

ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА



Алматы 2015

ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА

Алматы
«Қазақ университеті»
2015

УДК 544.2(075.8)

ББК 35.514я73

П 69

*Рекомендовано к изданию Ученым советом
факультета химии и химической технологии
и РИСО КазНУ им. аль-Фараби
(протокол №3 от 04.03. 2015 г.)*

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор **А.Т. Масенова**
доктор химических наук, профессор **С.М. Тажибаева**
доктор химических наук, доцент **Б.С. Селенова**

Авторы:

Ж.К. Каирбеков, Е.А. Аубакиров,
Ж.Х. Ташмухамбетова, Ж.К. Мылтыкбаева,
Н.Т. Смагулова

П 69 **Практикум** по химии нефти и газа / Ж.К. Каирбеков,
Е.А. Аубакиров, Ж.Х. Ташмухамбетова и др. – Алматы:
Қазақ университеті, 2015. – 123 с.
ISBN 978-601-04-1347-4

Предназначен для студентов специальности «5В072100 – Химическая технология органических веществ», обучающихся по дисциплине «Химия и физика нефти и газа». Пособие содержит вопросы теории и практики технологии подготовки нефти, нефтяных фракций, природного и нефтяного попутного газов к производству и потреблению, такие как: определение содержания серы, зольности, содержания воды, плотности, вязкости, показателя преломления, температуры застывания нефти и нефтепродуктов; определение плотности газа по воздуху и влажности газа. Вниманию студентов представлены тестовые задания, задачи и вопросы для самоконтроля знаний.

УДК 544.2(075.8)
ББК 35.514я73

ISBN 978-601-04-1347-4

© Коллектив авторов, 2015
© КазНУ им. аль-Фараби, 2015

ПРЕДИСЛОВИЕ

На сегодня в соответствии с установленными стандартами принято подразделять нефти на сырую и товарную.

К сырой нефти относится жидкая природная ископаемая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битума и кокса.

К товарной относится нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов.

Как правило, нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, основу которой составляют углеводороды различного строения. Состав и строение нефти различных месторождений нередко сильно отличаются друг от друга. В этой связи возникает необходимость классификации нефти и продуктов на ее основе для транспортных, эксплуатационных, технологических и потребительских целей.

Нефть и нефтепродукты принято классифицировать в соответствии с такими химическими и физико-химическими характеристиками как:

- плотность;
- вязкость;
- температуры застывания;
- показатель преломления;
- содержание серы;
- зольность;
- содержание воды и др.

Природные газы подразделяют на: сопровождающие нефть (попутные нефтяные газы) и добываемые из газовых и газоконденсатных месторождений (природный газ).

Изменения состава попутных газов в процессе эксплуатации нефтяного месторождения обусловлено физическими свойствами газообразных углеводородов.

При высоком давлении газа в месторождении он преимущественно содержит метан, по мере снижения давления содержание гомологов метана в газе нарастает и в конце эксплуатации нефтеносного горизонта из нефти выделяется газ, содержащий заметные количества жидких углеводородов, – газовый бензин. В зависимости от содержания газового бензина различают сухие и жирные природные газы.

Природные и попутные нефтяные газы также как и нефти имеют неоднородный углеводородный состав и содержат определенное количество примесных газов, механических частиц и влаги, что обуславливает необходимость их классификации путем определения основных химических и физико-химических характеристик с целью переработки, эксплуатации и дальнейшего потребления. К таким свойствам газов следует отнести:

- влажность;
- плотность по воздуху и др.

Настоящее пособие содержит вопросы теории и практики технологии подготовки нефти, нефтяных фракций, природного и попутного нефтяного газов к производству и потреблению, такие как определение содержания серы, зольности, содержания воды, плотности, вязкости, показателя преломления, температуры застывания нефти и нефтепродуктов, а также определение плотности газа по воздуху и влажности газа.

Пособие представляет интерес не только для студентов, но и для более широкого круга пользователей, специализирующихся в области химии и физики нефти и газа. Оно содержит тщательную теоретическую проработку проблемных вопросов, опирается на богатый формульный, графический и табличный материалы, последние разработки в области исследований свойств нефти и газа и продуктов на их основе.

Вниманию обучающихся предоставлены тестовые задания и задачи, решение которых призвано способствовать более глубокому освоению материала и выработке практических умений и навыков.

От авторов

СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ ПО КЛАССИФИКАЦИИ НЕФТИ И ГАЗА

Технологическая классификация нефти. Нефть подразделяется на три класса по содержанию серы:

- (малосернистая (I),
- сернистая (II),
- высокосернистая (III),

три типа по выходу фракций, выкипающих до 350 °С:

- Т1 – больше 45,0 %,
- Т2 – 30,0-44,9 %;
- Т3 – меньше 30,0 %,

четыре группы по содержанию базовых масел:

- М1 – больше 25 %,
- М2 – 15-25 %,
- М3 – 15-25 %,
- М4 – меньше 15 %,

три подгруппы по индексу вязкости:

- И1 – 85 ИВ,
- И2 – 40-85 ИВ,
- И3 – меньше 40 ИВ,

три вида по содержанию парафина:

П1 – малопарафинистое, содержание парафина меньше 1,5 %,

П2 – парафинистое, содержание парафина 1,51- 6,0 %,

П3 – высокопарафинистое, содержание парафина больше 6,0 %.

Нефть характеризуется шифром, составляемым последовательно из обозначений класса, типа, группы, подгруппы и вида, которым соответствует данная нефть.

Пример: Если нефть малосернистая (содержание серы менее 0,6 %), выход светлых фракций менее 30 %, содержание базовых масел менее 15 %, индекс вязкости базовых масел более 55, парафинистая (содержание парафина 1,51-6,0 %), то можно классифицировать, как **IT3M4II2П2**.

Классификация нефти по стандарту ГОСТ Р 51858-2002.

Нефть по физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов нефти подразделяют на **классы, типы, группы и виды**.

В зависимости от массовой доли серы нефти подразделяют на **классы 1-4** (1- малосернистая, до 0,60 %, 2-сернистая, 0,61-1,80 %, 3 – высокосернистая, 1,81-3,50 %, 4 – особо высокосернистая, свыше 3,50 %).

