

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

Ю.В. Иванова, Р.И. Кузьмина, И.В. Кожемякин

ХИМИЯ НЕФТИ

Часть I

Утверждено Редакционно-издательским советом
Саратовского государственного университета
в качестве учебно-методического пособия
для студентов химического факультета, обучающихся
по специальности 250400 – «Химическая технология
природных энергоносителей и углеродных материалов»

ИЗДАТЕЛЬСТВО САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
2010

УДК 665.64
ББК 35.514
И18

Иванова Ю.В., Кузьмина Р.И., Кожемякин И.В.

И18 Химия нефти: Учеб.-метод. пособие для студ. хим. фак., обучающихся по спец. 250400 – «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Ч. I. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2010. – 56 с.: ил.
ISBN 5-292-03605-06

В пособии рассмотрены физико-химические свойства нефти и нефтяных фракций, методы их определения. Приведено описание лабораторных работ по определению плотности, показателя преломления, молекулярной массы, вязкости и других свойств нефти и нефтепродуктов.

Для студентов и аспирантов, специалистов в области переработки природных энергоносителей, а также для работников нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

Рекомендуют к печати:

Кафедра химической технологии нефти и газа химического факультета
Саратовского государственного университета
Доктор химических наук, профессор *Т.М. Губина*
(Саратовский государственный технический университет)

Печатается по решению ученого совета
учебно-научного комплекса по химическим наукам
Саратовского государственного университета

УДК 665.64
ББК 35.514

ISBN 5-292-03605-06

© Иванова Ю.В., Кузьмина Р.И.,
Кожемякин И.В., 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1. Методы анализа сырой нефти и подготовка нефти к исследованиям	6
1.1 Содержание воды в нефтях и нефтепродуктах	6
1.1.1. Проба на потрескивание	8
1.1.2. Определение содержания воды по методу Дина и Старка	9
1.2. Механические примеси в нефти и нефтепродуктах	11
1.2.1. Определение механических примесей весовым методом	11
1.3. Содержание солей в нефти	13
1.3.1. Определение содержания хлоридов методом индикаторного титрования	14
Глава 2. Определение основных физических свойств и состава нефтяных фракций	19
2.1. Плотность	19
2.1.1. Определение плотности пикнометром (ГОСТ 3900-85)	21
2.1.2. Определение плотности ареометром (нефтеденсиметром)	24
2.1.3. Определение плотности нефтепродуктов методом гидростатического взвешивания	25
2.2. Показатель преломления	27
2.2.1. Определение показателя преломления рефрактометром ИРФ-454	30
2.3. Вязкость	31
2.3.1. Определение кинематической вязкости	34
2.3.2. Определение динамической вязкости вискозиметром Реотест	36
2.3.3. Определение условной вязкости	38
2.4. Температура плавления и застывания	39
2.5. Температура вспышки и воспламенения	39
2.5.1. Определение температуры вспышки в аппаратах закрытого типа	40
2.5.2. Определение температуры вспышки в открытом тигле	42
2.6. Определение сернистых соединений	43
2.6.1. Качественное определение активных сернистых соединений	43
2.6.1.1. Докторская проба	43
2.6.1.2. Проба на медную пластинку	44
2.6.1.3. Определение сероводорода	45
2.6.1.4. Определение свободной серы	45
2.6.2. Количественное определение тиофена и его гомологов	45
2.7. Коксуемость	46
2.7.1. Определение коксуемости по Конрадсону	47
2.8. Фракционный состав	50
Правила работы в химической лаборатории	54
Список рекомендуемой литературы	56

ВВЕДЕНИЕ

Нефть представляет собой сложную смесь, содержащую огромное число компонентов, поэтому исследование состава нефти и свойств ее компонентов – трудная задача. Успех исследования нефти в большой степени зависит от продуманного сочетания и последовательности методов ее разделения и анализа.

В современных исследованиях нефтей и нефтяных фракций широко используют такие методы разделения, как ректификация, жидкостно-адсорбционная хроматография, экстракция, адсорбция, комплексообразование, термодиффузия, кристаллизация, химические методы и др.

Используемые методы анализа нефтей и нефтепродуктов можно разделить на четыре группы:

- физические – определение плотности, вязкости, температуры плавления, замерзания и кипения, теплоты сгорания, молекулярной массы и др.;
- физико-химические – хроматография, спектроскопия, колориметрия, рефрактометрия, нефелометрия;
- химические – использующие классические приемы аналитической химии;
- специальные – определение октанового и цетанового чисел моторных топлив, химической и коррозионной активности топлив и масел и др.

По целям и задачам методы исследования нефтей делят на две группы:

– геохимические исследования нефтей, цель которых определение общих свойств нефти для паспортизации месторождения и подсчета запасов, отыскание закономерностей в распределении нефтей по свойствам и составу в зависимости от географических и геологических условий их залегания, установление генетической связи между нефтями и органическим веществом осадочных пород, а также теоретические исследования по проблеме генезиса нефти;

– исследования нефтей как промышленного сырья для получения товарных нефтепродуктов, которые необходимы для разработки и совершенствования технологии подготовки, транспортировки и переработки нефтей.

Исследования нефтей на первом этапе проводят по строго стандартизованным и унифицированным методам, включающим определенный круг анализов и определений.

При геохимических исследованиях на первом этапе применяют типовую схему, разработанную Всесоюзным нефтяным научно-исследовательским геолого-разведочным институтом (ВНИГРИ), которая предусматривает определение содержания воды в нефти, относительной плотности нефти, кинематической вязкости нефти при 20 и 50°C, фракционного состава нефти, группового состава нефти (содержание асфальтенов, смол и масел), содержания общего азота и общей серы, содержания твердых парафинов и их температуры плавления, эфирного и кислотного чисел, содержания порфиринов.

Исследования нефтей как промышленного сырья для получения товарных нефтепродуктов осуществляются по Единой унифицированной программе исследования нефтей. Сущность унификации заключается в применении всеми научно-исследовательскими организациями, исследующими нефти, единых строго регламентированных методов разделения и анализа нефтей и нефтяных фракций. Это необходимо для получения сопоставимых результатов исследований.

По результатам всех исследований составляют карточку на нефть, данные которой каждая организация направляет в картотеку нефтей.

В последнее время значительно возрос интерес исследователей к изучению коллоидных свойств нефтей и нефтяных фракций. Как известно, нефть представляет собой сопряженный раствор, в котором взаимно растворены близкие по строению компоненты. Если нарушается сопряженное взаимное растворение близких компонентов, то может частично разрушиться и вся система нефти. Например, если при помощи разгонки удалить из нефти средние фракции, то при смешении бензиновых и тяжелых фракций их взаимное растворение может не произойти. Часть смолистых соединений при этом может выпасть в осадок, и образующаяся смесь может представлять собой коллоидный раствор. Формирование дисперсной фазы в нефтях и нефтяных фракциях обусловлено различной склонностью углеводородов и неуглеводородных компонентов к межмолекулярным взаимодействиям.

Использование методов коллоидной химии в исследованиях нефтей может дать информацию о влиянии технологических условий переработки нефтяного сырья на качество получаемых продуктов, помочь эффективно управлять фазовыми переходами в таких процессах, как деасфальтизация, депарафинизация, селективная очистка, термокatalитические процессы переработки нефтяного сырья.

Глава 1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА СЫРОЙ НЕФТИ И ПОДГОТОВКА НЕФТИ К ИССЛЕДОВАНИЯМ

Отобранная для исследований проба нефти содержит растворенные газы, различные количества воды, солей и механических примесей. Поэтому первой задачей исследований является определение концентраций этих примесей и их удаление из состава нефти.

1.1. СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Диапазон содержания воды в нефтях весьма широк и может изменяться от десятых долей до 60 % и более.

Содержащаяся в нефтях вода может быть в трех формах: растворенная, диспергированная и свободная. Содержание растворенной воды зависит в основном от химического состава нефти и нефтепродуктов и температуры. С повышением температуры растворимость воды увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше в ней растворимость воды.

При снижении температуры растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается и вода может выделяться в виде дисперсных частиц, образуя водонефтяные эмульсии. В монодисперсных эмульсиях содержание воды может достигать до 74%. В реальных условиях водонефтяные эмульсии являются полидисперсными. В нефтях, поступающих со сборных пунктов на установки обезвоживания и обессоливания, размеры глобул воды находятся в пределах от 3–5 до 7–10 мкм. Эти размеры зависят от гидродинамических и других условий добычи нефти, а также степени обводненности пласта. Размеры глобул в течение года для одной и той же скважины могут меняться в пределах 5–12 мкм. Содержание воды в нефти может достигать до 97%, однако большинство нефтей образуют с водой достаточно устойчивые эмульсии с содержанием воды не более 60%. Остальная часть воды находится в свободном состоянии и легко отстаивается.

Важным показателем нефтяных эмульсий является их устойчивость, т. е. способность в течение длительного времени не разрушаться. Агрегативная устойчивость нефтяных эмульсий измеряется продолжительностью их существования и для различных нефтяных эмульсий колеблется от нескольких секунд до нескольких часов и даже месяцев. Устойчивость водонефтяных эмульсий зависит от ряда факторов, в том числе от наличия в них веществ, называемых эмульгаторами. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, снижают межфазное поверхностное натяжение и таким образом повышают ее устойчивость. Известны десятки подобных

веществ, содержащихся в нефтях. Большая их часть принадлежит к классу поверхностно-активных веществ. Такими компонентами нефти являются различные нефтяные кислоты, смолистые соединения.

В процессе образования и стабилизации водонефтяных эмульсий наряду с поверхностно-активными веществами важную роль играют тонкодисперсные нерастворимые твердые продукты, находящиеся в нефти в коллоидном состоянии.

К ним относятся асфальтены, микрокристаллы парафина, сульфид железа и другие механические примеси. Эти продукты образуют на поверхности капель механически прочные оболочки, препятствующие их коалесценции.

Стабилизация водонефтяных эмульсий определяется закономерностями адсорбции на поверхности капель различных эмульгирующих веществ. Вначале этот процесс идет быстро, а затем, по мере заполнения свободной поверхности капель, постепенно затухает и скорость его стремится к нулю. В этот период состав и структура бронирующих оболочек стабилизируются. Время, необходимое для такой стабилизации, называется временем старения эмульсии. Время старения эмульсии зависит от многих факторов и для большинства нефтей изменяется от двух-трех до десятков часов. Во время старения повышается и устойчивость эмульсий к расслоению.

Стойкость эмульсий существенно зависит от фракционного состава нефтей. Чем больше содержание в нефти светлых фракций, тем менее устойчивы водонефтяные эмульсии, так как при этом увеличивается разность плотностей воды и нефти. Эмульсии высоковязких нефтей имеют более высокую стойкость, так как более высокая вязкость дисперсной среды препятствует столкновению частиц воды и их укрупнению, т. е. коалесценции.

Повышение концентрации солей в пластовой воде, которая образует с нефтью водонефтяную эмульсию, приводит к уменьшению стойкости эмульсии, так как в этом случае возрастает разность плотности воды и нефти.

В нефтепродуктах содержание воды значительно меньше, чем в нефтях. Большинство нефтепродуктов по отношению к воде обладает очень низкой растворяющей способностью. Кроме того, нефтяные дистиллятные топлива обладают и меньшей, чем нефть, эмульгирующей способностью, так как в процессе переработки удаляется значительная часть смолистых веществ, нафтеновых кислот и их солей, серосодержащих соединений, которые, как сказано выше, играют роль эмульгаторов.

Наличие воды в моторных топливах, смазочных маслах крайне нежелательно. Содержание воды в смазочных маслах усиливает их склонность к окислению и ускоряет коррозию металлических поверхностей, соприкасающихся с маслом. Присутствие воды в моторных топливах может при-

вести при низких температурах к прекращению подачи топлива из-за забивки топливных фильтров кристаллами льда.

Методы определения воды в нефти и нефтепродуктах могут быть разбиты на две группы: качественные и количественные.

Качественные испытания позволяют определять не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этим методам относятся пробы на прозрачность, Клиффорда, на потрескивание и на реактивную бумагу. Первые два из этих методов используют для определения воды в прозрачных нефтепродуктах. Наиболее часто применяемым методом качественного определения воды является проба на потрескивание.

Для количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах можно использовать различные их свойства, функционально связанные с содержанием в них воды: плотность, вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическую проницаемость, электропроводимость, теплопроводность и т. д. Заранее рассчитать вид функции, как правило, невозможно из-за неаддитивного вклада воды в измеряемый параметр. Неаддитивность обусловлена химическим взаимодействием молекул воды и вещества. По этой причине математическую зависимость обычно находят, используя экспериментальные данные.

Другая группа методов основана на использовании химических и физико-химических свойств самой воды. К ним, например, относятся метод титрования реактивом Фишера, гидридкальциевый.

Существующие количественные методы определения воды в жидких продуктах, кроме того, делят на прямые и косвенные. К прямым методам относят метод Дина и Старка, титрование реактивом Фишера, гидридкальциевый метод и центрифугирование, к косвенным – диэлькометрический, ИК-спектрофотометрический, кондуктометрический, колориметрический и др.

1.1.1. Проба на потрескивание

Приборы:

*пробирка диаметром 10–15 и высотой 120–150 мм,
термометр,
термостат.*

При нагревании нефти или нефтепродукта до 150°C содержащаяся в них вода вскипает и образует пену, вызывая треск и помутнение продукта. По этим признакам делают заключение о наличии или отсутствии воды в продукте.

В стеклянную пробирку диаметром 10–15 и высотой 120–150 мм наливают испытуемый продукт до высоты 80–90 мм. Пробирку закрывают пробкой, снабженной термометром и имеющей отверстие для прохождения образующихся паров. Шарик термометра должен находиться на

расстоянии 20–30 мм от дна пробирки. Пробирку с испытуемым продуктом вставляют вертикально в термостат, нагретый до 170°C, и наблюдают за ней в течение нескольких минут, пока температура в пробирке не достигнет 150°C. При наличии в продукте влаги он начинает пениться, слышится треск. Наличие влаги считается установленным, если явственный треск слышен не менее двух раз. Если при первом испытании наблюдались только однократный треск и вспенивание, или малозаметный треск и вспенивание, или только вспенивание, то опыт повторяют. Наличие влаги в испытуемом продукте считается установленным, если при повторном испытании обнаруживается хотя бы однократный треск и вспенивание.

1.1.2. Определение содержания воды по методу Дина и Старка

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями и применяется во многих странах. В нашей стране определение воды по этому методу проводят по ГОСТ 2477-65.

Приборы, лабораторная посуда, реактивы, материалы:

*колбонагреватель или электроплитка,
приемник-ловушка,
обратный холодильник,
колба круглодонная вместимостью 0,5 л,
мерный цилиндр на 1 л,
бензин марки БР-1,
кипелки (кусочки пемзы, фарфора, стеклянных капиллярных трубок).*

Подготовка к анализу. По этому методу в качестве растворителя используют бензин-растворитель для резиновой промышленности марки БР-1, выкипающий при 80–120°C и содержащий не более 3% ароматических углеводородов.

Пробу нефти тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40–50°C. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта берут навеску 100 г в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 1 (рис. 1). Затем в колбу 1 приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают.

Маловязкие нефтепродукты допускается брать в колбу по объему. В этом случае мерным цилиндром отмеряют 100 мл испытуемого нефтепродукта и выливают в колбу 1. Затем этим же цилиндром отмеряют 100 мл растворителя и также выливают в колбу. Для равномерного кипения в

колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора.

