллиметровой бумаге логарифмическую зависимость площади пика компонента от его массы, введенной в хроматограф. При работе необходимо следить, чтобы прибор не был перегружен большим количеством серосодержащих соединений, о чем может свидетельствовать появление на хроматографе отрицательных пиков или инверсия пиков сернистых компонентов. В последнем случае нужно уменьшить объем вводимой пробы. Массу введенного ССС тС1 вычисляем по формуле «mст, = СстVст 10^6» где Сст — массовая концентрация сернистых соединений в СО, мг/м3; Vст — объем СО, введенного в хроматограф, м3; 10^6 — коэффициент пересчета мг в нг. Диапазон градуировочной зависимости должен охватывать интервал предполагаемых массовых долей анализируемых компонентов и экстраполяция графической зависимости не должна превышать 10 % в области больших или меньших концентраций.



Градуировочную зависимость проверяем ежедневно по стандартным образцам.

Массовая доля компонентов в СО не должна отличаться от результатов определений, полученных по градуировочным зависимостям, на величину, превышающую значения сходимости, указанные в таблице 2.

Если полученный результат окажется за пределами установленной точности, корректируем градуировочный график.

Типовые графические зависимости для сероводорода, метил- и этилмеркаптанов приведены на рисунке 1.

Примечание — Для градуировки хроматографа допускается применять приборы для приготовления газовых смесей динамическим методом типа “Микрогаз". “Динакалибратор’* или любой другой с относительной погрешностью приготовления смеси ±10.0 %.

6.7 Проведение анализа

Рисунок — Градуировочный колонок приведены условия проведения анализа:

После выхода этилмеркаптана температуру термостата колонок поднимаем до 50 “С для колонки с СДГ1Н, 80 *С — для ТБЦЭП. 100 'С — для ПФЭ на хромосорбе Т и продуваем колонку от тяжелых компонентов нефти примерно 30-40 мин. Общее время анализа составляет 35—45 мин.

Типовые хроматограммы сероводорода, метил- и этил меркаптанов и нефти приведены на рисунках 2—4.

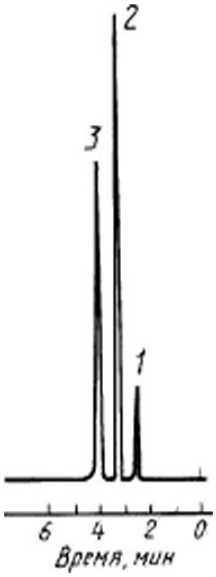


Время,мин

1-сероводород: 2 — метилмеркаптам;

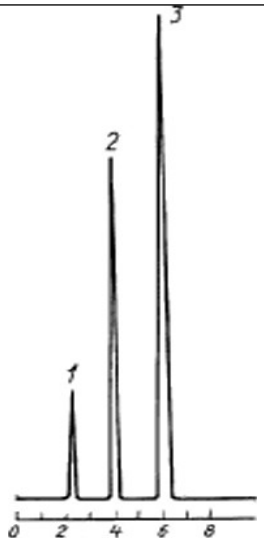
3 — этилмеркаптам

Рисунок 2 — Типовая хроматограмма сернистых соединений в нефти на колонке с 2 % ОДПН на диатомиговом кирпиче



1 — сероводород. 2 — метилмеркаптан: 3 -этилмеркаптан

Рисунок 3 — Типовая хроматограмма сернистых соединений.



8рг*Я. НИН

1 — сероводород; 2 — метилмеркаптан 1аи; 3 — этилмеркаптан.

Рисунок 4 — Типовая хроматограмма сернистых соединений в нефти на колонке с 12% полифенилового эфира + 0,5 % НРО на хромосорбе

7. Ввод пробы в хроматограф

7.1. После того как хроматограф вышел на режим микрошприцем отбираем 0.2—1,0 мкл нефти из пробоотборника. прокалывая иглой уплотнительное кольцо пробоотборника, и вводим в испаритель.

8. Обработка результатов

8.1. Качественную расшифровку пиков ССС проводим по характеристикам удерживания, данным в таблице 1 или полученным при анализе СО, а также по типовым хроматограммам.

Таблица!— Логарифмические индексы удерживания сернистых соединений

Наименование компонентов	2 % ОД ПН кирпич	2 %ТБЦЭП па кирпиче	Полифениловый эфир 0.5 % НзРО4 на хромосорбс Т
Сероводород	313	408.3	327

Метилмеркаптан	553	531.6	507
Этилмеркаптан	585,3	6<)5.4	588

Примечание— Логарифмические индексы удерживания определяют согласно ГОСТ 17567.