По плотности, а при поставке на экспорт – дополнительно по выходу фракций и массовой доле парафина нефти подразделяют на пять типов: 0 (особо легкая), 1 (легкая), 2 (средняя), 3 (тяжелая), 4 (битуминозная).

По степени подготовки нефти подразделяют на **группы 1-3** (массовая доля воды для 1-2 группы не более 0,5 %, 3 группы – 1,0 %), концентрация хлористых солей, не более, мг/дм³ (1-100, 2- 300, 3 – 900).

По массовой доле сероводорода и легких меркаптанов нефти подразделяют на виды 1-3: массовая доля сероводорода, не более, млн – 1, ppm – 1 – 20, 2 – 50, 3 – 100 ppm. Массовая доля метил и этилмеркаптанов в сумме, не более: 1 – 40, 2 – 60 и 3 – 100 ppm.

Пример: Если для нефти: массовая доля серы – 1,15 % (класс 2), плотность при 15 0С - 860,0 кг/м³ (тип 2), концентрация хлористых солей – 120 мг/дм³, массовая доля воды – 0,40% (группа 2), при отсутствии сероводорода (вид 1) – обозначают «2.2.2.1 ГОСТ 51858-2002».

Классификация природных и попутных нефтяных газов

Все углеводородные газы можно разделить по их происхождению на две большие группы:

- первичные;
- вторичные.

Первичные углеводороды по условиям залегания и составу разделены на:

- природные;
- попутные.

Природные газы делятся на три группы:

- газы, добываемые из чисто газовых месторождений;
- газы, добываемые из газоконденсатных месторождений;
- газы, добываемые вместе с нефтью из нефтяных месторождений.

Вторичные углеводородные газы – это легкие углеводороды, образовавшиеся при переработке нефти за счет термokatалитических превращений природных углеводородов нефти.

Газовый фактор – количество попутных нефтяных газов, всегда сопровождающих нефтяные залежи и выделяющиеся при ее добыче, (м^3 газа на 1 т нефти).

Изменения состава природного газа в процессе эксплуатации нефтяного месторождения связано с физическими свойствами газообразных углеводородов.

Метан находится в нефти только в газообразном состоянии, его гомологи в виде растворов, из которых потом они выделяются в определенной последовательности в зависимости от различия в их свойствах. Когда давление газа в месторождении высоко, газ практически состоит из метана, но по мере снижения давления содержание гомологов метана в газе нарастает, поэтому в конце эксплуатации нефтеносного горизонта из нефти выделяется газ, содержащий заметные количества жидких углеводородов, – газовый бензин.

В зависимости от содержания газового бензина различают сухие и жирные природные газы.

В сухих газах содержание газового бензина не превышает 100 г/м^3 , в жирных газах содержание газового бензина более 100 г/м^3 .

Лабораторная работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В НЕФТЕПРОДУКТАХ

Содержание серы в нефтях и нефтепродуктах и направления ее промышленного использования. Выделение и использование серосодержащих компонентов из нефти и нефтепродуктов является одной из важнейших задач комплексной переработки нефти. Информация о содержании серы в нефти и нефтепродуктах имеет большое практическое и технологическое значение.

Содержание серы в нефти изменяется от 1-2% до 5-7%, а иногда даже до 14%. Зачастую в нефти в малых количествах присутствуют свободная сера и сероводород. Основная часть серы представлена в виде сераорганических соединений: меркаптанов (RSH), сульфидов (RSR'), дисульфидов ($RSSR'$), циклических сульфидов гомологов тиофана и тиофена ($C_nH_{2n}S$).

Меркаптаны или тиоспирты сосредоточены в основном в легких фракциях нефти, выкипающих до 300 °С. Это легколетучие жидкости с чрезвычайно отвратительным запахом.

Алифатические сульфиды (тиоэфиры) RSR' и дисульфиды (персульфиды) $RSSR'$ с количеством атомов C_1-C_7 представляют собой тяжелые жидкости с неприятным запахом, легко растворяющиеся в нефтепродуктах, и очень мало в воде. Сульфиды или тиоэфиры – нейтральные вещества, нерастворяющиеся в воде, но растворяющиеся в нефтепродуктах. В светлых фракциях нефти на долю алифатических сульфидов приходится от 50 до 80 % от всех сернистых соединений. Они термически неустойчивы и начинают разлагаться уже при 130 – 160 °С с образованием сероводорода и меркаптанов. Не взаимодействуют со щелочами, хорошо растворяются в серной кислоте, образуют устойчивые комплексные соединения с $HgCl_2$, HF , BF_3 и др.

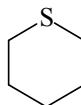
Моноциклические сульфиды представлены в нефтях насыщенными пяти- и шестичленными гетероциклами:



тиофан
(тетраметиленсуль-
фид,
пентилсульфид)



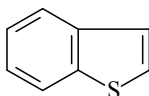
тиофен
(циклопента-
диенсульфид)



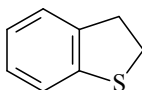
пентаметиленсуль-
фид
(циклогексилсуль-
фид)

Среди всех сернистых соединений нефти эти вещества наиболее термически устойчивы, их выделено до 20 видов. Тиофен и его гомологи представляют собой жидкости с характерным запахом, близкие по химическим свойствам к ароматическим углеводородам. Тиофен не растворяется в воде.

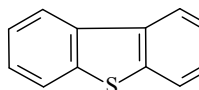
Полициклические сернистые соединения встречаются в керосино-газойлевых и масляных фракциях. Выделить их из нефти очень сложно. Наиболее вероятно, что полициклические сернистые соединения могут быть представлены следующими структурами:



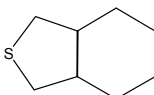
бензтиофен



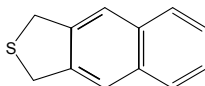
бензтиофан



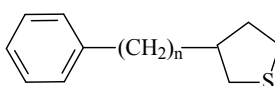
дибензтиофен



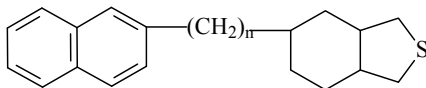
тионафтен



нафтотиофан



фенилполиметилентио-
фан



β - нафтилполиметилентионафтен

Соединения серы в нефтях, как правило, являются вредными примесями. Они токсичны, имеют неприятный запах, способствуют отложению смол и в соединениях с водой вызывают интенсивную коррозию металла. В этом отношении особо опасны сероводород и меркаптаны. Они обладают высокой коррозионной способностью, разрушают цветные металлы и железо, поэтому их присутствие в товарной нефти не допустимо.