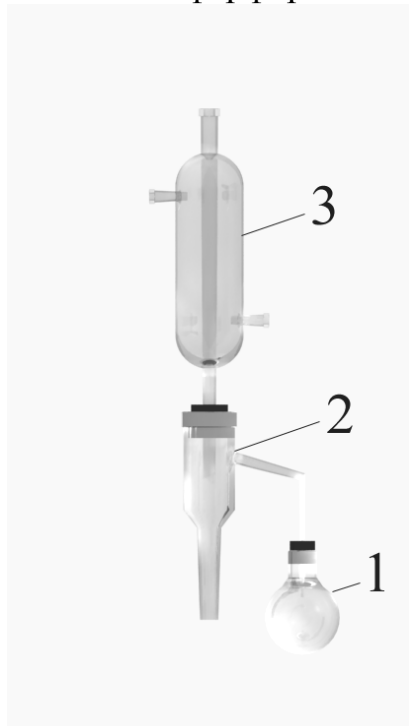


Рис. 1. Прибор Дина и Старка: 1 – колба круглодонная, 2 – приемник-ловушка, 3 – обратный холодильник

Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке приемника-ловушки 2, а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник 3. Приемник-ловушка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

Проведение анализа. Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2–4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения

испытываемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20–30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления. Массовую долю воды X , %, рассчитывают по формуле

$$X=100 \cdot V/G,$$

где V – объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, мл; G – навеска нефти или нефтепродукта, взятая для испытания, г.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами.

Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должно превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки.

Вопросы:

1. В каких формах вода содержится в нефтях? От чего зависит концентрация воды в нефтях? Растворяющая способность углеводородов по отношению к воде.

2. Что называется временем старения эмульсии?

3. От чего зависит устойчивость водонефтяных эмульсий?
4. В чем выражается негативное влияние воды в моторных топливах, смазочных маслах?
5. Методы определения воды в нефти и нефтепродуктах: качественные и количественные.
6. Азеотропная перегонка. Устройство прибора Дина и Старка.

1.2. МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Механические примеси содержатся в сырой нефти в виде песка, глинистых минералов и различных солей, которые находятся во взвешенном состоянии. При исследованиях нефтей большое содержание механических примесей может в значительной степени повлиять на правильность определения таких показателей, как плотность, молекулярная масса, коксуемость, содержание серы, азота, смолисто-асфальтеновых веществ и микроэлементов. Поэтому нефть перед поступлением на анализ необходимо освободить от них отстаиванием или фильтрованием.

В процессе переработки нефти в нефтепродукты могут попасть продукты коррозии аппаратов и трубопроводов, катализаторная пыль, мельчайшие частицы отбеливающей глины, минеральные соли. Загрязнение нефти и нефтепродуктов может происходить также при хранении и транспортировке.

Механические примеси в топливе могут привести к засорению топливопроводов, фильтров, увеличению износа топливной аппаратуры, нарушению питания двигателя. Эти же примеси в маслах и смазках могут вызвать закупорку маслопроводов, поломку смазочной аппаратуры, образование задиров на трущихся поверхностях.

Из механических примесей наиболее опасными являются песок и другие твердые частицы, истирающие металлические поверхности.

Методы определения общего содержания механических примесей основаны на способности всех органических компонентов нефти растворяться в органических растворителях. Нерастворившийся остаток, задерживаемый фильтром при фильтровании раствора нефти или нефтепродукта, характеризует содержание в них механических примесей.

1.2.1. Определение механических примесей весовым методом

Реактивы, лабораторная посуда, материалы:

бензол или бензин марки Б-70 или БР-1,

этиловый спирт-ректификат,

смесь этилового спирта и этилового эфира в соотношении 4:1 (по объему),

стаканчик с крышкой,

стакан высокий с носиком,

воронка стеклянная,
палочка стеклянная с оплавленным концом,
промывалка с резиновой грушей,
бумажные фильтры беззольные.

Бумажный фильтр предварительно высушивают в стаканчике до постоянной массы при 105–110°C. Перед взятием навески пробу нефти хорошо перемешивают встряхиванием в течение 5 мин. Если нефть высоковязкая, то предварительно ее нагревают на водяной бане до 40–80°C. Масса навески и соотношение растворитель:нефть зависят от вязкости нефти следующим образом:

вязкость нефти при 100 °С, мм ² /с	до 20	> 20,
масса навески, г,	100	25,
массовое отношение растворитель : нефть	2 ± 4	4 ± 6.

Навеску берут с погрешностью до 0,05 г и разбавляют подогретым на водяной бане растворителем. Горячий раствор навески фильтруют через высушенный до постоянной температуры фильтр, который помещают в стеклянную воронку, укрепленную в штативе. Воронку наполняют не более чем на 3/4 высоты фильтра. Раствор наливают на фильтр по стеклянной палочке с оплавленным концом. Стакан ополаскивают горячим растворителем и сливают на фильтр.

После окончания фильтрования фильтр промывают горячим раствором при помощи промывалки до тех пор, пока на нем не останется следов нефти, а фильтрат не будет совершенно прозрачным и бесцветным. Затем фильтр переносят в стаканчик, в котором сушился чистый фильтр, и сушат в течение 1 ч в термостате при 105–110°C. После этого стаканчик закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают с погрешностью до 0,0002 г. Операцию повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

Массовую долю механических примесей, %, рассчитывают по формуле:

$$M = [(m_1 - m_2)/m_3] \cdot 100.$$

где m_1 – масса стаканчика с фильтром после фильтрования, г;

m_2 – масса стаканчика с чистым фильтром, г;

m_3 – масса навески нефти, г.

Содержание механических примесей вычисляют как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если механических примесей содержится не более 0,005 %, то это рассматривается как их отсутствие.

Вопросы:

1. Происхождение механических примесей в нефти и их отрицательное влияние на качество нефтепродуктов.
2. Определение механических примесей весовым методом.

1.3. СОДЕРЖАНИЕ СОЛЕЙ В НЕФТИ

Основным источником солей в нефти является пластовая вода. При обезвоживании нефти одновременно происходит и ее обессоливание.

Общее содержание солей в пластовой воде изменяется для различных месторождений в широких пределах. В наибольшем количестве в ней содержатся анионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} и катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Ионы остальных солей встречаются в малых количествах.

Содержание солей в нефтях – один из основных параметров контроля различных технологических процессов сбора, подготовки, транспортировки и переработки нефти. Повышенное содержание солей часто является причиной выхода из строя технологического оборудования вследствие коррозии и отложения солей на внутренних поверхностях аппаратов. Поэтому содержание солей в нефти, подготовленной для транспортировки и переработки, регламентируют. В соответствии с ГОСТ 9965-76 нефти по содержанию солей разбиты на три группы: 1) до 300, 2) до 1800, 3) до 3000 мг/л.

Для определения солей в нефти и нефтепродуктах разработаны различные химические и физические методы.

Сущность химических методов заключается в извлечении хлоридов из нефти водой и индикаторном или потенциометрическом титровании их в водной вытяжке в соответствии с ГОСТ 21534-76.

Потенциометрический метод имеет две разновидности, различающиеся тем, что по первому методу, так же, как и при индикаторном титровании, экстракцию солей проводят дистиллированной водой, а по второму – навеску нефти растворяют в органическом растворителе. Потенциометрическое титрование по обоим вариантам проводят раствором нитрата серебра.

Точность потенциометрического титрования примерно такая же, что и индикаторного. Из физических методов наиболее распространены кондуктометрический и спектральный методы.

Кондуктометрический метод основан на измерении электропроводности. Измерения проводят как на постоянном, так и на переменном токе. В зависимости от того, находится ли анализируемый продукт в прямом гальваническом контакте с электродами ячейки или изолирован, различают контактные и бесконтактные кондуктометрические приборы.

Для измерения электропроводности контактным методом применяют измерительные электролитические ячейки, состоящие из двух электродов, установленных на определенном расстоянии в сосуде с контролируемым раствором, а также контактные кондуктометрические приборы лабораторного типа. Примером кондуктометрического прибора является солемер ИОН-П2 с пределами измерения до 5000 мг/л. Процесс измерения солесодержания нефти солемером ИОН-П2 заключается в следующем. Разбавленный дистиллированной водой этиловый спирт смешивают в

определенном соотношении с двумя органическими растворителями, обеспечивающими растворение нефти и гомогенизацию растворителя с нефтью. Растворитель смешивают с нефтью с помощью циклического дозирующего устройства. Электропроводимость полученной пробы измеряют на переменном токе.

Контактные приборы наряду с положительными качествами, такими, как простота, высокая точность, надежность измерительных схем, имеют и существенные недостатки, связанные с поляризацией и пассивацией электродов, разрушением электродов, возможностью протекания каталитических процессов, загрязнением электродов пленкообразующими и кристаллизующимися нерастворимыми примесями.

Эти недостатки отсутствуют у бесконтактных кондуктометрических приборов, которые подразделяют на низкочастотные (частоты до 1000 Гц) и высокочастотные (частоты до сотен МГц).

Принцип действия низкочастотных бесконтактных кондуктометрических солемеров основан на зависимости электропроводимости от концентрации солей в растворе, находящемся в «жидкостном витке связи», соединяющем обмотки питающего и измерительного трансформаторов. Задача измерения концентрации солей сводится к измерению величины тока, наведенного в жидкостном витке.

Высокочастотные бесконтактные кондуктометрические солемеры отличаются использованием емкостных или индуктивных преобразователей. Емкостные преобразователи более эффективны при измерении концентрации растворов с низкой удельной электропроводностью, а индуктивные – при исследовании высококонцентрированных растворов. Наиболее часто применяют высокочастотные солемеры типа КВУ-1М и КК.

Спектральный метод определения содержания солей в нефти – метод атомно-адсорбционной спектроскопии. В атомно-адсорбционных спектрофотометрах используют двухлучевые и однолучевые оптические схемы. В двухлучевых схемах один из лучей проходит через пламя, содержащее атомы анализируемого элемента, а другой минует его. В измерительной схеме определяется отношение интенсивностей этих двух лучей, что позволяет исключить влияние нестабильности излучения источника света на выходной сигнал. Спектральные приборы используют в лабораторных исследованиях.

1.3.1. Определение содержания хлоридов методом индикаторного титрования

Реактивы, лабораторная посуда, материалы:

толуол или ксилол,

дифенилкарбазид, 1%-й спиртовой раствор,

нитрат ртути, 0,01 н раствор,
 деэмульгатор, 2%-й водный раствор,
 серная кислота, раствор 6 моль/л,
 гидроксид натрия, 5%-й раствор,
 азотная кислота, раствор 0,2 моль/л,
 дистиллированная вода,
 воронка делительная стеклянная вместимостью 500 мл с мешалкой,
 пипетки вместимостью 10, 25, 50 и 100 мл,
 бюретки,
 колба коническая вместимостью 250 мл,
 мерные колбы вместимостью 500 и 1000 мл,
 воронка стеклянная конусообразная,
 бумага фильтровальная, пропитанная раствором ацетата свинца,
 бумага фильтровальная, проверенная на отсутствие ионов хлора,
 бумага лакмусовая.

Определение хлоридов осуществляется титрованием водной вытяжки раствором нитрата ртути.

Пробу анализируемой нефти хорошо перемешивают в течение 10 мин встряхиванием в склянке, заполненной не более чем на 2/3 ее объема. Сразу после встряхивания пипеткой берут пробу нефти для анализа в количестве, указанном ниже:

содержание хлоридов, мг/л	до 50	50–100	100–200	>200
объем нефти, мл	100	50	25	10
масса пробы, г	100	50	25	10
погрешность, мл или г, не более	0,1	0,05	0,02	0,01

Пробу для анализа эмульсионной или высокосмолистой вязкой нефти берут по массе и по ее плотности рассчитывают объем.

Пробу анализируемой нефти переносят в делительную воронку с мешалкой. Со стенок пипетки остатки нефти смывают толуолом или ксилолом в объеме, указанном ниже:

объем нефти, мл	10–25	25–50	50–100
объем растворителя, мл	100	50	25

Содержимое воронки перемешивают 1 – 2 мин мешалкой. К пробе анализируемой нефти приливают 100 мл горячей дистиллированной воды и экстрагируют хлориды, перемешивая содержимое воронки в течение 10 мин.

Если при экстрагировании солей образуется эмульсия, то для разрушения ее добавляют 5–7 капель 2%-го раствора деэмульгатора. После экстракции фильтруют водный слой через фильтр, помещенный в конусообразную стеклянную воронку, в коническую колбу. Фильтр промывают 10–15 мл горячей дистиллированной воды. Всего на промывку используют 50 мл воды.

Для проверки полноты извлечения хлоридов готовят несколько водных вытяжек, при этом каждую экстракцию проводят не менее 5 мин. Полученные водные вытяжки титруют раствором нитрата ртути в присутствии 10 капель раствора дифенилкарбазида и 2 мл раствора азотной кислоты (0,2 моль/л).

Экстрагирование хлоридов считается законченным, если на титрование водной вытяжки расходуется раствора нитрата ртути столько же, сколько на контрольный опыт, который проводят одновременно.

Чтобы избежать искажения результатов анализа за счет присутствия в водной вытяжке сероводорода, необходимо проводить испытание на присутствие сероводорода. Для этого в пары водной вытяжки вносят фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца, которая темнеет при наличии сероводорода.

Если сероводород присутствует, то водную вытяжку кипятят 5–10 мин, пока влажная свинцовая бумажка, помещенная в пары, не будет оставаться бесцветной.

Если простое кипячение не обеспечивает удаления сероводорода, то к водной вытяжке добавляют 1 мл серной кислоты (6 моль/л) и кипятят до тех пор, пока влажная свинцовая бумажка, помещенная в пары, не перестанет изменять свою окраску – темнеть. Затем вытяжку нейтрализуют 5%-м раствором гидроксида натрия по лакмусовой бумаге. После этого охлаждают водную вытяжку до комнатной температуры и, в зависимости от содержания в ней хлоридов, проводят подготовку к титрованию:

Содержание хлоридов, мг/л	Подготовка к титрованию
До 500	На титрование берут всю вытяжку.
500–2000	Водную вытяжку переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 мл и дистиллированной водой доводят объем раствора до метки. Перемешивают содержимое колбы, отбирают из нее пипеткой 100 мл раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл.
2000–5000	Водную вытяжку переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и дистиллированной водой доводят объем раствора до метки. Перемешивают содержимое колбы, отбирают из нее пипеткой 50 мл раствора в коническую колбу и добавляют 50 мл дистиллированной воды.
> 5000	Водную вытяжку переносят количественно в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Перемешивают содержимое колбы, отбирают из нее пипеткой 10 мл раствора в коническую колбу и добавляют 90 мл дистиллированной воды.

При титровании в колбу с подготовленной к титрованию водной вытяжкой приливают раствор азотной кислоты (0,2 моль/л) до рН 4 и 10 капель дифенилкарбазида и титруют раствором нитрата ртути (0,005 моль/л) до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Цвет анализируемого раствора сравнивают с цветом дистиллированной воды.

При проведении контрольного опыта в коническую колбу наливают 150 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора азотной кислоты (0,2 моль/л), 10 капель раствора дифенилкарбазида и титруют раствором нитрата ртути (0,005 моль/л) до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Содержание хлоридов X_i , мг/л, в расчете на NaCl, вычисляют по формуле

$$X_i = (V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000 \cdot A / V_3,$$

где V_1 – объем раствора нитрата ртути (0,005 моль/л), израсходованного на титрование водной вытяжки, мл; V_2 – объем раствора нитрата ртути (0,005 моль/л), израсходованной на титрование раствора в контрольном опыте (без пробы нефти), мл; V_3 – объем нефти, взятой для анализа, мл; T – титр раствора нитрата ртути (0,005 моль/л), мг NaCl на 1 см³ раствора; 1000 – коэффициент для пересчета содержания хлоридов в 1 л нефти; A – коэффициент, выражающий отношение объема, до которого была разбавлена водная вытяжка анализируемой нефти, к объему раствора, взятому из мерной колбы для титрования (при титровании всей водной вытяжки $A = 1$).