8.2. Массовую долю определяемого сернистого соединения в нефти, вычисляем по формуле

$$C_1=10^{lg\ mi}/10^{9Vp}10^6$$

где lg mi, — величина, найденная по градуировочной зависимости согласно Ig площади пика i-го компонента;

V — объем введенной пробы нефти, см3;

р - плотность нефти, г/см3;

10^9 — коэффициент пересчета г в иг;

10^6 — коэффициент пересчета массовой доли измеряемого компонента, млн-*.

8.3. Площадь пика ССС S измеряют интегратором или вычисляют вручную как произведение высоты пика А, мм, на его ширину, измеренную на половине высоты (р0,5, мм) с учетом масштаба регистратора А по формуле:

$$S=hu_{0.5}A.$$

Высоту пика измеряем с помощью линейки от основания до вершины пика. Ширину пика измеряем от внешнего контура одной стороны пика до внутреннего контура другой стороны с помощью измерительной лупы или микроскопа.

8.4. За результат анализа принимаем среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Если расхождение между параллельными определениями превышает сходимость, указанную в таблице 2. то проводим переградуировку прибора и повторяем анализ. Результат анализа округляем до первого десятичного знака.

Таблица 2— Показатели точности метода

Массовая доля компонентов. ИЛИ-1		Сходимость. МДМ — I	Воспроизводи-мость. млн-1
Ог	2.0 до 3.0	1,0	1.5
Св.	3.0 до 10.0	1.5	3.0
	10.0“ 30.0	3.0	6.0
-	30,0" 50.0	5.0	11,0
-	50.0 " 100.0	8.0	17.0
	100.0 " 150.0	13.0	26.0
	150.0 * 200.0	17,0	30.0

Точность метода, полученная статистическим исследованием результатов межлабораторных испытаний, приведена в 10.1.1-10.1.3.

8.5. Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95%-иой доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 2.

8.6. Воспроизводимость

Два результата анализа, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 2.

9.Завершение работы

9.1. После завершения испытания убирают рабочее место.

Работы выполняют в резиновых перчатках, нарукавниках, фартуке, в случае использования агрессивных жидкостей – в очках.

Сливают нефть или нефтепродукт в специальную емкость для

	отработанных нефтепродуктов в ёмкость для отработанных нефтепродуктов. Разбирают кювету, пленку выкидывают специальный контейнер, отработанные нефтепродукты выливает в специальный контейнер,кювету обмываем нефрасом, сливая растворитель в емкость для отработанных нефтепродуктов. Промывают проточной водой, затем несколько раз дистиллированной. Сушат. Убирают использованную ветошь в металлический ящик с соответствующей надписью.

9.ПРОМЫШЛЕННАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ И ОХРАНА ТРУДА

1.Приточно-вытяжная вентиляция во всех помещениях лаборатории должна включаться перед началом работы и выключаться по окончании работ. При круглосуточном проведении анализов приточно-вытяжная вентиляция должна работать круглосуточно. Запрещается производить работы при неисправной вентиляции.

2. Газовая сеть лаборатории, помимо вентилей и кранов на рабочих местах, должна иметь общий запорный вентиль, расположенный вне помещения.

3. Ответственным за соблюдение требований промышленной и пожарной безопасности в лаборатории является руководитель лаборатории.

4. При работе в лаборатории должно находиться не менее двух человек.

5. По всем видам работ, проводимым в лаборатории, должны быть разработаны инструкции по безопасности, которые должны находиться на рабочих местах.

6. Перед началом работ необходимо удостовериться, что воздух в помещении не содержит газа, проникшего через незакрытый или неисправный кран газопровода.

7.На рабочем месте всегда должно находиться не менее двух противогазов, готовых к применению.

8. В здании лаборатории разрешается хранить запас легковоспламеняющихся и горючих жидкостей (ЛВЖ, ГЖ) и газов, не превышающий суточной потребности. Хранение установленного запаса ЛВЖ и ГЖ разрешается в специальном помещении (кладовой) или в специальных металлических ящиках, находящихся в помещении лаборатории. Емкости, содержащие ЛВЖ и ГЖ, должны быть плотно закупорены.

9. В помещении лаборатории запрещается:

- работать без спецодежды и СИЗ;
- мыть пол бензином, керосином и другими ЛВЖ и ГЖ;
- оставлять пропитанные ЛВЖ и ГЖ тряпки, полотенца, одежду;

- сушить что-либо на отопительных трубопроводах и батареях;

- оставлять неубранными разлитые ЛВЖ и ГЖ;

- производить уборку разлитого продукта при горящих горелках.

10. В помещениях, в которых производится работа с особо вредными и ядовитыми веществами, вентиляционная система должна быть индивидуальной, не связанной с вентиляцией других помещений.