Перспективность методов очистки нефтяных фракций от сернистых соединений в большей степени определяется возможностью их использования в промышленном масштабе.

В мире ежегодно вместе с нефтепродуктами сжигаются млн. тонн серы и в качестве продуктов сгорания образуются млн. тонн диоксида серы (компонент серной кислоты), что приводит к выпадению «кислотных дождей» и влияет на здоровье людей.

Сернистые соединения, присутствующие в нефтепродуктах, резко ухудшают эксплуатационные качества топлив и масел, вызывают коррозию оборудования и аппаратуры, снижают активность антидетонаторов и антиокислительную стабильность топлива, повышают склонность к смолообразованию крекинг-бензинов.

Сера является одним из компонентов, неблагоприятно влияющих на качество получаемых продуктов переработки нефти. Как известно содержание в них сернистых соединений повышает токсичность выхлопных газов за счет увеличения концентрации оксидов серы и твердых частиц, а также за счет снижения эффективности и надежности работы каталитического нейтрализатора. В этой связи нефть и автомобильные топлива подразделяются на классы по содержанию серы. Содержание серы также нормируется в судовом топливе, топливе для реактивных двигателей, авиационном бензине, топочном мазуте и других нефтепродуктах.

Органические соединения серы можно извлечь из нефтепродуктов в виде концентратов, а также нефтяных сульфоксидов и сульфонов и использовать в различных отраслях народного хозяйства. Нефтяные концентраты могут служить основой для получения солей алкан- и хлорсульфоновых кислот, обладающих

высокой поверхностной активностью и пенообразующей способностью, для приготовления многофункциональных присадок, улучшающих антиокислительные, антикоррозионные и другие свойства смазочных масел. Сульфоксиды можно применять в качестве высокоэффективных экстрагентов солей металлов, фенолов, органических и неорганических кислот, флотореагентов для извлечения полиметаллических руд, пластификаторов для полимерных материалов. Сульфоны используют в качестве препаратов для лечения грибковых заболеваний у животных, а также высокоэффективных репеллентов.

Поиск путей использования сульфидов, сульфоксидов и сульфонов нефтяного происхождения направлен на решение следующих задач:

- утилизация этих соединений и их функциональных производных как биологически активных веществ;
- использование полезных химических, физических и физико-химических свойств этих соединений.

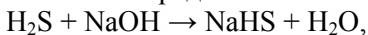
Способы осуществления сероочистки нефти и нефтепродуктов в промышленном производстве

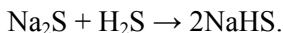
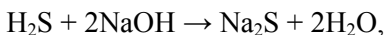
Очистка нефтепродуктов от серы связана с постоянным повышением требований к качеству моторных и печных топлив и с решением вопросов охраны окружающей среды. Так как дистилляты, получаемые в процессах переработки нефти, отличаются между собой количеством и составом сернистых соединений, методы и условия их очистки различаются.

В легких фракциях нефти (бензиновая и лигроиновая) содержатся преимущественно низкомолекулярные сернистые соединения, часть из которых представлена сероводородом и легкими меркаптанами.

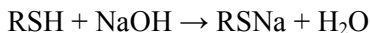
Сероводород и меркаптаны, а также часть остальных сернистых соединений можно удалить *щелочной очисткой*.

При щелочной очистке сероводород реагирует с образованием кислых и средних солей согласно реакциям:





Меркаптаны переходят в меркаптиды:



Недостатками метода щелочной очистки являются:

- безвозвратная потеря дорогостоящего реагента;
- образование трудноутилизируемых сернисто-щелочных стоков.

В более тяжелых фракциях (керосиновые фракции, вакуумный газойль) содержатся в основном циклические и полициклические высокомолекулярные сернистые соединения, для удаления которых требуется глубокая и сложная очистка.

Методы очистки нефти и нефтяных дистиллятов от серосодержащих соединений можно подразделить на две основные группы:

- методы, связанные с разрушением сераорганических соединений и удалением их из топлив;
- методы селективного извлечения органических соединений серы с одновременной очисткой нефтяных фракций.

К первой группе относят:

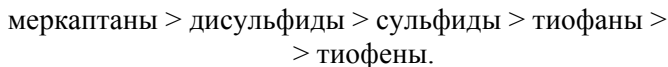
- 1) адсорбционно-каталитическое обессеривание нефтяных фракций в присутствии адсорбентов и катализаторов;
- 2) обессеривание нефти и нефтепродуктов с помощью микроорганизмов.

Ко второй группе относят:

- 1) методы экстракции;
- 2) методы окислительного десульфирования.

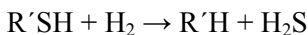
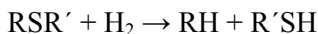
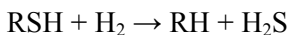
Одним из эффективных способов снижения содержания серы в нефтепродуктах является *метод каталитической гидроочистки (гидросероочистка)*, который заключается в селективном гидрогенолизе C-S-связи и образовании сероводорода и

углеводородов. Метод позволяет снизить содержание серы на 85-97%. Гидрогенолиз является характерной реакцией для всех групп органических соединений серы. Скорость гидрирования органических соединений серы увеличивается в ряду:



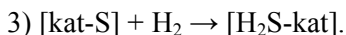
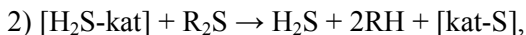
Это соответствует их стабильности. При изменении условий гидрогенолиза: увеличении давления водорода, повышении активности катализатора, изменении температуры, гидрирование протекает эффективно с образованием соответствующих углеводородов и сероводорода.