Массовую долю хлоридов в нефти X_2 , %, в пересчете на хлорид натрия, вычисляют по формуле

$$X_2 = X_1 \cdot 1000 / BC\rho,$$

где X_2 – содержание хлоридов в нефти, мг NaCl на 1 мл нефти; B и C – коэффициенты пересчета л в мл (1000) и в мг (1000); ρ – плотность анализируемой нефти, г/см³.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает значений погрешности, указанных ниже

Содержание хлоридов, мг/л	Погрешность определения, мг/л
до 10	1,5
10–50	3,0
50–200	6,0
200–1000	25,0
> 1000	4% от среднего значения

Этот метод имеет невысокую точность из-за неполного извлечения солей при промывке дистиллированной водой. В Уфимском нефтяном институте предложен метод интенсификации экстракции солей из

водонефтяной эмульсии. Сущность метода заключается в том, что для создания большей поверхности контакта эмульсию подают в фазу экстрагирующей воды специальной форсункой.

Вопросы:

1. Источники солей в нефти. Классификация нефти по содержанию солей.
2. Для чего проводят определение содержания солей в нефтях?
3. Химические и физические методы определения солей в нефти и нефтепродуктах, сущность методов.
4. Достоинства и недостатки контактных и бесконтактных кондуктометрических приборов.
5. Определение содержания хлоридов методом индикаторного титрования.

Глава 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

2.1. ПЛОТНОСТЬ

Плотностью называется масса единицы объема вещества (нефти, нефтепродукта). Единицей плотности в СИ является $\text{кг}/\text{м}^3$.

В исследовательской практике определяется относительная плотность. Относительной плотностью называется отношение плотности нефти или нефтепродукта при 20°C к плотности дистиллированной воды (эталонного вещества) при 4°C , т. е. отношение массы нефти или нефтепродукта при 20°C к массе такого же объема дистиллированной воды при 4°C . Относительную плотность обозначают ρ_4^{20} . Умножив значение относительной плотности на 1000, можно получить плотность в $\text{кг}/\text{м}^3$.

Плотность нефти и нефтепродукта зависит от температуры. С повышением температуры их плотность снижается. Зависимость плотности от температуры основана на линейном законе:

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

где ρ_4^t – относительная плотность при температуре анализа;

ρ_4^{20} – относительная плотность при 20°C ;

γ – средняя температурная поправка плотности на 1°C ;

t – температура, при которой проводится анализ, $^\circ\text{C}$.

Эта зависимость строго справедлива в интервале температур от 0 до 50°C и для нефтей (нефтепродуктов), не содержащих большого количества твердого парафина и ароматических углеводородов.

Температурную поправку рассчитывают по формуле

$$\gamma = 0,001828 - 0,00132\rho_4^{20}.$$

Значения поправки γ приведены в табл. 1. Плотность ρ_t нефтепродуктов в пределах температуры $t = 20 - 250^\circ\text{C}$ можно определить по формуле

$$\rho_t = 1000\rho_4^{20} - \frac{0,58}{\rho_4^{20}}(t - 20) - \frac{t - 1200(\rho_4^{20} - 0,68)}{1000}(t - 20).$$

В США и Англии относительную плотность определяют при одинаковой температуре анализируемого вещества и воды, равной $15,56^\circ\text{C}$. Относительную плотность при 20°C в этом случае рассчитывают по формуле

$$\rho_4^{20} = \rho_{15,56}^{15,56} - 5\gamma.$$

Плотность большинства исследованных нефтей находится в пределах $830-960 \text{ кг}/\text{м}^3$. Чем меньше плотность нефти, тем меньше в ней содержится смолисто-асфальтеновых веществ и больше алифатических соединений.

Таблица 1

Средние температурные поправки γ плотности на 1°C для нефтей и нефтепродуктов

Плотность ρ_4^{20}	Поправка γ	Плотность ρ_4^{20}	Поправка γ
0,6900–0,6999	0,000910	0,8500–0,8599	0,000699
0,7000–0,7099	0,000897	0,8600–0,8699	0,000686
0,7100–0,7199	0,000884	0,8700–0,8799	0,000673
0,7200–0,7299	0,000870	0,8800–0,8899	0,000660
0,7300–0,7399	0,000857	0,8900–0,8999	0,000647
0,7400–0,7499	0,000844	0,9000–0,9099	0,000633
0,7500–0,7599	0,000831	0,9100–0,9199	0,000620
0,7600–0,7699	0,000818	0,9200–0,9299	0,000607
0,7700–0,7799	0,000805	0,9300–0,9399	0,000594
0,7800–0,7899	0,000792	0,9400–0,9499	0,000581
0,7900–0,7999	0,000778	0,9500–0,9599	0,000567
0,8000–0,8099	0,000765	0,9600–0,9699	0,000554
0,8100–0,8199	0,000752	0,9700–0,9799	0,000541
0,8200–0,8299	0,000738	0,9800–0,9899	0,000528
0,8300–0,8399	0,000725	0,9900–1,0000	0,000515
0,8400–0,8499	0,000712		

Плотности нефтей, добытых из нефтеносных пластов различного геологического возраста и соответственно с разных глубин, существенно различаются. В большинстве случаев чем больше геологический возраст и соответственно больше глубина залегания пласта, тем нефть имеет меньшую плотность. Так, плотность ромашкинской девонской нефти (глубина залегания 1700–1800 м) составляет $862,0 \text{ кг/м}^3$, плотность ромашкинской карбоновой нефти (глубина залегания 1050–1060 м) – $890,9 \text{ кг/м}^3$, плотность пермского битума Горского месторождения Татарии (глубина залегания 253–286 м) – $991,0 \text{ кг/м}^3$. Весьма низкой плотностью ($720,5 \text{ кг/м}^3$) характеризуется марковская нефть Восточной Сибири (глубина залегания 2569–2601 м).

Плотность является важным химмотологическим нормируемым показателем, определяющим эксплуатационные свойства топлив и масел. Топливо для реактивных двигателей должно иметь плотность при 20°C не более $755\text{--}840 \text{ кг/м}^3$, для быстроходных дизелей – $830\text{--}860 \text{ кг/м}^3$, для среднеоборотных и малооборотных двигателей – $930\text{--}970 \text{ кг/м}^3$, для газотурбинных установок – 935 кг/м^3 , для котельных установок – $955\text{--}1015 \text{ кг/м}^3$.

Плотность нефтей и дистиллятных фракций можно рассчитать по следующим формулам:

$$\rho_4^{20} = 2,037 n_D^{20} - 2,112 \quad (\text{для нефти});$$

$$\rho_4^{20} = 1,9351 n_D^{20} - 2,0666 \quad (\text{для фракции}).$$

Зависимость для фракций рекомендуется применять, если они парафино-нафтенового характера и имеют значения n_D^{20} не больше 1,50, а ρ_4^{20} не больше 0,88.

Для фракций, обогащенных ароматическими соединениями, справедлива зависимость:

$$\rho_4^{20} = 1,188 n_D^{20} - 0,8875.$$

По этой зависимости отклонения от экспериментальных значений составляют не более 4 %.

Для расчета плотности узких нефтяных фракций БашНИИ НП предложена формула

$$\rho_4^{20} = 2,841 n_D^{20} - 3,468.$$

Из приведенных выше зависимостей для расчета плотности наибольшей точностью обладает формула БашНИИ НП (отклонения от экспериментальных значений не более 0,5%). Она включена в общесоюзную унифицированную программу исследования нефтей.

Следует иметь в виду, что расчетные методы определения свойств нефтей и нефтепродуктов менее точны, чем экспериментальные. Это связано с тем, что математические зависимости получают на конкретном статистическом материале (исследуются определенные нефти и нефтепродукты при различном числе экспериментов). Расчетные методы необходимо применять только для ориентировочной оценки показателей свойств нефти (нефтепродукта). Исследование новых нефтей неизвестного химического состава должно основываться на экспериментальных методах.

Экспериментально плотность нефти (нефтепродукта) определяют одним из трех стандартных методов: ареометром (нефтеденсиметром), гидростатическими весами Вестфалы–Мора и пикнометром. Из них наиболее быстрым является ареометрический метод, а наиболее точным – пикнометрический. Преимуществом пикнометрического метода также является использование сравнительно малых количеств анализируемой пробы.

2.1.1. Определение плотности пикнометром (ГОСТ 3900-85)

Приборы, реактивы, материалы:

*пикнометр,
термостат,
хромовая смесь,
вода дистиллированная,
этиловый спирт,
пипетка,
бумага фильтровальная.*

Стандартной температурой, при которой определяется плотность нефти и нефтепродукта, является 20°C. Для определения плотности применяют стеклянные пикнометры с меткой и капиллярной трубкой различной емкости (рис. 2). Каждый конкретный пикнометр характеризуется так называемым «водным числом», т. е. массой воды в объеме данного пикнометра при 20°C.

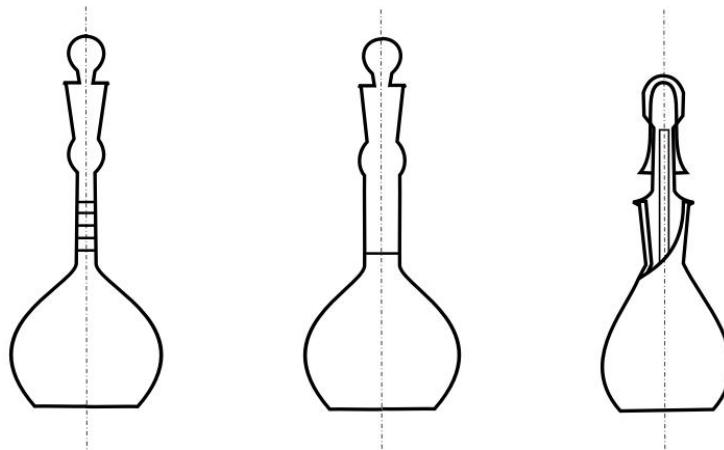


Рис. 2. Пикнометры

Перед определением водного числа пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушат. Чистый и сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г. Затем пикнометр с водой термостатируют при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, удерживая пикнометр в термостате на пробковом поплавке. Когда уровень воды в шейке пикнометра перестанет изменяться, отбирают избыток воды пипеткой или фильтровальной бумагой, вытирают шейку пикнометра внутри и закрывают пробкой. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска. В капиллярных пикнометрах избыток воды из капилляра отбирают фильтровальной бумагой. Пикнометр с установленным уровнем воды при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ тщательно вытирают снаружи и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число m пикнометра вычисляют по формуле

$$m = m_2 - m_1,$$

где m_2 , m_1 – масса пикнометра соответственно с водой и пустого, г.

Водное число пикнометра проверяют обязательно после 20 определений плотности нефти (нефтепродукта).

Плотность нефти (нефтепродукта) с вязкостью при 50°C не более $75 \text{ мм}^2/\text{с}$ определяют следующим образом. Сухой и чистый пикнометр наполняют с помощью пипетки анализируемой нефтью (нефтепродуктом) при $18 - 20^\circ\text{C}$ (пикнометр с меткой – немного выше метки, а капиллярный – доверху), стараясь не замазать стенки пикнометра. Затем пикнометр с нефтью (нефтепродуктом) закрывают пробкой и термостатируют при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ до тех пор, пока уровень нефти (нефтепродукта) не перестанет изменяться. Избыток нефти (нефтепродукта) отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой. Уровень нефти (нефтепродукта) в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска. Пикнометр с установленным уровнем вынимают из термостата, тщательно вытирают и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

«Видимую» плотность ρ' анализируемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле

$$\rho' = (m_3 - m_1)/m,$$

где m_3 – масса пикнометра с нефтью (нефтепродуктом), г; m_1 – масса пустого пикнометра, г; m – водное число пикнометра, г.

«Видимую» плотность пересчитывают в плотность ρ_4^{20} по формуле

$$\rho_4^{20} = (0,99823 - 0,0012)\rho' + 0,0012 = 0,99703\rho' + 0,0012,$$

где 0,99823 – значение плотности воды при 20 °С; 0,0012 – значение плотности воздуха при 20 °С и давлении 0,1 МПа (760 мм рт. ст.).

Вычисленные по этой формуле поправки к «видимой» плотности приведены в табл. 2. Для получения плотности ρ_4^{20} анализируемой нефти (нефтепродукта) поправку вычитают из значения «видимой» плотности. Расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,0004.

Таблица 2

Поправки к «видимой» плотности

«Видимая» плотность ρ'	Поправка	«Видимая» плотность ρ'	Поправка
0,6900–0,6999	0,0009	0,8500–0,8599	0,0013
0,7000–0,7099	0,0009	0,8600–0,8699	0,0014
0,7100–0,7199	0,0009	0,8700–0,8799	0,0014
0,7200–0,7299	0,0010	0,8800–0,8899	0,0014
0,7300–0,7399	0,0010	0,8900–0,8999	0,0015
0,7400–0,7499	0,0010	0,9000–0,9099	0,0015
0,7500–0,7599	0,0010	0,9100–0,9199	0,0015
0,7600–0,7699	0,0011	0,9200–0,9299	0,0015
0,7700–0,7799	0,0011	0,9300–0,9399	0,0016
0,7800–0,7899	0,0011	0,9400–0,9499	0,0016
0,7900–0,7999	0,0012	0,9500–0,9599	0,0016
0,8000–0,8099	0,0012	0,9600–0,9699	0,0017
0,8100–0,8199	0,0012	0,9700–0,9799	0,0017
0,8200–0,8299	0,0013	0,9800–0,9899	0,0017
0,8300–0,8399	0,0013	0,9900–1,0000	0,0018
0,8400–0,8499			

Плотность нефти (нефтепродукта) с вязкостью при 50 °С более 75 мм²/с и нефтепродуктов твердых при комнатной температуре определяют в пикнометре с меткой. Сухой и чистый пикнометр наполняют примерно наполовину нефтью (нефтепродуктом) так, чтобы не замазать его стенки. При наполнении пикнометра очень вязким нефтепродуктом последний предварительно нагревают до 50–60 °С. После заполнения пикнометра примерно наполовину его нагревают в термостате до 80–100 °С (в зависимости от вязкости нефтепродукта) в течение 20–30 мин для удаления пузырьков воздуха и затем охлаждают до 20 °С.

Если нефтепродукт при комнатной температуре находится в твердом состоянии (например, остаточный или окисленный битум), пикнометр заполняют примерно до половины мелкими кусочками нефтепродукта и затем термостатируют при температуре на 10°C выше его температуры плавления, но не ниже 100°C , для удаления воздуха и полного расплавления. Затем пикнометр охлаждают до 20°C , вытирают и взвешивают с точностью до $0,0002$ г.

После этого пикнометр с нефтепродуктом заполняют дистиллированной водой и термостатируют при $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ до тех пор, пока уровень воды не перестанет изменяться. Избыток воды отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой и вытирают шейку пикнометра внутри. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска. Пикнометр вынимают из термостата, тщательно вытирают снаружи и взвешивают с точностью до $0,0002$ г.

«Видимую» плотность анализируемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле

$$\rho' = (m_3 - m_1) / [m - (m_4 - m_3)],$$

где m_4 – масса пикнометра с нефтепродуктом и водой, г;

m_3 – масса пикнометра с нефтью (нефтепродуктом), г;

m_1 – масса пустого пикнометра, г;

m – водное число пикнометра, г.

Полученное значение «видимой» плотности пересчитывают в плотность ρ_4^{20} . Расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать $0,0008$.

Следует иметь в виду, что результаты определения плотности искажаются при наличии в исходной пробе нефти (нефтепродукта) воды и механических примесей.

2.1.2. Определение плотности ареометром (нефтеденсиметром)

Приборы, реактивы:

ареометр,

цилиндр стеклянный или металлический диаметром ≥ 5 см,

керосин.

Ареометром определяют плотность нефтей, светлых и темных нефтепродуктов и масел, имеющих вязкость при 50°C не более 200 $\text{мм}^2/\text{с}$, а также более вязких нефтепродуктов, не выделяющих осадка при разбавлении. Определение плотности летучих нефтепродуктов (например, петролейного эфира, газового конденсата) ареометром не рекомендуется.

Ареометры подбирают таким образом, чтобы при погружении в анализируемые нефти (нефтепродукты) они не тонули и не всплывали бы выше той части, где нанесена градуировочная шкала плотности. Определение плотности ареометром основано на законе Архимеда.