11. Работы, сопровождающиеся выделением вредных паров и газов, должны проводиться в вытяжных шкафах, оснащенных вытяжной вентиляцией.

12. Светильники, установленные внутри вытяжных шкафов, должны быть во взрывозащищенном исполнении.

13. Выключатели и штепсельные розетки должны располагаться вне вытяжного шкафа. Вытяжной шкаф должен быть заземлен, с выводом заземлителя на общий контур заземления.

14.. Вытяжные шкафы должны быть оборудованы водопроводом и канализацией.

15. Не разрешается загромождать вытяжные шкафы посудой, приборами и лабораторным оборудованием, не связанным с проводимыми в данное время работами.

16. Стеклянные сосуды, в которых возможно образование давления или вакуума, должны быть защищены чехлом от осколков (при разрыве сосудов).

17. Столы, на которых производятся нагревание открытым пламенем и разгонка продуктов, должны быть покрыты несгораемым материалом и снабжены зонтом вытяжной вентиляции.

18. На столах во время перегонки или нагрева продуктов (газом, электрическим током) хранение и переливание их, а также загрузка аппаратуры горючими веществами не допускаются.

19. Кипячение и нагревание легковоспламеняющихся продуктов необходимо производить в водяной бане или на электрической плитке закрытого типа.

20. При проведении работ, связанных с огневым или электрическим

нагревом горючих веществ, оставлять рабочее место без присмотра не разрешается.

21. Остатки горючих веществ после анализа, отработанные реактивы и другие вещества должны сливаться в предназначенную для этой цели емкость.

Запрещается слив указанных продуктов в раковины хозяйственно-бытовой канализации.

22. В случае появления резкого запаха при проведении работ с ЛВЖ необходимо потушить все горелки и немедленно принять меры к выявлению и устранению причины появления газа, а разлитые продукты удалить, промыв залитые места водой.

23. Мытье посуды разрешается только в специально оборудованном месте помещения.

24. Нефтепродукты, необходимые для мойки посуды, должны содержаться в герметичных емкостях. Хранение нефтепродуктов в стеклянных сосудах запрещается.

25. Хранение и выдача ядовитых и вредных веществ и работа с ними должны производиться в соответствии с правилами и инструкциями для каждого вещества.

26. В помещении лаборатории разрешается использовать только инертные газы (азот, углекислота, гелий, аргон).

27. Все емкости со сжатыми, сжиженными и растворенными горючими газами под давлением должны устанавливаться вне здания лаборатории в металлических шкафах с прорезями или жалюзийными решетками для проветривания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном дипломном проекте решалась задача по анализу нефти Покровского месторождения, а именно по определению плотности, определению массовой доли воды, определению массовой концентрации хлористых солей товарной нефти и дальнейшему анализу нефти в соответствии с имеющейся классификацией ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия

В проекте в достаточном объеме представлена характеристика группового углеводородного состава нефти, а также физико-химические методы анализа свойств нефти.

В разделе, являющемся специальным вопросом, рассмотрены вопросы определения плотности, определения содержания воды, определения хлористых солей нефти в соответствии с установленными, действующими ГОСТами на проведение испытаний, в соответствии с действующей классификацией ГОСТ Р 51858-2002.

Также в проекте рассмотрены вопросы обеспечения промышленной безопасности и охраны труда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Драбкина А.Е.Химия нефти и газа /под. ред. В.А. Проскурякова. Л.: Химия, 1989.

2. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 2002. Т.2.

3. Исагулянц В.И., Егорова Г. М. Химия нефти. М.: Химия, 1965.

4. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: Химия, 1980.

5. Лебедев Н.И. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988.

6. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Химия, 1984.

7. Пэрэушану В., Коробя М., Муска Г. Производство и использование углеводородов. М.: Мир, 1987.

8. Розенгарт М.И. Техника лабораторной перегонки и ректификации. М.: Госхимиздат, 1951.

9. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962.

10. Сконяев З.И. Химия нефти/ под. ред. З.И. Сконяева. Л.: Химия, 1984.

11. Эрих В.Н., Расина М.Т., Рудин М.Т. Химия и технология нефти и газа. Л.: Наука, 1985.

12. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1989. Т.34. № 6.

13. Обзорные и оригинальные статьи в журналах «Успехи химии», «Нефтехимия», «Химическая технология» и др.

14. ГОСТ Р 51858-2002. «Нефть. Общие технические условия».

15. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

16. ГОСТ 2477-65 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды».

17. ГОСТ 2517-2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб».

18. РМГ 76-2014 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

19. ГОСТ 21534-76. «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной
рентгенофлуоресцентной спектрометрии.
20. ГОСТ 50802-95 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения сероводорода, метил- и этил меркаптанов.