Катализаторами гидроочистки являются оксиды или сульфиды кобальта, молибдена, вольфрама, никеля, железа или их смеси на оксиде алюминия (алюмоникель-, алюмокобальт-, алюмовольфрам- молибденовый катализаторы и др.). Процесс гидрообессеривания нефтяных фракций сопровождается реакциями гидрокрекинга, дегидрирования нафтеновых и дегидроциклизации парафиновых углеводородов. Основной реакцией процесса гидроочистки является деструктивное гидрирование сераорганических соединений с разрывом C-S связи и присоединение водорода с образованием соответствующих углеводородов и сероводорода:



Процесс гидроочистки легких и средних дистиллятов весьма эффективен и широко используется в промышленности; основные трудности возникают при гидроочистке тяжелых фрак-

ций и остатков нефти. Механизм гидрирования серосодержащих органических соединений с сульфидированным катализатором (kat) ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CoO-MoO}_3$) может быть представлен в виде схемы:



Избирательное удаление серы без деструкции остальных компонентов нефти осуществляют методом *биодесульфуризации*. Метод основан на микробной десульфуризации нефти, включающей аэробные и анаэробные трансформации органических серосодержащих соединений, ведущие к образованию легкоудаляемых водорастворимых продуктов.

Эффективным физико-химическим методом сероочистки является *экстракция нефтепродуктов минеральными и органическими кислотами*. Метод представляет интерес для получения в качестве товарного продукта сернистого концентрата, а в качестве побочного продукта – очищенных нефтепродуктов.

Наиболее известный метод сероочистки нефтепродуктов – это *сернокислотная очистка*. Метод заключается в том, что продукт смешивают с небольшим количеством концентрированной серной кислоты (90-93%) при комнатной температуре. Основными процессами являются: сульфирование и окисление меркаптанов в дисульфиды, сульфидов в сульфоксиды, тиофанов и тиофенов в сульфоксиды. Это экзотермический процесс, на который существенное влияние оказывают температура, природа акцептора протона и растворителя. Алифатические и циклические сульфиды образуют кислые сульфаты сульфониевых солей. Наряду с перечисленными реакциями, происходят нежелательные процессы окисления, осмоления, сульфирования и растворения сернистых соединений в кислоте, в результате – часть их разрушается, а другая безнадежно теряется в виде высокополимерных продуктов, поэтому использование концентрированной

кислоты нежелательно. На практике применяется 50-80%-ная серная кислота. Недостатками метода является деструкция и потеря сульфидов, а также большой расход серной кислоты. Для получения 1 кг концентрата сульфидов требуется около 13-16 кг концентрированной серной кислоты. Более эффективным экстрагентом является хлорная кислота, однако она взрывоопасна и имеет высокую стоимость.

В качестве экстрагентов применяют также фенол, фурфурол, диэтиленгликоль, жидкий сернистый ангидрид, сульфолан, фтористый водород. Степень экстракции сернистых соединений зависит от их природы.

Широко применяют сорбционные методы выделения сернистых соединений из нефтепродуктов, такие, как *метод адсорбционной хроматографии*. В качестве адсорбентов используют силикагели, окись алюминия, глинистые минералы. Адсорбционная активность серосодержащих органических соединений увеличивается в ряду:

тиофены > алифатические меркаптаны > алифатические дисульфиды > ароматические и циклические тиолы > ароматические дисульфиды > алифатические и циклические сульфиды.

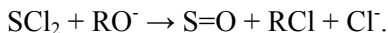
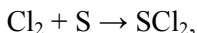
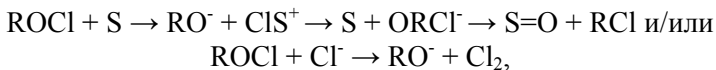
Для очистки нефтепродуктов применяют *методы окисления*, которые основаны на модификации функциональных групп, что связано с легкостью отделения углеводородов от кислородсодержащих продуктов окисления соединений серы. Перспективность метода заключается в возможности получения сульфоксидов и сульфонов. Для их получения применяют два способа:

1) экстракция избирательными растворителями исходной нефтяной фракции с выделением концентрата сульфидов и их окисление до сульфоксидов или сульфонов;

2) окисление сульфидов непосредственно в нефтяной фракции и извлечение сульфоксидов методом жидкостной экстракции.

Для окисления нефтяных сульфидов применяют такие окислители, как серная кислота, азотная кислота, персульфат калия, окислы азота, гипохлориты, надкислоты, гидропероксиды, пероксид водорода, озон и молекулярный кислород. К примеру,

при окислении сульфидов третбутил-, изобутил- и изопропил-гипохлоритом реакция идет через образование галосульфониновых солей:



Многие из перечисленных окислителей не могут быть использованы в промышленности из-за низкой селективности, малых выходов целевых продуктов, побочных явлений, а также по причине недоступности и дороговизны окислителя.

Для промышленной реализации наиболее разработанным является сернокислотный способ получения сульфоксидов. Окисление проводят 30%-ным водным раствором пероксида водорода в присутствии каталитических количеств серной кислоты. Способ не нашел реализации в связи с образованием большого количества смол и кислых стоков.

Классификация нефти и нефтепродуктов по содержанию серы. Цель классификации - предопределить ассортимент и качество нефтепродуктов, которые могут получаться при выборе оптимального варианта переработки тех или иных нефтей.

Согласно ГОСТ Р 51858–2002 (Россия) нефти по содержанию общей серы подразделяют на четыре класса (I–IV):

I – малосернистые (до 0,6 %);

II – сернистые (0,61–1,8 %);

III – высокосернистые (1,81–3,5 %);

IV – особо высокосернистые (свыше 3,5 %).

Технологическая классификация по содержанию серы разделяет все нефти на четыре вида:

0 – малосернистые нефти (с содержанием серы < 0,5 %);

I – нефти средней сернистости (0,5 < S < 1%);

II – сернистые нефти (1 < S < 3 %);

III – высокосернистые нефти ($S > 3 \%$).

Малосернистая нефть содержит не более 0,5 % серы при ограничении ее количества в бензиновой и реактивно-топливной фракции – 0,1 %, а в дизельной – 0,2 %. Это нефть 1-го класса. Если доля серы превышает указанные ограничения хотя бы в одном виде дистиллятного топлива, нефть не может считаться малосернистой.

Сернистая нефть содержит 0,5 – 2 % серы, при ограничении ее количества в бензине – не более 0,1 %, в реактивном топливе – 0,25 %, дизтопливе – 1 %. Если превышен хотя бы один показатель, нефть следует отнести к высокосернистой.