Перед определением плотности анализируемую пробу нефти (нефтепродукта) выдерживают при температуре окружающей среды с тем, чтобы проба приняла эту температуру.

Плотность нефти (нефтепродукта) с вязкостью при 50°C не более 200 мм²/с определяют ареометром следующим образом. В чистый сухой стеклянный (или металлический) цилиндр диаметром не менее 5 см, установленный на прочной подставке, осторожно по стенке или по стеклянной палочке наливают нефть (нефтепродукт) с таким расчетом, чтобы при погружении ареометра анализируемая проба не переливалась через края цилиндра. Затем чистый и сухой ареометр медленно и осторожно опускают в нефть (нефтепродукт), держа его за верхний конец. После того как ареометр установится и прекратятся его колебания, проводят отсчет значения плотности по верхнему краю мениска. При этом глаз исследователя должен находиться на уровне мениска. Одновременно определяют температуру нефти (нефтепродукта) по термометру ареометра или дополнительному термометру (ареометры бывают с термометром и без термометра).

Отсчет по шкале ареометра дает плотность нефти (нефтепродукта) при температуре анализа. Для приведения найденной плотности к плотности ρ_4^{20} при нормальной температуре пользуются формулой

$$\rho_4' = \rho_4^{20} - \gamma(t - 20).$$

В зависимости от типа ареометра расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,001–0,002.

Для определения плотности высоковязких нефтей и нефтепродуктов, имеющих вязкость при 50°C более 200 мм²/с, их необходимо предварительно разбавить керосином. Вязкие нефти (нефтепродукты) разбавляют точно равным объемом керосина с известной плотностью. Если плотность керосина неизвестна, ее можно определить тем же ареометром.

Плотность анализируемой вязкой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле

$$\rho = 2\rho_1 - \rho_2,$$

где ρ_1 – плотность смеси, кг/м³;

ρ_2 – плотность керосина, кг/м³.

В зависимости от типа ареометра расхождение между параллельными определениями плотности вязких нефтей и нефтепродуктов не должно превышать 0,004–0,008.

2.1.3. Определение плотности нефтепродуктов методом гидростатического взвешивания

Взвешивание на весах Вестфалья – Мора. Весы Вестфалья – Мора представляют собой разновидность ареометра с постоянным объемом (рис. 3), состоят из вращающегося неравноплечного коромысла *b*, опи-

рающегося призмой на подушку, вделанную в вилку 5, раздвижной колонки 3, закрепляемой винтом 2 и снабженной установочным винтом 1. На одном плече коромысла жестко укреплен противовес 4, а на другом при помощи крючка к грузоприемной призме подвешен на тонкой металлической проволоке поплавок 9 с впаянным в него термометром. Вес поплавок уравнивает серьга 7 в воздухе.

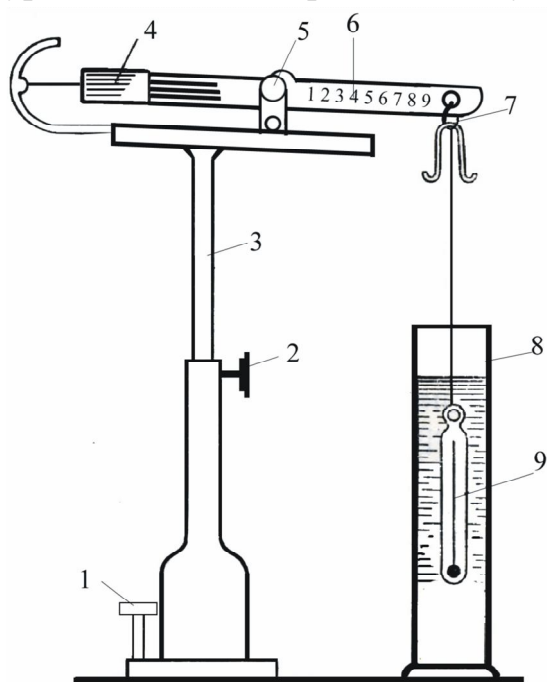


Рис. 3. Гидростатические весы Вестфаля–Мора для определения плотности: 1 – винты, 2 – винты, 3 – колонка, 4 – противовес, 5 – вилка, 6 – коромысло, 7 – серьга, 8 – цилиндр, 9 – поплавок

очень удобно, так как исключает дополнительные погрешности, возникающие при переходе от ρ_{20}^{20} к ρ_4^{20} . Испытуемый продукт наливают в чистый и сухой цилиндр 8.

Ход определения. Металлические части весов тщательно протирают, а поплавок и проволоку промывают спиртом и диэтиловым эфиром и просушивают в токе воздуха. Затем пинцетом подвешивают поплавок на крючок коромысла весов. С помощью установочного винта 1 колонку с коромыслом устанавливают в равновесное положение. После этого в цилиндр 8 наливают дистиллированную воду при 20°C и осторожно опускают в нее поплавок и часть проволоки (примерно 15 мм); при этом равновесие весов нарушится и плечо коромысла с поплавком поднимется. На коромысло постепенно навешивают рейтеры, начиная с самого крупного, до наступления равновесия.

Для определения плотности в чистый и сухой стеклянный цилиндр 8 наливают испытуемую нефть и опускают в него поплавок и около 15 мм проволоки, на которой он подвешен. При этом равновесие весов нарушит-

Правое плечо коромысла разделено на 10 равных частей прорезями, в которые навешивают специальные гири – рейтеры. Последнее, десятое деление соответствует крючку. Прибор снабжен пятью рейтерами. Каждый из двух больших по весу равен весу воды при 20°C , вытесняемой поплавком. Вес меньших в десять, сто и тысячу раз меньше веса большого рейтера. Пользуясь весами Вестфаля – Мора, можно определить плотности больше и меньше единицы. При погружении поплавок в испытуемую жидкость равновесие, установленное в воздухе, нарушается. Его восстанавливают с помощью рейтеров. При этом получается плотность нефтепродукта при температуре опыта. Калибровка весов производится на показания или ρ_{20}^{20} или непосредственно на ρ_4^{20} . Последнее

ся. На коромысло весов постепенно навешивают рейтеры, начиная с самого крупного, пока равновесие не восстановится.

Измеряют температуру испытуемого продукта и записывают так называемую «видимую» плотность (ρ'). «Видимая» плотность дает приближенное значение плотности, так как: а) взвешивание проводится в воздухе, а не в вакууме; б) плотность выражается по отношению к воде при 4°C , а проверка весов проводится при 20°C .

Для пересчета значения «видимой» плотности в действительную плотность испытуемого продукта пользуются следующей формулой:

$$\rho_4^t = (0,99823 - 0,0012) \rho' + 0,0012 = 0,99703 \rho' + 0,0012,$$

где $0,99823$ – плотность воды при 20°C ; $0,0012$ – плотность воздуха при 20°C и барометрическом давлении 760 мм рт.ст.; ρ' – видимая плотность, отсчитанная на весах.

Для приведения плотности ρ_4^t к ρ_4^{20} пользуются формулой

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

где γ – температурная поправка, берется по табл. 1;

t – температура испытания.

Точность определения плотности этим методом от $\pm 0,0005$ до $\pm 0,001$.

Вопросы:

1. Относительная плотность и единицы измерения.
2. Зависимость плотности нефти и нефтепродукта от температуры.
3. Плотность как характеристика структурно-группового состава нефти, химмотологический и геологический показатель.
4. Методы определения плотности: расчетные и экспериментальные.
5. Определение плотности пикнометром.
6. Определение плотности ареометром (нефтеденсиметром).
7. Определение плотности нефтепродуктов методом гидростатического взвешивания.
8. Устройство весов Вестфalia – Мора.

2.2. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показатель преломления (коэффициент рефракции) определяют для нефтепродуктов. Он характеризует способность нефтепродукта преломлять падающий на него световой луч. При этом отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления луча для каждого нефтепродукта постоянно и называется показателем преломления. Определение показателя преломления основано на явлении предельного угла, при котором наступает полное внутреннее отражение. Показатель преломления определяют прибором, который называется рефрактометр.

Показатель преломления зависит от температуры и длины световой волны (табл. 3). Чем больше длина волны светового луча, тем меньше показатель преломления.

Основные источники света, применяемые в рефрактометрии

Источник света	Линия спектра	Цвет линии	Длина волны, нм
Водородная трубка	<i>C</i>	Красный	656,3
Натриевая трубка	<i>D</i>	Желтый	589,3
Водородная трубка	<i>F</i>	Синий (голубой)	486,1
Водородная трубка	<i>G</i>	Синий (фиолетовый)	434,1

Показатель преломления нефтепродукта обычно определяют для желтой линии натрия при 20°C и соответственно обозначают n_D^{20} . Зависимость показателя преломления от температуры выражается следующей формулой:

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

где n_D^t – показатель преломления при температуре анализа;

α – поправочный коэффициент, равный 0,0004 на 1°C;

t – температура анализа, °C.

Показатель преломления нефтепродукта с повышением температуры уменьшается. Поправочный коэффициент α следует применять в пределах температур от 15 до 35 °C.

По показателю преломления можно оценить чистоту индивидуального углеводорода, углеводородный состав нефтяной фракции. Из углеводородов наименьшее значение показателя преломления имеют *n*-алканы. С утяжелением фракционного состава нефтяной фракции повышается ее показатель преломления. Показатель преломления – необходимая величина для определения структурно-группового состава фракций, выкипающих в пределах 200–540 °C, по так называемому методу $n - \rho - M^*$.

Контроль при адсорбционном определении группового углеводородного состава керосино-газойлевых и масляных фракций осуществляется по показателю преломления. При этом к парафино-нафтеновым углеводородам относят фракции с n_D^{20} не более 1,4900.

По изменению показателя преломления можно судить о фазовых превращениях твердых углеводородов. При этом изотропная жидкая фаза характеризуется одним значением показателя преломления, а анизотропная твердая фаза – двумя значениями показателя преломления. Область появления твердой фазы в некотором интервале температур характеризуется двумя показателями преломления: жидкой и твердой фаз.

Показатель преломления используется в различных расчетных формулах (например, для определения плотности).

Для качественной и количественной характеристики углеводородов и их фракций получены зависимости для удельной рефракции Γ , молекулярной рефракции Γ_M , интерцепта рефракции Γ_i характеристического фактора Лилларда F , относительной дисперсии W_{FC} или W_{FCD} , дисперсионного коэффициента D_{FC} или D_{FCD} :

$$\Gamma = \frac{(n_D)^{2-1}}{(n_D)^{2+2}} \cdot \frac{1}{\rho}; \Gamma_M = \frac{(n_D)^{2-1}}{(n_D)^{2+2}} \cdot \frac{M}{\rho};$$

$$\Gamma_i = n_D^{20} - (\rho_4^{20}/2); F = M (n_D^{20} - 1,4750);$$

$$W_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1} \cdot 10^3; W_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3;$$

$$D_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1,04} \cdot 10^4; D_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1,04} \cdot 10^4.$$

где ρ – плотность нефтепродукта, определенная при той же температуре, что и показатель преломления; M – молекулярная масса нефтепродукта; коэффициент 1,4750 в формуле для F – предельное значение показателя преломления для парафино-нафтеновой фракции; n_F – показатель преломления для голубой линии водорода; n_C – показатель преломления для красной линии водорода; n_D – показатель преломления для желтой линии натрия.

Ароматические углеводороды характеризуются наибольшими значениями удельной рефракции.

Углеводороды, выкипающие до 200 °С, имеют следующие значения интерцепта рефракции Γ_i : ароматические 1,063; нафтеновые 1,040; алканы 1,046.

Характеристический фактор F для алканов равен – 8,79; алкилциклопентанов – 5,41; алкилциклогексанов – 4,43; дициклогексанов – 1,0; моноциклических ароматических углеводородов 2,64; тетралинов 10,0; нафталинов 16,5.

Значения дисперсионного коэффициента (D_{FCD}) для различных углеводородов C_{24} и C_{32} приведены ниже.

Нафтенy (би- и трициклические)	192–195	Алкилнафталины	320
Алкилбензолы	240–246	Динафтилалканы	442
Дифенилалканы	292–313	Бензилнафтилалканы	368
Фенилалкены	269	Алкилтетралины	288

Дисперсионный коэффициент парафино-нафтеновых фракций, выкипающих до 300°С, равен в среднем 194,4. Для ароматических углеводородов дисперсионный коэффициент можно определить из зависимости:

$$D = 194,4 + [(A + 1,5n)/M] \cdot 10^3,$$

где 194,4 – средний дисперсионный коэффициент парафино-нафтеновых углеводородов; A – фактор, характеризующий тип ароматического ядра; n – число заместителей в ароматических кольцах (для нефтяных фракций $n = 3$); M – молекулярная масса.

Среднее значение фактора A

Бензол и его производные	14,5
α, ω -Дифенилалканы	31
Дифенилметан и его производные	29

Алкилдифенилы	52
Нафталин и его производные	47
α,ω -Динафтилалканы	94

Для определения показателя преломления применяют два типа рефрактометров: Аббе и Пульфриха. К первому типу относятся отечественные рефрактометры РЛУ, ИРФ-22, ИРФ-454. Рефрактометром типа Пульфриха является прибор ИРФ-23. В лабораторной практике наиболее часто применяют рефрактометры типа Аббе. Для более точных определений показателя преломления и дисперсии необходимо использовать рефрактометр типа Пульфриха.

2.2.1. Определение показателя преломления рефрактометром ИРФ-454

Приборы, реактивы, материалы:

*рефрактометр типа ИРФ-454,
стеклянная палочка или пипетка,
петролейный эфир или этиловый спирт,
салфетка неворсистая (ткань).*

Рефрактометр ИРФ-454 позволяет определять показатель преломления нефтепродукта в интервале от 1,2 до 2,0 для линии D с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Определение показателя преломления проводят при дневном или электрическом свете. Рефрактометр и источник света устанавливают так, чтобы свет падал на входное окно осветительной призмы или на зеркало, которым направляют свет во входное окно измерительной призмы. Для термостатирования призм и исследуемого нефтепродукта рефрактометр соединяют с термостатом. Термостатирование осуществляют с точностью $\pm 0,2$ °С.

Перед началом работы следует откинуть осветительную призму и очистить поверхность измерительной призмы. Поверхность призмы очищают путем протирки чистой мягкой невористой салфеткой (тканью), смоченной петролейным эфиром или спиртом. Затем по дистиллированной воде или по контрольной пластине проверяют юстировку рефрактометра при 20 °С.

После юстировки на чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, наносят две-три капли исследуемого нефтепродукта и опускают осветительную призму. Измерения прозрачных нефтепродуктов проводят в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом. Окуляр

устанавливают на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала добиваются наилучшей освещенности шкалы. Вращением нижнего маховика границу светотени следует ввести в поле зрения окуляра. Верхний маховик необходимо вращать до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, нижним маховиком наводят границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления снимают отсчет. Цена деления шкалы $1 \cdot 10^{-3}$. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале, а десятитысячные доли оценивают на глаз. Для окрашенных и темных нефтепродуктов измерения проводят в отраженном свете.

Вопросы:

1. Показатель преломления (коэффициент рефракции).
2. Зависимость показателя преломления нефти и нефтепродукта от температуры.
3. Показатель преломления как характеристика структурно-группового состава нефти.
4. Определение показателя преломления рефрактометром ИРФ-454, типы рефрактометров.

2.3. ВЯЗКОСТЬ

Вязкость, как и плотность – важный физико-химический параметр, используемый при подсчете запасов нефти, проектировании разработки нефтяных месторождений, выборе способа транспорта и схемы переработки нефти, в химмотологии.

Различают динамическую, кинематическую и условную (удельную) вязкость. Динамическая вязкость η – это отношение действующего касательного напряжения к градиенту скорости при заданной температуре. Единица измерения динамической вязкости – паскаль-секунда (Па·с), на практике используют обычно мПа·с. Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью.

В основе определения динамической вязкости путем измерения времени истечения жидкости через капиллярные трубки лежит формула Пуазейля:

$$\eta = \pi P r^4 \tau / 8 V L,$$

где P – давление, при котором происходит истечение жидкости из капилляра; V – объем жидкости, протекающей через капилляр; τ – время истечения жидкости в объеме; L – длина капилляра; r – радиус капилляра.

Возникновение необходимости определения кинематической и условной вязкости связано с тем, что для определения динамической вязкости требуется источник постоянного давления (постоянно приложенного напряжения) на жидкость. Это условие предопределяет дополнительные технические трудности, сложность воспроизведения и трудоемкость анализа.

Кинематическая вязкость ν – это отношение динамической вязкости жидкости к плотности при той же температуре:

$$\nu = \eta/\rho.$$

Единица кинематической вязкости $\text{м}^2/\text{с}$, на практике используют обычно $\text{мм}^2/\text{с}$.

Сущность метода определения кинематической вязкости заключается в замене постоянного давления (внешней силы) давлением столба жидкости, равным произведению высоты столба жидкости, плотности жидкости и ускорения силы тяжести. Эта замена привела к значительному упрощению и распространению метода определения кинематической вязкости в стеклянных капиллярных вискозиметрах.

Из числа относительных обозначений наибольшим распространением пользуется удельная вязкость, показывающая во сколько раз динамическая вязкость нефтепродукта больше или меньше динамической вязкости воды при условно выбранной температуре. Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (через трубку с диаметром отверстия 5 мм) под влиянием силы тяжести. Условной вязкостью, выраженной в условных градусах ($^{\circ}\text{ВУ}$), называется отношение времени истечения 200 мл нефтепродукта при температуре испытания (чаще всего при 50 или 100 $^{\circ}\text{C}$) ко времени истечения такого же объема дистиллированной воды при 20 $^{\circ}\text{C}$.

Время истечения 200 мл воды при 20 $^{\circ}\text{C}$ называется водным числом вискозиметра; оно определяется для каждого прибора и является для него постоянным. Обычно водное число равно 49–51с.

Метод определения условной вязкости применяется для нефтепродуктов, дающих непрерывную струю в течение всего испытания и для которых нельзя определить кинематическую вязкость по ГОСТ 33-82. Условную вязкость определяют для нефтяных топлив (мазатов).

Определение кинематической вязкости (ГОСТ 33–82) обязательно для таких товарных нефтепродуктов, как дизельные топлива и смазочные масла (ньютоновские жидкости). Для определения динамической вязкости жидких нефтепродуктов, имеющих вязкость от 1 до $6 \cdot 10^{-3}$ Па·с, применяют автоматический капиллярный вискозиметр (ГОСТ 7163–84). Динамическую вязкость природных битумов, тяжелых нефтей и нефтепродуктов (неньютоновских жидкостей) определяют в ротационных вискозиметрах.

Нефти подразделяют на три класса по динамической вязкости в пластовых условиях: с малой (менее 5 мПа·с), повышенной (5–30 мПа·с) и высокой (более 30 мПа·с) вязкостью. Нефти с вязкостью до 30–50 мПа·с эффективно добываются традиционными методами (естественный режим, обычное заводнение). Для добычи высоковязких нефтей необходимо использование тепловых, физико-химических и других методов воздействия на нефтяной пласт (например, закачки пара, внутрипластового горения, закачки серной кислоты). Верхний предел вязкости высоковязкой нефти

10000 мПа·с. XI Мировой нефтяной конгресс (1984 г.) рекомендовал по этому значению вязкости разделять углеводородное сырье на нефти и природные битумы. Вязкость природных битумов (табл. 4) в десятки и сотни раз превышает вязкость обычных нефтей. Например, ромашкинская карбоновая нефть при температуре 20°C имеет вязкость 150 мПа·с. Такую вязкость природные битумы имеют при температуре выше 60°C.

Согласно унифицированной программе исследования для нефтей определяют кинематическую (или динамическую) вязкость при температурах от 0 до 50°C (через 10°C). Для маловязких нефтей определение начинают с –20°C; для керосиновых дистиллятов определяют кинематическую вязкость при 20 и –40°C; для дизельных – при 20°C, для масляных – при 40, 50 и 100°C; для остатков, выкипающих выше 350°C, определяют условную вязкость при 50, 80 и 100°C.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью и наиболее пологой кривой вязкости обладают алифатические углеводороды. Наибольшей вязкостью и наиболее крутой кривой вязкости – ароматические (особенно би- и полициклические) углеводороды.

Таблица 4

Динамическая вязкость природных битумов Татарии

Показатель	Месторождения		
	Ахматское	Ашальчинское	Покровское
Содержание асфальтенов, %	21,9	8,9	9,3
Содержание смол силикагелевых, %	27,5	22,4	26,9
Вязкость, мПа·с			
8°C*	43400	21090	20720
20°C	13240	5780	4065
40°C	2020	920	730
60°C	420	260	180
80°C	135	130	75
90°C	80	60	50

* Температура битуминозного пласта.

Важным эксплуатационным показателем в химмотологии топлив и масел является прокачиваемость. Прокачиваемость моторных топлив и топлив для газотурбинных и котельных установок существенно зависит от их вязкости. Например, количество бензина вязкостью 0,65 мм²/с, поступающего в двигатель за одну минуту, составляет 100 г, а бензина вязкостью 1,0 мм²/с – 95 г. В технических требованиях на товарные топлива и смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения значения вяз-

кости. Так, топлива для быстроходных дизелей должны иметь кинематическую вязкость при 20°C в пределах 1,5–6,0 мм²/с.

С понижением температуры высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефтепродукты (мазут, гудрон) могут проявлять аномалию вязкости, так называемую структурную вязкость. При этом их течение перестает быть пропорциональным приложенному напряжению, т. е. они становятся ньютоновскими жидкостями. Причиной структурной вязкости является содержание в нефти и нефтепродукте смолисто-асфальтеновых веществ и парафинов. При определенной температуре эти компоненты приводят к образованию дисперсных систем (надмолекулярных структур). Усилие, которое необходимо для разрушения надмолекулярной структуры неньютоновских жидкостей, называется пределом упругости.

Кинематическую вязкость узких нефтяных фракций можно рассчитать, используя зависимость Вальтера, по средней температуре кипения фракции:

$$\lg \lg(v + 0,8) = 2,96(3,696 - \lg T)(1 + t_{\text{кип}}/100) - 4,763,$$

где v – вязкость при заданной температуре, мм²/с; $t_{\text{кип}}$ – средняя температура кипения фракции, °С; T – температура, К.

Кинематическую вязкость при 20 и 50°C прямогонных фракций (керосиновой, дизельной, газойлевой), имеющих плотность $\rho_4^{20} = 0,77–0,90$, сернистых и высокосернистых нефтей можно рассчитать по следующим зависимостям:

$$\ln \ln(v_{20} + 0,5) = 14,83 \rho_4^{20} - 12,035;$$

$$\ln \ln(v_{20} + 0,35) = 17,25 \rho_4^{20} - 14,535.$$

Условную вязкость при 80 и 100 °С прямогонных остатков, имеющих плотность $\rho_4^{20} = 0,94–0,99$, рассчитывают по формулам:

$$\ln \text{ВУ}_{80} = 37,82 \rho_4^{20} - 34,06,$$

$$\ln \text{ВУ}_{100} = 33,68 \rho_4^{20} - 30,81.$$

Перевод кинематической вязкости нефтепродуктов в градусы условной вязкости можно выполнить, используя следующие приближенные зависимости:

$$\text{для } v = 1 - 120 \text{ мм}^2/\text{с}$$

$$v_t = 7,31 \text{ВУ}_t - 6,31/\text{ВУ}_t;$$

$$\text{для } v > 120 \text{ мм}^2/\text{с}$$

$$v_t = 7,4 \text{ВУ}_t \text{ или } \text{ВУ}_t = 0,135 v_t.$$

Для оценки вязкостно-температурных свойств масел имеются соответствующие зависимости для расчета температурного коэффициента вязкости (ТКВ) и индекса вязкости (ИВ).

2.3.1. Определение кинематической вязкости

Приборы:

вискозиметр стеклянный типа ВПЖТ, ВНЖТ или ВПЖ, ВНЖ, термостат,

резиновая трубка,
водоструйный насос или резиновая груша,
секундомер.

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах. Для проведения анализа подбирают вискозиметр с таким диаметром капилляра, чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с. При этом используют вискозиметры типов ВПЖТ-1, ВПЖТ-2, ВНЖТ (ГОСТ 10028–81). Допускается использование вискозиметров типов ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-4, ВНЖ (ГОСТ 10028–81). В лабораторной практике наиболее распространены вискозиметры Пинкевича типа ВПЖТ-4 и ВПЖТ-2 (рис. 4).

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого на отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтью (нефтепродуктом) и засасывают нефть (нефтепродукт) с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом до метки M_2 , следя за тем, чтобы в нефти (нефтепродукте) не образовалось пузырьков воздуха.

Вынимают вискозиметр из сосуда и быстро возвращают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и надевают на его конец резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 4 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают нефть (нефтепродукт) в колено 1, примерно до 1/3 высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время перемещения мениска нефти (нефтепродукта) от метки M_1 до M_2 (с погрешностью не более 0,2 с). Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2%, кинематическую вязкость ν , $\text{мм}^2/\text{с}$, вычисляют как среднее арифметическое по формуле

$$\nu = C\tau,$$

где C – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$; τ – среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, с.

Динамическую вязкость η , $\text{мПа}\cdot\text{с}$, исследуемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле

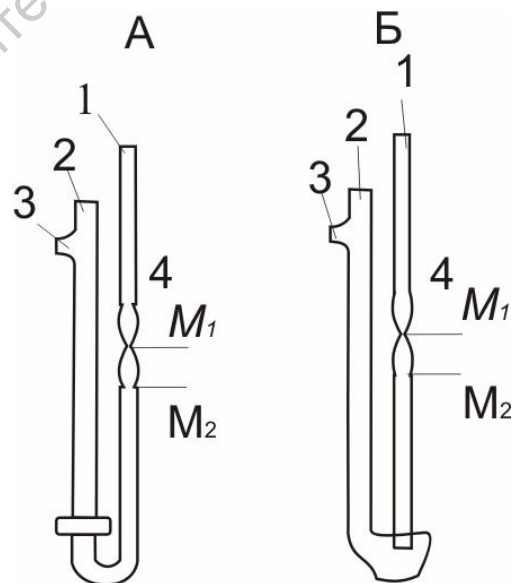


Рис. 4. Вискозиметры Пинкевича: а – тип ВПЖТ-4; б – тип ВПЖТ-2; 1, 2 – колена; 3 – отводная трубка; 4 – расширение капиллярной трубки

$$\eta = \nu\rho,$$

где ν – кинематическая вязкость мм²/с; ρ – плотность при той же температуре, при которой определялась вязкость, г/см³.

Допускаемые расхождения последовательных определений кинематической вязкости от среднего арифметического значения не должны превышать следующих значений.

Температура измерения, °С	–60 ÷ –30	–30 ÷ 15	15 ÷ 150
Допускаемое расхождение, %	±2,5	±1,5	±1,2

2.3.2. Определение динамической вязкости вискозиметром Реотест

Динамическую вязкость нефтей и нефтепродуктов определяют ротационным вискозиметром Реотест, который является двухсистемным устройством. Он бывает с цилиндрическим или конусо-пластиночным измерительным устройством и пригоден для определения динамической вязкости ньютоновских жидкостей и реологических исследований неньютоновских жидкостей. Реотест позволяет измерять динамическую вязкость и следующие аномалии текучести: структурную вязкость, пластичность (предел текучести), тиксотропию (способность некоторых структурированных дисперсных систем самопроизвольно восстанавливать разрушенную механическим воздействием исходную структуру). Диапазон температур измерения от –60 до + 300 °С.

Основные характеристики вискозиметра Реотест 2.1 с цилиндрическим (I) и конусо-пластиночным устройством (II) приведены ниже.

	I	II
Диапазон вязкости, мПа · с	1 – 1,8 · 10 ⁸	8 – 4 · 10 ⁸
Диапазон сдвигающих напряжений, Па	1,6 – 3 · 10 ³	40 – 2 · 10 ⁵
Диапазон скорости сдвига, с ⁻¹	0,02 – 1,3 · 10 ³	0,56 – 4860
Относительная ошибка, %, не более	3 – 4	4
Необходимое количество исследуемой пробы, мл	5 – 50	0,04 – 0,1

При использовании цилиндрического измерительного устройства (рис. 5) исследуемую пробу помещают в кольцевой зазор, образующийся между двумя коаксиальными цилиндрами. Наружный неподвижный цилиндр радиусом R выполнен в качестве измерительной емкости. В него помещают исследуемую пробу, а цилиндр термостатируют. Внутренний цилиндр радиусом r и длиной l , вращающийся с постоянной скоростью вращения ω , соединен через измерительный вал с цилиндрической винтовой пружиной, отклонение которой является мерой вращающего момента M , действующего на внутренний цилиндр. Отклонение пружинного элемента

воспроизводится потенциометром, включенным в мостовую схему, причем изменение тока, протекающего по диагонали мостовой схемы, пропорционально вращающему моменту M пружины.

Сдвигающее напряжение τ и скорость сдвига D в случае коаксиальной цилиндрической системы можно точно рассчитать. Обе величины не являются постоянными для кольцевого зазора, поэтому необходимо проводить измерения при отношении между радиусами равном $\sigma \leq 1,3 R/r$, а вычисленные параметры τ и D пересчитать на радиус r внутреннего цилиндра. При этом имеют место следующие зависимости:

$$\tau_r = M/2\pi lr^2; \quad D_r = 2\omega R^2/(R^2 - r^2); \quad \eta = \tau_r/D_r.$$

При использовании конусо-пластиночного устройства (рис. 6) исследуемую пробу помещают в клинообразный зазор, образующийся между неподвижной пластиной и конусом радиусом R , вращающимся с постоянной скоростью ω .

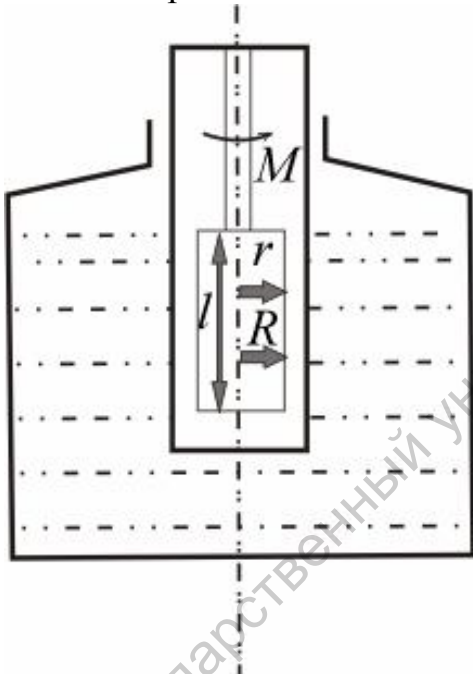


Рис. 5. Цилиндрическое измерительное устройство вискозиметра Реотест 2.1

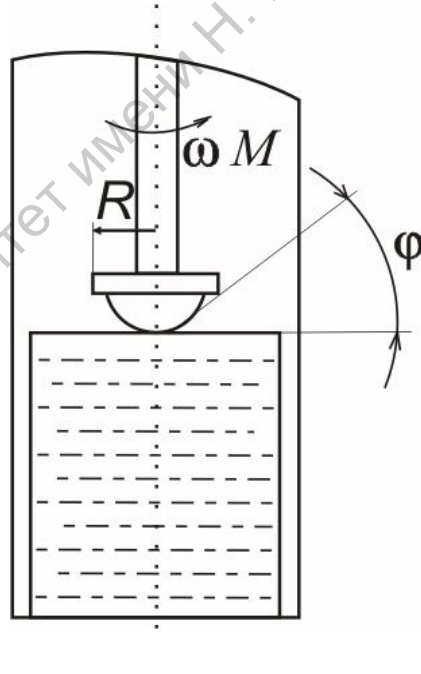


Рис. 6. Конусо-пластиночное устройство вискозиметра Реотест 2.1

Угол конусности системы конус – пластина является относительно малым и составляет $\phi = 0,3^\circ$. Исследование пробы при определенной температуре достигается термостатированием пластины. Сдвигающее напряжение, соответствующее гидравлическому сопротивлению клинообразного зазора, зависит от измеренного вращающего момента M , который преобразуется, как указано выше, в электрический сигнал. Сдвигающее напряжение τ и скорость сдвига D являются в клинообразном зазоре постоянными величинами. При этом действительны следующие отношения:

$$\tau = 3M/2\pi R^3; \quad D = \omega/tg \phi; \quad \eta = \tau /D.$$

2.3.3. Определение условной вязкости

В нефтяной практике обычно определяют условную вязкость при помощи технических вискозиметров различных систем. Наиболее широко распространены вискозиметры Энглера (рис. 7). Вязкость, измеренную вискозиметром Энглера, выражают в градусах ВУ и обозначают цифрой, перед которой ставят знак ВУ_t или Е_t. Индекс *t* обозначает температуру, при которой была определена вязкость.