Высокосернистая нефть содержит более 2 % серы при ее концентрации в бензине – более 0,1 %, в реактивном топливе – более 0,25 %, в дизтопливе – более 1 %.

Нормы по содержанию серы в нефтепродуктах регламентированы стандартами Евро-1 (1992г.), Евро-2, Евро-3, Евро-4, Евро-5 и Евро-6 (до 2015 г.). Согласно принятым стандартам нормы содержания общей серы в бензиновых и дизельных топливах представлены в табл. 1-2.

Таблица 1

**Нормы содержания общей серы в бензиновых
и дизельных топливах (в мг/кг) в странах Евросоюза**

Норма	Евро-2 (2000-2001)	Евро-3 (2002-2005)	Евро-4 (2005-2011)
бензин	150	50	10
дизтопливо	350	50	10

Таблица 2

**Нормы содержания общей серы в бензиновых
и дизельных топливах (в мг/кг) в США**

Год	2000	2003	2004	2005	2006- 2007	2008- 2010
бензин	250(30)	<150(15)	120	90	30	<5(<5)
дизтопливо	450(500)	250(50)	150	30	15	<10(<5)

Максимальное содержание серы в бензинах и дизтопливах должно составлять от 5 до 10 мг/кг.

Требования к характеристике автобензина различных классов (1-5) по содержанию серы приведены в табл. 3.

Таблица 3

Требования к характеристике автобензина

массовая доля серы, мг/кг	класс 2	класс 3	класс 4	класс 5
бензин	500	150	50	10
дизтопливо	500	350	50	10

Техника безопасности работы в лаборатории. При выполнении лабораторной работы студент обязан:

- работать в халате, в случае необходимости использовать индивидуальные средства защиты;
- работать аккуратно, соблюдать чистоту;
- сливать отработанные растворы в специально предназначенные для этой цели сливы;
- бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;
- выполнить работу в описанной последовательности.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Цель работы: определение содержания серы в нефтепродукте методом его сжигания в кварцевой трубке.

Метод состоит из следующих основных этапов:

- 1) сжигание навески нефтепродукта при $T = 900 - 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ в токе воздуха в кварцевой трубке;
- 2) улавливание образующихся оксидов серы подкисленным раствором перекиси водорода;
- 3) объемное определение серы по количеству образовавшейся серной кислоты в поглотительном растворе.

Посуда и реактивы:

0,1 М раствор KMnO_4 ; 40%-ый раствор NaOH ; 0,02 н раствор H_2SO_4 ; 33% H_2O_2 ; 0,02 н раствор NaOH ; индикаторы: метиловый красный, 0,2%-й спиртовый раствор и метиловый синий, 0,1%-й спиртовый раствор в соотношении 1:1; сырье: бензин, керосин, газойль, дизтопливо с содержанием серы от 0 до 5%; медицинское масло или любое минеральное маловязкое масло; фарфоровая лодочка; 2 колбы для титрования на 200 – 250 мл.

Схема установки и методика выполнения работы

Установка для сжигания навески нефтепродукта состоит из следующих основных узлов (Рис. 1): промывных склянок 1–3 для очистки поступающего воздуха, кварцевой трубки 4 для сжигания навески нефтепродукта, лодочки для размещения навески 5, электропечи с регулируемым обогревом 6, соединительного кварцевого колена 7, абсорбера 8, соединенного с вакуум-насосом при помощи трубки 9.

Порядок выполнения работы:

1) Сборка системы для очистки воздуха. Первую промывную склянку заполняют приблизительно на половину объема 0,1 М раствором марганцовокислого калия, вторую – 40%-ым раствором едкого натра и третью – ватой и соединяют их последовательно между собой при помощи резиновых трубок.

2) Абсорбер заполняют 150 мл дистиллированной воды, 5 мл пероксида водорода и 7 мл 0,02 н раствора серной кислоты. Приемник закрывают резиновой пробкой, снабженной кварцевым коленом и отводной трубкой. Колено присоединяют при помощи шлифа к кварцевой трубке, которую устанавливают горизонтально в печи. Другой конец трубки закрывают резиновой пробкой и через боковой отросток присоединяют к очистительной системе, соединенной с компрессором для нагнетания воздуха.

3) Перед проведением анализа установку проверяют на герметичность. Для этого отводную трубку абсорбера присоеди-

няют к водоструйному насосу и пропускают через систему воздух, затем закрывают кран на отводной трубке очистительной системы. При этом не должно появляться пузырьков воздуха в приемнике и в очистительной системе. В случае, если система не герметична, места соединений установки смазывают мыльным водным раствором, по образованию мыльных пузырьков определяют место пропускания и устраняют его.

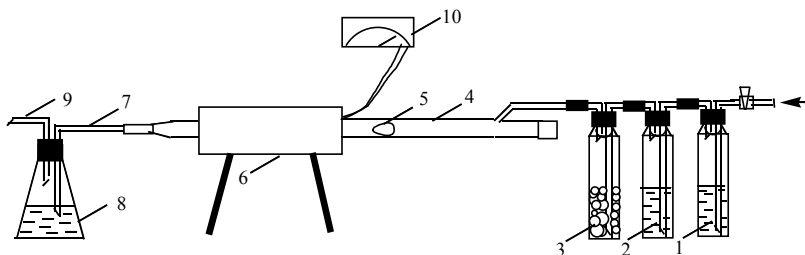


Рис. 1. Схема установки

1 – склянка с KMnO_4 ; 2 – склянка с 40 % NaOH ; 3 – склянка с ватой;
4 – кварцевая трубка; 5 – лодочка; 6 – электропечь; 7 – кварцевое колено;
8 – абсорбер; 9 – трубка к вакуумному насосу; 10 – термопара для определения серы методом сжигания

4) После того, как герметичность установлена, включают печь и постепенно нагревают ее до $T=900-950\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для регулирования и измерения температуры нагрева печи включают автотрансформатор и вставляют в печь чувствительную термопару так, чтобы контакт находился в середине печи, концы термопары присоединяют к измерительному прибору.

5) Анализируемый нефтепродукт взвешивают в фарфоровой лодочке на аналитических весах с погрешностью не более 0,0002 г, равномерно распределяя нефтепродукт на лодочке. Навески берут в соответствии с данными по массе, приведенными в табл. 4.