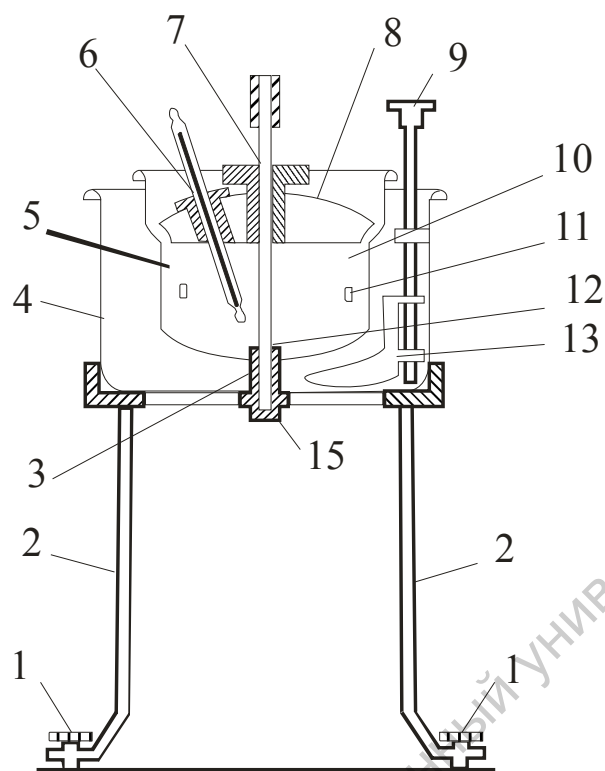


Рис. 7. Вискозиметр Энглера: 1 – регулировочные винты, 2 – треножник, 3, 14 – трубки, 4 – наружный цилиндр (баня), 5 – внутренний цилиндр, 6, 7 – отверстия в крышке, 8 – крышка, 9 – рукоятка мешалки, 10 – деревянная палочка, 11 – встроенные штифты, 12 – сточное отверстие, 13 – мешалка

времени и начисляют вязкость в градусах ВУ по формуле

$$\text{ВУ}_t = \tau_t / \tau_{\text{H}_2\text{O}},$$

где τ_t – время истечения 200 мл продукта при заданной температуре, $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ – время истечения 200 мл воды при 20°C.

Вопросы:

1. Вязкость динамическая, кинематическая, условная и единицы измерения.
2. Классификация нефтей по динамической вязкости.
3. Зависимость вязкости нефти и нефтепродукта от температуры.

Предварительно обезвоженный и освобожденный от механических примесей нефтепродукт наливают во внутренний цилиндр несколько выше острия. Во внешний цилиндр наливают воду, нагретую до необходимой температуры. Установив прибор в строго горизонтальном положении, закрывают его крышкой и под спусковую крышку ставят мерную колбу. Для равномерного нагревания испытуемый продукт перемешивают термометром, вращая крышку вискозиметра вокруг палочки.

После доведения температуры продукта до 50, 80 или 100°C выдерживают еще несколько минут при непрерывном помешивании, следя за тем, чтобы температура не изменялась, затем быстро вынимают палочку и одновременно пускают в ход секундомер. Когда продукт дойдет до метки в колбе 200 мл, секундомер останавливают, замечают

4. Вязкость как характеристика структурно-группового состава нефти, химмотологический и геологический показатели.
5. Методы определения вязкости: расчетные и экспериментальные.
6. Определение кинематической вязкости.
7. Определение динамической вязкости вискозиметром Реотест.
8. Определение условной вязкости.

2.4. ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И ЗАСТЫВАНИЯ

Нефть и нефтепродукты в отличие от однородных веществ не имеют определенной температуры застывания и застывают не сразу, а постепенно теряют свою подвижность, пока не потеряют ее полностью. Также не сразу происходит плавление затвердевшего нефтепродукта, например парафина, оно происходит через стадию постепенного размягчения.

Температура застывания нефти представляет собой важную характеристику, так как указывает на содержание в нефти твердых углеводородов (парафина). Чем больше содержит нефть парафина, тем выше ее температура застывания. Так, например, грозненская парафинистая нефть застывает при $+12^{\circ}\text{C}$, а бакинские нефти или грозненские беспарафиновые не застывают и при -20°C . Мазуты, выделенные из парафинистых нефтей, обладают еще более высокой температурой застывания, так как при перегонке нефти парафин концентрируется в мазуте.

Определение температуры застывания нефти имеет большое значение для выбора способа ее переработки, для принятия соответствующих мер по предохранению от застывания нефтепродукта в трубопроводах в зимнее время и т.п.

Температура плавления моторных топлив, особенно зимних сортов, а также масел, имеет огромное значение для их работы в двигателях. Для дистиллятов, выделяемых прямой гонкой из нефти, обеспечение необходимой температуры застывания достигается подбором соответствующего исходного сырья (нефти, мазута), а также путем соответствующей обработки.

2.5. ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ И ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Температурой вспышки называется температура, при которой нефтепродукт, нагреваемый в строго определенных условиях, выделяет такое количество паров, которое образует с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени. Температура, при которой продукт вспыхивает и продолжает спокойно гореть в течение некоторого времени (не менее 5 секунд), называется температурой воспламенения. Она всегда выше температуры вспышки. Вспышка не что иное, как взрыв в ма-

лых размерах. Существуют нижний и верхний пределы взрываемости, до и после которых вспышки не происходит. Первый соответствует минимальному, а второй – максимальному содержанию горючих газов в смеси, способной дать взрыв. Вспышка всех нефтепродуктов, за исключением бензинов, происходит при нижнем пределе взрываемости, причем нефтепродукт необходимо нагревать, чтобы достигнуть необходимого давления паров. Для определения температуры вспышки бензинов их необходимо охлаждать, так как при обычной температуре давление их паров переходит в верхний предел взрываемости. Температура вспышки является характеристикой содержания легко испаряющихся углеводородов, в случае сырой нефти – позволяет судить о наличии в ней легких погонцов (бензинов). Температура вспышки нефтепродукта находится в прямой зависимости от его температуры кипения.

Температуру вспышки определяют в приборах закрытого и открытого типа. Из приборов закрытого типа наиболее распространены аппараты Абель–Пенского (температура вспышки до 50°C), Мартенс–Пенского и Эллиота (в странах Америки). К приборам открытого типа относятся аппараты Бренкена, Маркуссона и другие. Величина температуры вспышки всегда выше при определении в приборах открытого типа.

2.5.1. Определение температуры вспышки в аппаратах закрытого типа

Закрытый аппарат Мартенс–Пенского (рис. 8), служащий для определения температуры вспышки выше 50°C, широко применяется в России. Аппарат состоит из цилиндра 1, снабженного металлическим кожухом 2, служащим для обогрева. Цилиндр имеет внутреннюю метку, до которой наливают испытуемый нефтепродукт. Цилиндр снабжен плотно пригнанной крышкой, имеющей тубус для термометра 3, мешалку 4 и отверстие, крышечка которого соединена с поворотным механизмом зажигательной лампочки 5. При повороте рукоятки 6 лампочка наклоняется в отверстие одновременно с поворотом крышечки. Перед началом анализа отмечают барометрическое давление.

Ход определения. В чистый сухой цилиндр заливают до метки обезвоженный нефтепродукт, цилиндр помещают во внутренний кожух, обогрев которого производится с помощью газовой горелки или электроприбора. Цилиндр закрывают крышкой, вставляют термометр. Температуру повышают со скоростью 8–12°C в минуту, за 30°C до ожидаемой температуры вспышки обогрев регулируют так, чтобы скорость подъема температуры была 2°C в минуту. Во время нагрева продукт необходимо перемешивать.

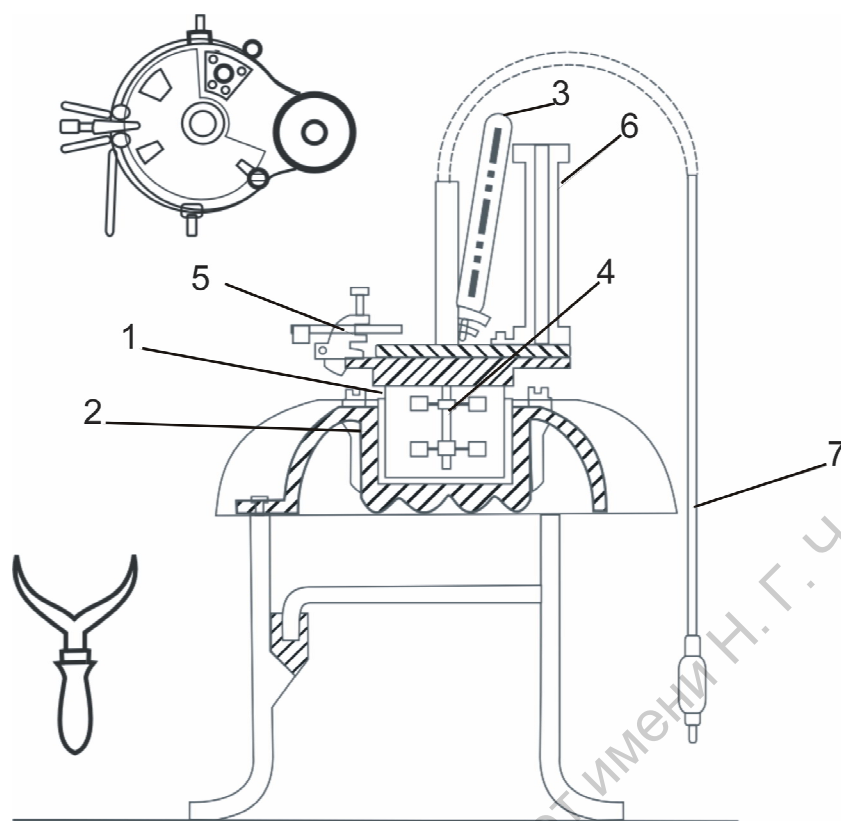


Рис. 8. Закрытый аппарат Мартенс–Пенского для определения температуры вспышки: 1 – внутренний сосуд (тигель), 2 – нагревательная баня, 3 – термометр, 4 – мешалка, 5 – лампочка, 6 – рычаг, 7 – гибкая ручка мешалки

При достижении температуры на 10–15°С ниже предполагаемой начинают проводить испытание. Через каждые 2°С поворачивают рукоятку и погружают зажигательную лампочку в паровое пространство цилиндра. В это время перемешивание прекращают. Моментом вспышки считается появление синего пламени над поверхностью продукта. Повторяют зажигание через 2°С. Если вспышка повторится, то первая температура принимается как основная. В случае определения температуры вспышки неизвестного нефтепродукта определение повторяют дважды, расхождение между параллельными значениями не должно превышать ±2°С. Если же оно больше, то делают третье определение со свежей порцией нефтепродукта и берут среднее арифметическое всех результатов определения.

Если анализ проводят при барометрическом давлении, отличающемся от 0,1 МПа (760 мм рт. ст.) на 0,002 МПа (15 мм рт. ст.) и более, то вводят поправку, рассчитывая температуру вспышки T , °С, по формуле

$$T = t + 0,258 (101,3 - p),$$

где p – барометрическое давление при определении температуры вспышки, кПа; t – наблюдаемая температура вспышки при давлении p , °С.

Расхождение между двумя последовательными определениями при температуре вспышки до 50°C не должно превышать 1°C , выше 50°C – 2°C .

2.5.2. Определение температуры вспышки в открытом тигле

Ход определения. Внутренний тигель прибора (рис. 9) для определения температуры вспышки ставят в наружный тигель с прокаленным песком так, чтобы песок был на высоте около 12 мм от края внутреннего тигля, а между дном этого тигля и наружным тиглем был слой песка толщиной 5–7 мм. Испытуемый нефтепродукт наливают во внутренний тигель так, чтобы уровень жидкости отстоял от края тигля на 12 мм для нефтепродукта с температурой вспышки до 210°C и на 18 мм для нефтепродукта с температурой вспышки выше 210°C . При налипании не допускается разбрызгивание и смачивание стенок выше уровня жидкости. Тигли устанавливают в кольцо штатива в таком месте, где отсутствует движение воздуха. Во внутреннем тигле устанавливают термометр в строго вертикальном положении так, чтобы ртутный шарик находился в центре тигля на одинаковом расстоянии от дна тигля и уровня нефтепродуктов, и закрепляют термометр в лапке штатива.

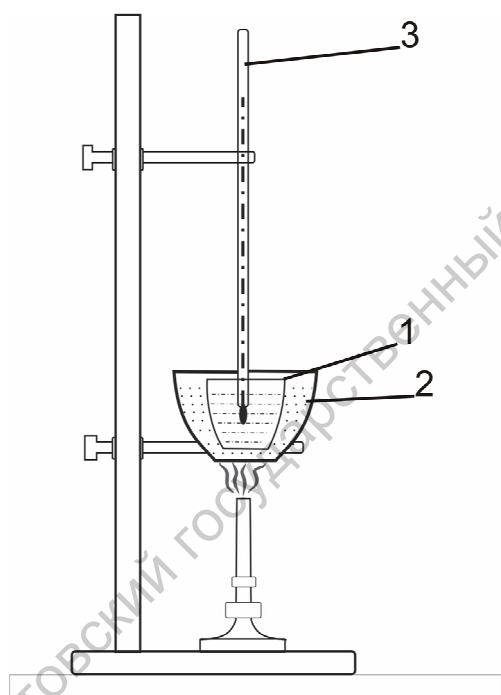


Рис. 9. Аппарат для определения температуры вспышки в открытом тигле: 1 – железный тигель, 2 – песчаная баня, 3 – термометр взрываемости.

Наружный тигель прибора нагревают в пламени газовой горелки так, чтобы испытуемый нефтепродукт нагревался на 10°C в 1 минуту, за 40°C до ожидаемой температуры вспышки нагревают со скоростью 4°C в минуту. За 10°C до ожидаемой температуры вспышки проводят медленно пламенем по краю тигля на расстоянии 10–14 мм от поверхности нефтепродукта и параллельно этой поверхности. Такое испытание повторяют через 2°C . За температуру вспышки принимают температуру, показываемую термометром при появлении первого синего пламени над поверхностью нефтепродукта.

Вопросы:

1. Температура плавления и застывания.
2. Температура вспышки и воспламенения. Нижний и верхний пределы

3. Определение температуры вспышки в закрытом тигле. Устройство аппарата Мартенс–Пенского.

4. Определение температуры вспышки в открытом тигле.

2.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сернистые соединения являются нежелательными примесями нефти и нефтяных дистиллятов вследствие своей способности к распаду с выделением веществ, сильно корродирующих и разрушающих аппаратуру. К разряду активных (корродирующих) соединений относятся: сера, сероводород (газ с характерным неприятным запахом), меркаптаны (тиоспирты, RSH) – легколетучие жидкости с сильным, отвратительным запахом. Сероводород и меркаптаны с тяжелыми металлами легко образуют меркаптиты и сульфиды. Наличие этих веществ даже при низких температурах вредно действует на аппаратуру.