Таблица 4

Предполагаемое содержание серы в нефтепродукте, %	Масса навески, г
0 – 2	0,2 – 0,1
2 – 5	0,1 – 0,05

Если анализируемый нефтепродукт содержит более 5% серы, то его предварительно разбавляют медицинским или любым маловязким минеральным маслом с содержанием серы в нем не более 5 %.

Также при анализе высокосернистых продуктов (с содержанием серы более 5 %) вместо разбавления допускается взятие навесок на микровесах менее 0,03 г с погрешностью не более 0,00003 г.

6) Готовят шамот просеиванием и прокаливанием огнеупорной глины (каолин) при температуре 1200 – 1500 °С в муфельной печи, вследствие чего она теряет свою пластичность, химически связанную воду и приобретает некоторую степень спекания и инертные свойства. Затем готовым шамотом засыпают навеску нефтепродукта в лодочке и помещают в кварцевую трубку перед входом в печь. Реакционную трубку быстро закрывают пробкой и пропускают через установку воздух со скоростью 500 мл/мин, измеряя скорость подачи воздуха с помощью градуированного реометра.

Сжигание нефтепродукта проводят при $T=900-950\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30–40 мин, а для продуктов, содержащих 50 и более % ароматических соединений в течение 50–60 мин, постепенно передвигая трубку с лодочкой вдоль печи, не давая продукту воспламениться. После этого трубку с лодочкой помещают в центральную, наиболее раскаленную часть печи, где ее прокаливают еще в течение 15 мин.

7) По окончании сжигания трубку с лодочкой постепенно отодвигают в обратном направлении, дают остыть, отсоединяют абсорбер от трубки и промывают кварцевое колено 25 мл дистиллированной воды, сливая ее в приемник. Содержимое приемника титруют 0,02 н раствором NaOH в присутствии 8 капель

смеси индикаторов (метиловый красный, 0,2%-й спиртовый раствор и метиловый синий, 0,1%-й спиртовый раствор в соотношении 1:1) до перехода фиолетовой окраски раствора в ярко-зеленую.

8) Перед анализом проб нефтепродуктов аналогичным образом проводят контрольный опыт без навески нефтепродукта.

Методика оформления результатов опытов

1. Содержание серы (S) в процентах вычисляют по формуле:

$$S = \frac{0,00032 \cdot (V_1 - V_0)}{G_1} \cdot 100, \quad (1)$$

где 0,00032 – количество серы, соответствующее 1 мл 0,02 н. раствора едкого натра, г;

V_1 – объем 0,02 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование, мл;

V_0 – объем 0,02 н. раствора едкого натра, израсходованный на титрование контрольного опыта, мл;

G_1 – масса нефтепродукта, г;

2. При разбавлении нефтепродукта маслом содержание серы S_1 в процентах вычисляют по формуле:

$$S_1 = \frac{0,00032 \cdot (V_1 - V_0) \cdot G_2 \cdot 100}{G_3 \cdot G_4}, \quad (2)$$

где G_2 – масса медицинского масла или любого минерального маловязкого масла, взятая на разбавление, г;

G_3 – масса высокосернистого продукта, взятая на разбавление, г;

G_4 – масса смеси, взятая на анализ, г;

3. За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождения между которыми не должно превышать величин, указанных в табл. 5.

Таблица 5

Содержание серы, %	Допускаемые расхождения, % отн.
До 1,0	5
Свыше 1,0	3

Литература

1. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1986. – 243 с.
2. Ляпина Н.К. Химия и физикохимия сераорганических соединений нефтяных дистиллятов. – М.: Наука, 1984. – 120 с.
3. Харлампиди Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации // Соросовский образовательный журнал, 2000. – Т. 6. – № 7. – С. 45-51.
4. Мозговой И.В., Давидан Г.М., Олейник Л.Н. Химия и физика нефти и газа: курс лекций. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 199 с.
5. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учеб. пособие для вузов / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
6. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Техника, 2004. – 288 с.

Правила оформления отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе должен содержать следующие разделы:

- название работы;
- краткое введение в теорию и практику лабораторной работы;
- методика выполнения работы;
- схема установки и ее краткое описание;
- первичные результаты эксперимента в виде таблиц и графиков;
- обработка результатов с анализом погрешностей эксперимента, необходимые расчеты и обсуждение результатов;
- выводы;
- список использованной литературы.

Вопросы для самоконтроля

1. Раскройте значение сероочистки нефти и нефтепродуктов для промышленного производства и потребления.
2. Опишите основные реакции процесса гидроочистки нефтепродуктов.
3. Дайте характеристику серосодержащих компонентов нефти.
4. Опишите процессы сероочистки нефти и нефтяных дистиллятов.
5. Дайте технологическую классификацию нефти и нефтепродуктов по содержанию серы.

6. Опишите нормативные документы, характеризующие требования к содержанию серы в топливных дистиллятах.
7. Опишите влияние содержания сераорганических соединений на химические свойства и состав нефтяных фракций.
8. Перечислите основные способы удаления серы из нефти и нефтепродуктов.
9. Опишите условия проведения и катализаторы процесса гидроочистки топливных дистиллятов.
10. Охарактеризуйте негативные последствия влияния сераорганических соединений в промышленной технологии нефтепереработки.

Тестовые задания

1) Содержание серы в нефти измеряется в следующих пределах:

- A) до 0,01 %;
- B) от 0,001 до 0,005 %;
- C) от 0,005 до 1%;
- D) от 0,1 до 5%;
- E) от 1 до 7%.

2) Содержание серы в нефти измеряется в следующих пределах:

- A) до 0,01 %;
- B) от 0,001 до 0,005 %;
- C) от 0,005 до 1%;
- D) от 0,005 до 5%;
- E) от 5% до 14 %.

3) Сульфоксиды нефтяного происхождения применяют как:

- A) высокоэффективные экстрагенты;
- B) антигрибковые препараты;
- C) флокулянты;
- D) репелленты;
- E) пенообразователи.

4) Сульфоны нефтяного происхождения применяют как:

- A) высокоэффективные экстрагенты;
- B) антигрибковые препараты и репелленты;
- C) флокулянты;
- D) пенообразователи;
- E) растворители.