Неактивные сернистые соединения – сульфиды, дисульфиды, полисульфиды и тиофаны – при высоких температурах (выше 300 °С), при которых происходит применение топлив, распадаются с образованием меркаптанов и сероводорода. Кроме того, сернистые соединения увеличивают нагарообразование.

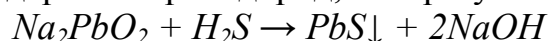
При сгорании сернистых соединений получается сернистый ангидрид, который при наличии влаги сильно корродирует металл вследствие образования сернистой кислоты.

2.6.1. Качественное определение активных сернистых соединений

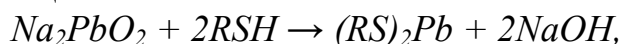
2.6.1.1. Докторская проба

Докторская проба является качественной реакцией на меркаптаны и сероводород. Испытуемый бензин встряхивается с раствором плюмбита натрия и с порошкообразной серой. По цвету выпавших продуктов реакции судят о степени очистки или коррозионности бензина.

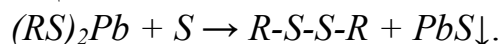
Если бензин содержит сероводород, то в результате реакции



получается черный кристаллический осадок сульфида свинца. Докторская проба очень чувствительна и позволяет обнаруживать сероводород при его содержании 0,0006 %. В присутствии меркаптанов вначале образуется бурый меркаптит свинца

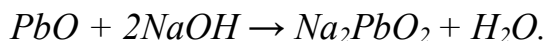


который затем под влиянием порошкообразной серы переводится в дисульфид и сульфид свинца



Раствор плюмбита натрия готовится следующим образом. В химическом стакане емкостью 1 л взвешивают на весах: 125 г едкого натра, добавляют 500 мл дистиллированной воды, нагретой до 50–60 °С, и перемешивают до полного растворения. Раствор едкого натра переливают в склянку на 1,5 л, предварительно налив в нее 500 мл дистиллированной

воды. К полученному раствору едкого натра добавляют 60 г оксида свинца и оставляют на сутки, время от времени взбалтывая. Реакция протекает по следующему уравнению:



После отстаивания прозрачную жидкость сливают в бутылку и плотно закрывают пробкой. Перед употреблением раствор плюмбита фильтруют.

Ход определения. В мерный цилиндр с притертой пробкой или большую пробирку с корковой пробкой емкостью 25 мл наливают 5 мл раствора плюмбита натрия и исследуемого бензина. Смесь сильно взбалтывают в течение 15–20 с и всыпают в нее 15–26 мг серного цвета с таким расчетом, чтобы тонкий слой серы покрыл границу раздела бензина и раствора плюмбита натрия. Смесь вновь взбалтывают в течение 15–20 с, а затем дают отстояться 1–5 мин. После этого сравнивают окраску серного цвета, собравшегося на месте раздела двух слоев жидкостей, с окраской серного цвета, не участвовавшего в реакции.

Продукт считается выдержавшим испытание, если цвет его не изменился и пленка серного цвета осталась желтой, слегка посерела или покрылась темными точками. В этом случае докторская проба нормируется как отрицательная. Докторская проба будет считаться положительной, если окраска продукта или серного цвета изменилась и стала оранжевой, коричневой или темной.

2.6.1.2. Проба на медную пластинку

Проба на медную пластинку (ГОСТ 6321-52), является очень чувствительным испытанием на присутствие сероводорода и элементарной серы.

В пробирку диаметром 15 мм и длиной 150 мм заливают до высоты 60 мм испытуемый продукт, вставляют пластинку из чистой меди длиной 40 мм, шириной 10 мм и толщиной 2 мм, очищенную шлифовальной шкуркой №180 и промытую 96%-м спиртом, а потом серным эфиром и просушенную на фильтровальной бумаге. Пробирку закрывают плотно пригнанной корковой пробкой и вставляют в штатив, стоящий в водяной бане (температура $50 \pm 2^\circ\text{C}$). По истечении 3 ч пластинку вынимают из пробирки и промывают в фарфоровой чашке подогретым ацетоном или спирто-бензольной смесью. Если пластинка покрылась черными, темно-коричневыми, серо-стальными налетами или пятнами, бензин считается не выдержавшим испытания. При всех других изменениях и при отсутствии изменения цвета пластинки продукт не содержит сернистых соединений.

Каждый образец испытывают не менее двух раз. Употребляющиеся в данном определении бензол и эфир должны быть химически чистыми, бензол не должен содержать тиофен, эфир и спирт должны выдерживать испытание на медную пластинку.

2.6.1.3. Определение сероводорода

Ход определения. 10 мл керосина заливают в пробирку и встряхивают с равным объемом 2%-го раствора гидроксида натрия. После отстаивания воднощелочную вытяжку переливают в другую пробирку, подкисляют соляной кислотой и нагревают до 70°C. В присутствии сероводорода пропитанная 10%-м раствором уксуснокислого свинца бумажка, поднесенная к краю пробирки, окрашивается в коричневые цвета: от светло- до темно-коричневого.

Для определения сероводорода можно воспользоваться также влажной бумагой, пропитанной раствором 5–10%-го хлорного железа. Синее окрашивание указывает на присутствие сероводорода в выделяющемся газе.

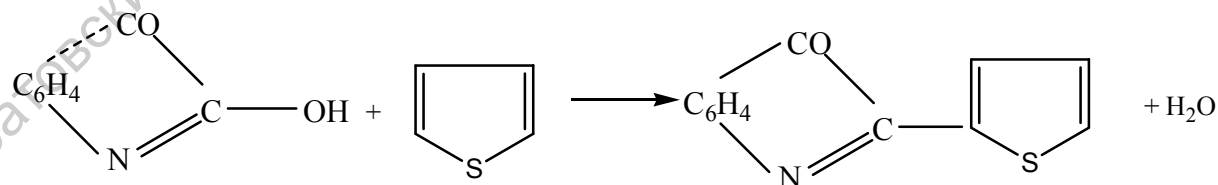
Сероводород из керосина удаляют энергичным встряхиванием в течение 20 мин равных объемов керосина и солянокислого 10%-го раствора хлористого кадмия. После разделения слоев кислую воду сливают, керосин промывают дистиллированной водой и фильтруют через складчатый фильтр, содержащий прокаленный хлористый кальций. Из фильтрата берут пробы для определения свободной серы и меркаптанов.

2.6.1.4. Определение свободной серы

Пятикратный объем керосина встряхивают с небольшим количеством чистой металлической ртути. Пробирку встряхивают в течение двух минут. Появление черных пятен сульфида ртути на блестящей поверхности ртути свидетельствует о наличии свободной серы.

2.6.2. Количественное определение тиофена и его гомологов

Характерной реакцией на тиофен и его гомологи является действие изатина и серной кислоты. В присутствии тиофена появляется сине-голубое окрашивание, метилтиофена – сине-красное окрашивание, диметилтиофена – красно-фиолетовое окрашивание.



Ход определения. В сухой пробирке смешивают 2 мл бензина с 2 мл раствора изатина (раствор изатина готовят растворением 0,5 г изатина в 1000 г концентрированной серной кислоты). Слабое нагревание и прибавление капли азотной кислоты способствуют появлению окраски в присутствии тиофена или его гомологов. Реакцию можно проводить иначе.

В предварительно промытую крепкой серной кислотой фарфоровую чашку помещают несколько кристалликов изатина, которые обливают 5 мл концентрированной серной кислоты. На кислоту наливают слой исследуемого продукта, чашку покрывают часовым стеклом и оставляют на некоторое время. При наличии тиофена около кристаллов изатина появляются окрашенные в синий цвет кольца.

В последнее время индофениновая реакция используется для количественного определения тиофена в бензине колориметрическим методом.

Вопросы:

1. Гетероатомные соединения нефти: характеристика и методы определения.
2. Влияние содержания соединений серы на качество нефтей.
3. Определение активных сернистых соединений. Качественные реакции на меркаптаны и сероводород.
4. Проба на медную пластинку.
5. Определение сероводорода и свободной серы.
6. Количественное определение тиофена и его гомологов.

2.7. КОКСУЕМОСТЬ

Коксуемость определяется количеством кокса, образующегося в стандартных условиях из нефтяного сырья в результате термического воздействия без доступа воздуха. Нефтяной кокс – это твердое пористое вещество плотностью 1400–1500 кг/м³ от темно-серого до черного цвета, получаемое прокаливанием твердого остатка, который образуется при коксовании нефтяного сырья. Области применения нефтяного кокса весьма разнообразны: металлургия, авиационная и ракетная техника, электро- и радиотехника, ядерная энергетика и т. д.

Содержание углерода в коксе достигает 96 %. В коксе концентрируются сера и металлы. Кокс, полученный из остатка, выкипающего выше 350°C, природного битума Туйметкинского месторождения Татарии, содержит 5,2% серы, 0,26% ванадия и 0,14% никеля.

Промышленное значение имеют следующие процессы коксования тяжелых нефтяных остатков: периодический процесс в обогреваемых кубах; полунепрерывный процесс коксования нагретого сырья в необогреваемых камерах (замедленное коксование); непрерывный процесс в псевдооживленном слое разогретого до 600–650°C порошкового кокса (термоконтактный крекинг). Из них в процессе термоконтактного крекинга обеспечивается наиболее высокий выход жидких фракций и низкий – кокса. Коксуемость природного битума Горского месторождения Татарии составляет 11,6%. Фракция 350–500°C горского битума имеет коксуемость 0,06%, а остаток, выкипающий выше 500°C, – 18,6%. Выход кокса в процессе термоконтактного крекинга остатка горского битума – 14,3%.

Коксование является эффективным процессом переработки природных битумов. Природный битум месторождения Атабаска (Канада), который имеет коксуемость 13,3–14,0% и содержит 3,5–5,0% серы, 0,015–0,029% ванадия, 0,006–0,010% никеля, перерабатывается в промышленных масштабах по топливно-коксовому варианту с использованием процессов замедленного коксования и в псевдоожиженном слое. Содержание серы в получаемом коксе достигает 9,0%, ванадия – 0,159%, никеля – 0,066%.

Кокс является продуктом конденсации жидкофазных термических реакций нефтяного сырья. Из углеводородов наибольшей коксообразующей склонностью обладают ароматические соединения. Следовательно, чем больше в исходном сырье содержится ароматических соединений и смолисто-асфальтеновых веществ, тем выше выход кокса.

По технико-экономическим соображениям коксуемость сырья установок коксования должна быть в пределах 10–20%. Выход кокса из прямогонных нефтяных остатков коксуемостью не более 30% можно оценить по следующим зависимостям:

$$W_K = 2,0 + 1,66K; \quad W_{K+Г} = 5,5 + 1,76K,$$

где W_K – выход кокса на сырье, %; $W_{K+Г}$ – суммарный выход кокса и газа на сырье, %; K – коксуемость сырья (по Конрадсону), %.

Различие между значениями коксуемости и выходом кокса обусловлено частичным испарением непрореагировавшей части сырья при определении коксуемости.

Выход кокса из тяжелых нефтяных остатков можно рассчитать в зависимости от группового химического состава сырья по уравнению

$$K = 6,04 + 0,1(8,68A + 9,22C + 9,8M) K_0,$$

где A , C , M – содержание асфальтенов, смол и масел в остатке, доли; K_0 – коксуемость остатка, %.

Коксуемость необходимо знать не только для исходной нефти, но и для нефтяных фракций: 350–500, 350–540, 350–560°C (сырье каталитического крекинга); остатков, выкипающих выше 350, 400, 450, 500, 540, 560°C (сырье деструктивных процессов и котельное топливо). Для дизельных фракций определяют коксуемость 10%-го остатка. От коксуемости моторных топлив зависит такое их эксплуатационное свойство, как склонность к образованию отложений. Топлива для быстроходных дизелей должны иметь коксуемость 10%-го остатка не более 0,3%. Коксуемость топлив для среднеоборотных малооборотных дизелей допускается до 3,0–9,0%. Коксуемость нефти и нефтепродуктов определяют по методу, разработанному Конрадсоном (ГОСТ 19932-74).

2.7.1. Определение коксуемости по Конрадсону

Сущность метода заключается в сжигании нефти и нефтепродукта и определении массы коксового остатка.

Приборы, реактивы, материалы:

тигель фарфоровый низкий №4,

тигли стальные с крышками, внутренний и наружный,

газовая горелка или муфельная печь,

муфель пустотелый на треножнике,

эксикатор,

хлорид натрия прокаленный или другое твердое обезвоживающее вещество,

песок,

асбест.

Пробу анализируемой нефти (нефтепродукта) перемешивают в течение 5 мин. Вязкие и парафинистые нефти (нефтепродукты) предварительно нагревают до 50–60°C. Если в исходной пробе нефти (нефтепродукта) содержание воды более 0,5%, то ее обезвоживают фильтрованием через прокаленный хлорид натрия или другое твердое обезвоживающее вещество.

Берут чистый низкий фарфоровый тигель №4 и прокаливают 2 ч на горелке или в муфельной печи при 800±50°C. Затем тигель охлаждают 1–2 мин на воздухе, 1 час в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют, допускаемые расхождения между двумя последовательными взвешиваниями – 0,0004 г.

В фарфоровый тигель, предварительно доведенный до постоянной массы, помещают навеску нефти (нефтепродукта). Величина навески зависит от предполагаемой коксуемости нефти (нефтепродукта).

Коксуемость, %	до 5	5 – 15	> 15
Масса навески, г	10 ± 0,01	5 ± 0,005	3 ± 0,005

Если в ходе анализа проба пенится и пена выходит через край тигля или после сжигания получается коксовый остаток, вздутый до края тигля и больше, или полоса нагара на внешней стороне тигля, то навеску нефти (нефтепродукта) уменьшают в два раза.

Фарфоровый тигель с навеской помещают во внутренний стальной тигель, который затем вставляют в наружный стальной тигель, на дне которого насыпан песок. Оба стальных тигля закрывают крышками. Песка на дне наружного тигля должно быть столько, чтобы крышка внутреннего тигля прилегала изнутри плотно к крышке наружного тигля (песка должно быть от 18 до 24 см³). Крышка наружного тигля должна закрываться свободно, чтобы был обеспечен легкий выход паров, образующихся при нагревании нефти (нефтепродукта).

Всю систему тиглей помещают в пустотелый муфель прибора, установленный на треножник, центрируют с помощью посадочных лапок, приваренных к наружному тиглю, и закрывают колпаком, обеспечивающим равномерное распределение тепла. Для обеспечения равномерного горения паров нефти (нефтепродукта) можно проложить асбест площадью 1 см²

под край колпака. Анализ проводят обязательно в вытяжном шкафу, в котором не должно быть сильной тяги воздуха.

Под дно наружного тигля подставляют горелку и замечают время. Пламя горелки должно быть высоким (некоптящим) и такой силы, чтобы нагревание до начала горения паров над колпаком продолжалось 12 ± 2 мин. Меньшая продолжительность нагревания приводит к вспениванию продукта или к образованию слишком высокого пламени над колпаком. При появлении дыма над верхним цилиндром колпака для воспламенения паров передвигают горелку так, чтобы пламя сосредоточилось на одной стороне тигля. Вместо передвижения горелки можно зажечь пары от постороннего источника огня.

Когда пары загораются, пламя горелки сильно уменьшают (при необходимости отставляют горелку в сторону на короткое время) и регулируют затем равномерное горение паров так, чтобы высота горения над колпаком не превышала высоту проволочного мостика (50 мм). Если пламя перестает показываться над колпаком, усиливают нагрев. Когда горение паров нефти (нефтепродукта) прекратится и не наблюдается больше образования синего дыма над колпаком, период горения считается законченным. Период горения должен длиться 13–14 мин для нефтей и нефтепродуктов с коксуемостью до 1%, а с коксуемостью выше 1% 17 ± 4 мин.