5) Нефтяные концентраты применяют для:

- A) получения высокоэффективных экстрагентов;
- B) приготовления антигрибковых препаратов;
- C) приготовления многофункциональных присадок;

- D) производства репеллентов;
- E) получения растворителей.

6) К методам сероочистки нефтяных дистиллятов относят:

- A) методы разрушения сераорганических соединений и их удаления;
- B) методы осаждения сераорганических соединений и фракционирования;
- C) методы адсорбции сераорганических соединений;
- D) методы экстракции и отделения сераорганических соединений;
- E) методы абсорбции и фракционирования

7) К методам сероочистки нефтяных дистиллятов относят:

- A) методы растворения и удаления;
- B) адсорбционно-каталитические методы;
- C) методы восстановления и отделения;
- D) методы экстракции и отделения;
- E) методы абсорбции и фракционирования.

8) К методам сероочистки нефтяных дистиллятов относят:

- A) обессеривание гидроочисткой;
- B) адсорбционно-окислительные методы обессеривания;
- C) методы восстановления и отделения сераорганики;
- D) экстракционное отделение сераорганики;
- E) методы абсорбции сераорганики и фракционирования.

9) В малосернистых нефтях сера содержится в количестве:

- A) до 0,1 %;
- B) от 0,001 до 0,005 %;
- C) от 0,005 до 1 %;
- D) до 0,6 %;
- E) от 5% до 14 %.

10) В высокосернистых нефтях сера содержится в количестве:

- A) до 9,6 %;
- B) от 1,8 % до 3,5 %;
- C) от 0,005 до 1 %;
- D) от 0,005 до 0,6 %;
- E) от 5% до 14 %.

Лабораторная работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Введение. Зольность нефти и нефтепродуктов обусловлена наличием в их составе твердых частиц минерального происхождения, которые остаются после сжигания. Она зависит от качества нефти (нефтепродукта) и условий ее переработки.

Нефти, обогащенные смолами и нафтеновыми кислотами, обладают наибольшей зольностью. Также зольность нефти может быть обусловлена присутствием различных металлов, способных при сжигании к золообразованию.

Наибольшей зольностью обладают остатки от перегонки высокосмолистых и высокосернистых нефтей. Анализ золы, образуемой путем сжигания этих нефтяных остатков, показал содержание в них большого количества ванадия и никеля, которые способны отравлять катализатор.

С повышением температуры кипения и смолистости нефтепродуктов их зольность существенно возрастает.

При подготовке нефти и нефтепродуктов к переработке и очистке степень удаления солей оказывает значительное влияние на величину зольности. Так, например, к повышению зольности может привести неполное удаление отбеливающих глин при контактной очистке масел.

Повышенная зольность отрицательно сказывается на эксплуатационных характеристиках двигателей автомашин, водного и воздушного видов транспорта. Она вызывает засорение сопловых отверстий форсунок, нагарообразование и ускоренный износ поршней и цилиндров.

В процессе деасфальтизации тяжелых нефтяных остатков золообразование значительно снижается, за счет освобождения их от металлов, которые осаждаются вместе со смолами и асфальтенами.

Методы определения зольности нефти и нефтепродуктов. Величину зольности определяют путем сжигания и после-

дующего прокаливания остатка навески испытуемой нефти (нефтепродукта) в тигле до постоянного веса. Сжигание производят с помощью фитиля из бумажного беззольного фильтра.

Определение зольности нефти и нефтепродуктов осуществляют сухим или мокрым способами.

Озоление сухим (прямым) способом является наиболее простым. Метод выполняют в соответствии с ГОСТ 1461-75 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности» Стандарт устанавливает метод определения зольности нефти и нефтепродуктов (кроме кокса, битумов, отработанных масел, присадок и смазок, содержащих графит, дисульфид молибдена, металлическую пыль и элементарную серу).

Сущность метода заключается в сжигании массы испытуемого нефтепродукта и прокаливании твердого остатка до постоянной массы.

Для определения зольности данным способом навеску пробы нефтепродукта помещают в фарфоровую, кварцевую или платиновую чашки, либо в тигель. Затем ее выпаривают или сжигают. Полученный после сжигания остаток прокаливают в муфельной печи при $T=600 \pm 50^\circ\text{C}$ в течение 1,5 - 2 ч до полного озоления.

Озоление мокрым способом проводят в случае, если нефтепродукты содержат свинцовые или ванадиевые соединения, либо, если состав нефтепродуктов неизвестен (отработанные топлива) и зольные элементы могут улетучиваться уже в стадии сжигания. Для определения зольности данным способом навеску нефтепродукта нагревают до кипения в колбе Кьельдаля в присутствии серной и азотной кислот до полного разрушения органических соединений. Затем содержимое колбы переносят во взвешенный тигель, который прокаливают в муфельной печи до постоянной массы. Определенную мокрым способом величину зольности называют сульфатной.

Технология осуществления озоления нефтепродуктов помимо прямых методов включает также *методы: пропитки* (масса пробы – 40-50 мг), *двухстадийного испарения* (масса пробы – 60-70 мг), *вращающегося дискового электрода* (масса пробы – 20-400 мг). Прямые методы отличаются сравнительно невысо-

кой чувствительностью, так как при предварительном постепенном испарении основы процесс практически ограничен лишь объемом канала, заполненного золой пробы.

В связи с тем, что зольность нефтепродуктов обычно невысокая, можно испарять более крупную навеску пробы и добиться высокой чувствительности анализа. С увеличением навески пробы чувствительность анализа повышается по двум причинам:

- увеличивается количество анализируемого вещества;
- снижается удельное количество материала электрода, приходящегося на единицу массы испаряемой пробы.

Это, в свою очередь, ослабляет фон и уменьшает влияние содержащихся примесей определяемых элементов в электродах.

Техника безопасности работы в лаборатории

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

- работать в халате, в случае необходимости использовать индивидуальные средства защиты;
- работать аккуратно, соблюдать чистоту;
- сливать отработанные растворы в специально предназначенные для этой цели сливы;
- бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;
- выполнить работу в описанной последовательности.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Цель работы: определение зольности нефтепродуктов по ГОСТ 1461-75 методом сжигания и последующего прокаливании нефти (нефтепродукта) сухим способом.