По окончании горения, т. е. когда уже не видно синего дыма, увеличивают пламя горелки (при этом внутренний восстановительный конус пламени горелки не должен касаться дна тигля) и накаливают дно и нижнюю часть тигля до красного каления. После прокаливания тигля в течение 7 мин горелку удаляют и через 3 мин снимают колпак и крышку наружного тигля, а затем через 15 мин переносят фарфоровый тигель в эксикатор, охлаждают 30–40 мин и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

При определении коксового остатка нефтепродуктов с коксуемостью менее 0,05% (например, дизельных топлив) берут 10%-й остаток после перегонки, который получают следующим образом. Перегонку нефтепродукта проводят по ГОСТ 2177-82. Берут 100 мл дизельного топлива и отгоняют в мерный цилиндр 89 мл дистиллята, после чего нагрев прекращают. Дают стечь 1 мл дистиллята до уровня 90 мл, что составляет 90% отгона. Дистиллят, отгоняющийся выше уровня 90 мл, собирают в коническую колбу, туда же сливают без потерь остаток из перегонной колбы. При каждом определении проводят перегонку не менее двух раз по 100 мл нефтепродукта, собирая остатки в одну и ту же колбу. Собранный в колбе 10%-й остаток тщательно перемешивают и для анализа берут $10 \pm 0,01$ г смеси.

Коксуемость нефти (нефтепродукта) K , %, вычисляют по формуле

$$K = (m/m_i) \cdot 100,$$

где m – масса коксового остатка, г;

m_i – масса навески нефти или нефтепродукта (при анализе дизельных топлив – масса 10 %-го остатка), г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, округленных до 0,01.

Сходимость между параллельными определениями должна соответствовать следующим данным (%):

Коксуемость	Сходимость	Коксуемость	Сходимость
До 0,05	0,015	5,0—10,0	1,0
0,05—2,0	0,2	10,0—20,0	2,0
2,0—5,0	0,5	20,0—30,0	3,0

Вопросы:

1. Коксуемость и нефтяной кокс.
2. Виды процессов коксования.
3. Оценка выхода кокса из нефтяных остатков.
4. Определение коксуемости по Конрадсону.

2.8. ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ

Под фракционным составом нефти подразумевают процентное содержание в ней фракций, выкипающих в определенных температурных интервалах.

Фракционный состав нефти и нефтепродукта определяют путем перегонки и ректификации.

Перегонка (дистилляция) – это физический метод разделения, основанный на испарении жидкости и конденсации паров, обогащенных легколетучим компонентом. Термин «дистилляция» означает «разделение по каплям» или «стекаание по каплям». История перегонки насчитывает около 3500 лет. В древности с помощью перегонки получали розовое и другие эфирные масла, дистиллированную (пресную) воду из морской, использовали перегонку для приготовления микстур и напитков. Современная нефтепереработка берет свое начало также с перегонного куба, целевым назначением которого было получение осветительного керосина. Кубовая батарея и трубчатая установка для перегонки нефти были изобретены в России во второй половине XIX века. В этих разработках выдающаяся роль принадлежит инженеру В.С. Шухову.

Перегонку можно проводить периодически и непрерывно. При периодической перегонке содержимое перегонного аппарата частично или полностью отгоняется. В этом процессе происходит непрерывное изменение состава паровой и жидкой фаз, а также температуры отбора паров. При непрерывной перегонке продукт непрерывно вводят в перегонный аппарат. Обычно разделение паровой и жидкой фаз происходит однократно, поэтому такой процесс называется однократной перегонкой или однократным испарением. Образующаяся паровая фаза остается в равновесии в сме-

си с жидкой до установления конечной (заданной) температуры. Фазы разделяются после установления этой температуры.

Перегонкой можно разделить до определенной степени смесь компонентов, температуры кипения которых отличаются более чем на 50 °С.

Ректификация – физический метод разделения, основанный на многократном противоточном контакте жидкой и паровой фаз. При этом паровая фаза обогащается низкокипящим компонентом, а жидкая – высококипящим. Ректификация, как и перегонка, может осуществляться периодически и непрерывно.

Ректификацией можно разделять смесь компонентов, различающихся по температуре кипения всего на 0,5 °С.

В отличие от жидкостей, представляющих собой индивидуальное вещество (вода, бензол, спирт), нефть не имеет определенной температуры кипения и перегонка ее совершается при переменных, непрерывно повышающихся температурах. Для определения фракционного состава нефть разгоняют на стандартном перегонном аппарате (рис. 10), отбирают отдельные погоны (фракции), выкипающие в определенных температурных пределах, и измеряют их количество в объемных или весовых единицах.

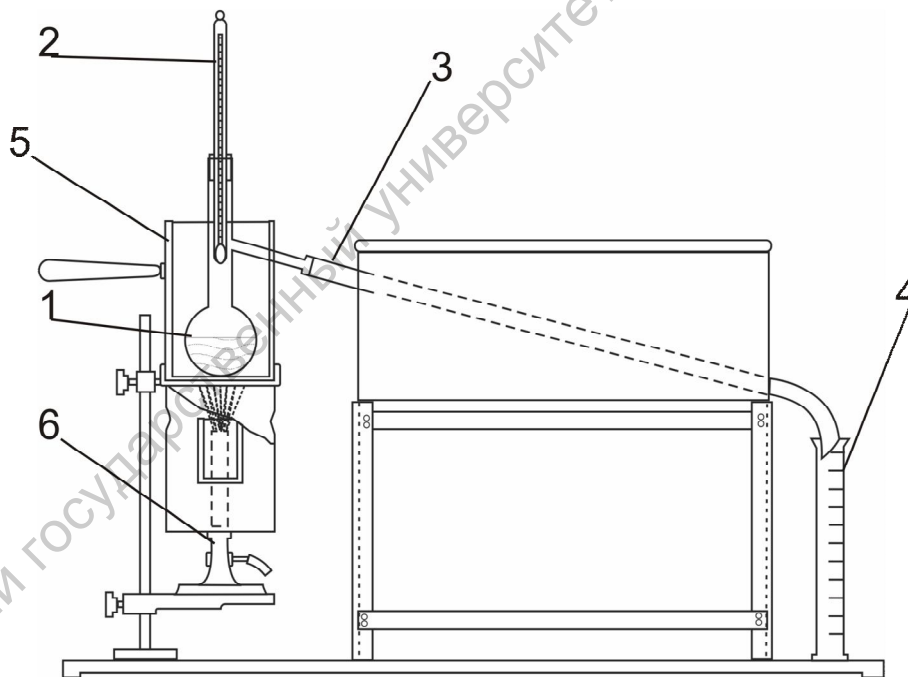


Рис. 10. Стандартный прибор для разгонки нефтепродуктов: 1 – колба, 2 – термометр, 3 – холодильник, 4 – приемник, 5 – кожух, 6 – горелка

Стандартный аппарат для перегонки нефти и нефтепродуктов (ГОСТ 2177-48) состоит из круглодонной стеклянной колбы 1, термометра 2, холодильника 3, градуированного приемника 4, железного кожуха 5, горелки 6. Все части прибора строго стандартных размеров. Холодильник

помещен в ванну, через которую проходит проточная вода; в случае разгонки легких нефтепродуктов в воду кладут кусочки льда.

На этом приборе можно разгонять нефть, но чаще он применяется для определения фракционного состава светлых нефтепродуктов (бензинов, керосинов, дизельного топлива). В колбу заливают 100 мл исследуемого продукта. Так как отгоняемые фракции отсчитывают также в миллилитрах, то это дает возможность выражать выход фракций непосредственно в объемных процентах.

При перегонке нефти и нефтепродуктов различают несколько температурных точек: температуру начала кипения (н.к.), т.е. ту температуру, при которой падает первая капля дистиллята; температуру конца кипения (к.к.), т.е. ту максимальную температуру, при которой прекращают перегонку, когда в перегонной колбе еще имеется остаток продукта; ряд температур, в пределах (интервалах) которых испаряются отдельно собираемые погоны (фракции).

Нагрев прибора регулируется таким образом, чтобы перегонка велась с определенной скоростью.

Остаток в колбе после перегонки охлаждают и замеряют мерным цилиндром; это и есть остаток перегонки. Разность между количеством продукта, взятого на перегонку, и полученными фракциями плюс остаток является потерями при перегонке.

Начало кипения, процентное содержание отдельных фракций и конец кипения характеризуют фракционный состав данного продукта.

Отдельные фракции нефти различаются между собой температурами выкипания, вспышки, плотностью, вязкостью и пр. и в химическом отношении представляют собой также смеси углеводородов, тем более близких по своим физическим свойствам, чем меньше температурный интервал, в котором собрана фракция, или, как говорят, чем уже фракция.

Согласно техническим условиям светлые нефтепродукты, получаемые прямой перегонкой нефти (бензины, топливо Т-1, керосины, дизельное топливо), должны иметь строго определенный фракционный состав не только по конечным точкам выкипания, но и по содержанию в них отдельных фракций.

Остаток нефти после отгона от нее светлых дистиллятов (до 350°C) называется мазутом. Мазут можно разогнать на масляные дистилляты (соляровый, веретенный, машинный, цилиндрический), которые обычно отбираются не по температурам кипения, а по величине вязкости. Вследствие того, что высокомолекулярные углеводороды, входящие в состав соляровых и вышекипящих фракций, при нагревании под атмосферным давлением при температуре выше 350°C подвергаются разложению, разгонку мазута на масляные фракции проводят под вакуумом.

Нефтяной остаток после отбора масел называется гудроном или полугудроном в зависимости от его вязкости.

Вопросы:

1. Фракционный состав нефти и нефтепродукта. Перегонка и ректификация.
2. Физико-химические основы ректификации.
3. Виды ректификации.
4. Определение фракционного состава нефти на стандартном перегонном аппарате.

ПРАВИЛА РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

Выполнению практических занятий по химии нефти предшествует самостоятельная подготовка студентов. Каждый студент должен внимательно ознакомиться с содержанием очередного практического занятия, используя учебники, настоящее руководство и лекции.

Выполняя опыты, работающий должен соблюдать основные правила работы и техники безопасности, знать меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев.

1. Во время работы в химической лаборатории следует соблюдать тишину, избегать резких движений и быстрого передвижения по лаборатории, чтобы не разлить реактивы и не толкнуть товарищей.

2. Работающий в лаборатории обязан содержать свое рабочее место в образцовом порядке. На рабочем месте должны быть только те приборы и посуда, которые требуются в данный момент для работы. Все предметы, надобность в которых миновала, должны быть приведены в порядок (вымыты, вычищены) и сданы лаборанту или поставлены на стол.

3. При употреблении реактивов общего пользования работающий в лаборатории должен сохранять на полках и столах порядок в расположении склянок с растворами и веществами, ставить их так, чтобы надпись на склянке была хорошо видна всем работающим. Склянки после пользования следует закрывать пробками. Запрещается переносить на свой рабочий стол общие склянки.

4. Щелочи, кислоты и другие ядовитые вещества необходимо отмеривать мерными цилиндрами или набирать в пипетку при помощи мерной груши. Категорически запрещается засасывать жидкость в пипетку ртом, так как при этом возможны химические ожоги полости рта или отравления. При отмеривании склянки с реактивами следует держать не на уровне глаз, а несколько ниже.

5. Нагревание жидкостей в пробирках и колбах следует производить осторожно, направив открытый конец в сторону от работающего и соседей. Нагревать жидкость на асбестовой сетке или песчаной бане можно только в круглодонных колбах, так как при нагревании плоскодонной колбы может возникнуть трещина вокруг дна.

6. Особую осторожность нужно соблюдать при работе с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями (эфиром, нефтью, бензином, бензолом, спиртом и др.). При перегонке горючих жидкостей необходимо большое внимание обращать на правильность сборки аппаратуры, по возможности пользоваться перегонными колбами из термостойкого стекла или железными бачками, предварительно осматривая их на предмет обнаружения дефектов. При перегонке или опытах нельзя брать горючих жидкостей больше, чем это необходимо для данной работы. Следует обращать внимание на правильность заполнения перегонных колб (не более 2/3 объ-

ема шара колбы) и для обеспечения равномерного кипения вносить в жидкость «кипелки» (пемза, капилляры, и др.).

7. Студенты приступают к выполнению работы только с разрешения преподавателя или лаборанта после осмотра ими установки.

8. Нельзя допускать перегрева жидкостей при перегонке. Холодильник должен обеспечивать полную конденсацию паров перегоняемой жидкости. Для жидкостей, кипящих до 150°C , нужно использовать эффективный водяной холодильник. Приемники при перегонке закрывать ватой.

9. По окончании перегонки в первую очередь выключите нагревательный прибор (плитку, колбонагреватель, горелки).

10. Необходимо помнить, что воспламениться могут не только горючие вещества, но и их пары. Поэтому при проведении опытов с летучими веществами, обладающими низкой температурой кипения (эфир, петролейный эфир), категорически запрещается зажигать в лаборатории спички, горелки, включать электрические приборы с открытой спиралью или искрящими контактами.

11. При воспламенении горючих жидкостей или паров нужно, прежде всего, выключить нагревательный прибор и погасить пламя, используя песок, асбест или углекислотный огнетушитель. Для тушения нефти и нефтепродуктов нельзя пользоваться водой! В этих случаях категорически запрещается производить демонтаж установки.

12. Если на работающем загорелась одежда, нужно сбросить загоревшийся халат, набросить на пострадавшего войлочное или шерстяное одеяло, пальто, пиджак, не давая ему бегать по комнате.

13. При легких ожогах смазывают обожженное место глицерином или прикладывают к нему вату, смоченную спиртом и 5%-м раствором таннина в 40%-м спирте.

14. При попадании кислот и щелочей на кожу или одежду необходимо обмыть пораженное место сначала большим количеством воды, а затем 3%-м раствором двууглекислого натрия (при попадании кислоты) или 1%-й уксусной кислотой (при попадании щелочи) и смазать мазью от ожогов или вазелином. При попадании (кислот или щелочей) в глаза их следует промыть большим количеством воды, а затем разбавленным раствором борной кислоты, если попала щелочь, или разбавленным раствором соды, если попала кислота, снова промыть водой и направить пострадавшего в амбулаторию.

15. При порезах стеклом необходимо убедиться в отсутствии в ранке осколков стекла, а затем смазать края спиртовым раствором йода. После этого в случае необходимости накладывается повязка.

16. Староста группы должен в день занятий назначать из числа студентов двух дежурных, в обязанности которых входит обеспечение лаборатории льдом, поддержание порядка на общих столах, наблюдение за выполнением общих правил работы в лаборатории, приемка столов от студентов, закончивших работу.

Список рекомендуемой литературы

1. Рыбак Б.М. Синтез нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962.
2. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. М.: Химия, 1965.
3. Эрих В.Н. Химия нефти и газа. Л.: Химия, 1969.
4. Плате А.Ф. Краткое руководство к практикуму по химии нефти. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1960.
5. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: Учеб. пособие для вузов / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыкова, Н.Л. Солодова. Л.: Химия, 1990.
6. Липанова М.Д., Масленникова Н.П., Власова Л.В. Краткое руководство к лабораторным работам по химии нефти. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1970.
7. Пичугин А.П. Переработка нефти. М.: Гостоптехиздат, 1960.

Учебное издание

*Иванова Юлия Вячеславовна,
Кузьмина Раиса Ивановна,
Кожмякин Илья Владимирович*

ХИМИЯ НЕФТИ

Учебно-методическое пособие
для студентов химического факультета, обучающихся
по специальности 250400 – «Химическая технология
природных энергоносителей и углеродных материалов»

Часть I

Редактор Е.А. Митенева
Технический редактор Л.В. Агальцова
Корректор Г.А. Рогова
Оригинал-макет подготовил А.Ю. Печкарев

Подписано в печать 30.10.06. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,25(3,5). Уч.-изд. л. 2,8. Тираж 125. Заказ 190.

Издательство Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.
Типография Издательства Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.