Метод определения зольности заключается в сжигании навески испытуемого нефтепродукта с помощью фитиля из бумажного обеззоленного фильтра с последующим прокаливанием твердого остатка при 650 °С до постоянного веса.

Приборы, реактивы и материалы:

1. Муфельная печь;

2. Аналитические весы;
3. Фарфоровый тигель;
4. Эксикатор;
5. Обеззоленный бумажный фильтр;
6. Стакан на 50-100 мл;
7. Стеклянная палочка;
8. Нефтепродукт.

Методика выполнения работы

1. Доведите тигель до постоянного веса. Для этого ополосните тигель дистиллированной водой и прокалите в муфеле при температуре $800 \pm 50^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут и, дав в течение 5 минут остыть на воздухе, перенесите в эксикатор.

После охлаждения в эксикаторе в течение 30 минут, взвесьте тигель с точностью до 0,0001 г. Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторите до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

2. В тигель поместите обеззоленный бумажный фильтр так, чтобы он плотно прилегал ко дну и стенкам тигля.

3. Пробу испытуемого нефтепродукта тщательно перемешайте 5-минутным перемешиванием при помощи стеклянной палочки в стакане, заполненном не более чем на 2/3 емкости.

4. Тигель с фильтром взвесьте с точностью до 0,0001 г и возьмите в него навеску около 5 г испытуемого нефтепродукта.

5. Возьмите второй обеззоленный фильтр, сложите его вдвое и далее в виде конуса. Верхнюю часть конуса на расстоянии 5 – 10 мм от верха отрежьте (этот фильтр будет выполнять роль фитиля). Свернутый в виде конуса фильтр опустите в тигель с навеской нефтепродукта основанием вниз, чтобы он стоял устойчиво, закрывая большую часть поверхности нефтепродукта.

6. После того, как фитиль пропитается испытуемым нефтепродуктом его необходимо поджечь.

Сжигание навески производите до получения сухого углестого остатка, следите за тем, чтобы пламя при горении было ровным и спокойным.

7. Тигель с углистым остатком перенесите в муфель, нагретый до $T=600 \pm 50$ °С, и выдержите при этой температуре в течение 1,5 – 2 ч до полного озоления остатка.

8. После озоления тигель охладите в течение 5 мин на воздухе, а затем в эксикаторе в течение 30 мин. Затем взвесьте с точностью до 0,0001 г и снова перенесите в муфель на 15 мин. Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторите до получения расхождений между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

Обработка и оформление результатов

Массовую долю золы X (в процентах) в испытуемом нефтепродукте вычислите по формуле:

$$X = \frac{G_1 - G_2 - G_3}{G} \cdot 100, \quad (1)$$

где G_1 – масса тигля с золой, г;

G_2 – масса тигля, г;

G_3 – масса золы бумажных фильтров (берется по этикетке на фильтре), г;

G – масса испытуемого нефтепродукта, г.

Измерения рекомендуется проводить для двух параллельных навесок нефтепродукта с целью достижения сопоставимости результатов:

Опыт №	G_1 , г	G_2 , г	G_3 , г	G , г	X , %
1					
2					

Литература

1. Химия нефти и газа / под ред. В.А. Проскурякова и А.Е. Драпкина. – Л.: Химия, 1989.
2. Данилов А.М. Присадки и добавки. – М.: Химия, 1996.
3. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей. – М.: Химия, 2000.

Правила оформления отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе содержит следующие разделы:

- название работы;
- краткое введение в теорию и практику лабораторной работы;
- методика выполнения работы;
- обработка результатов с анализом погрешностей эксперимента, необходимые расчеты и обсуждение результатов;
- выводы;
- список использованной литературы.

Вопросы для самоконтроля

1. Опишите методику сухого (прямого) способа озоления нефти и нефтепродуктов.
2. Опишите методику мокрого способа озоления нефти и нефтепродуктов.
3. Объясните для чего необходимо знание величины зольности нефти и нефтепродуктов.
4. Дайте определение зольности. Поясните, какими факторами она обусловлена.
5. Поясните, как влияет повышенная зольность нефтепродуктов на работу двигателей авто- и др. видов транспорта.
6. Опишите методику доведения тигля до постоянного веса.
7. Опишите методику получения сухого углистого остатка при прямом озолении нефтепродукта.
8. Опишите последовательность работы по определению зольности после получения углистого остатка.
9. Разъясните с чем связано повышение чувствительности анализа при увеличении навески пробы нефтепродукта.
10. Перечислите, какие технологии озоления нефтепродуктов применяют помимо прямых методов.

Тестовые задания

1) Зольность нефти и нефтепродуктов обусловлена:

- A) твердыми минеральными примесями;
- B) жидкими примесями;
- C) смолистыми и асфальтовыми веществами;
- D) содержанием парафинов C_{15} ;
- E) содержанием парафинов $C_{20}-C_{33}$.

2) Наибольшую зольность имеют нефти и нефтепродукты:

- A) с твердыми парафинами;
- B) с жидкими парафинами;
- C) со смолистыми и асфальтовыми веществами;
- D) со смолисто-асфальтовыми веществами и металлами;
- E) с содержанием парафинов состава $C_{15}-C_{33}$.

3) Озоление нефтепродуктов сухим (прямым) способом заключается в:

- A) растворении и отделении минеральных примесей;
- B) переводе примесей в жидкое состояние и отфильтровывании;
- C) сжигании или выпаривании с последующим прокаливанием остатка;
- D) отделении минеральной части выпариванием;
- E) осаждении тяжелого остатка ПАВ.

4) Озоление нефтепродуктов мокрым способом заключается в:

- A) растворении и отделении минеральных примесей;
- B) переводе примесей в жидкое состояние и с последующей фильтрации;
- C) сжигании с последующим прокаливанием остатка;
- D) кипячении в присутствии кислот и прокаливании;
- E) выпаривании и прокаливании.

5) Озоление мокрым способом проводят в случае, если нефтепродукт содержит:

- A) твердые минеральные примеси;
- B) жидкие смолистые примеси;
- C) смолистые и асфальтовые вещества;
- D) свинцовые или ванадиевые соединения;
- E) высокомолекулярные парафины.

6) Озоление мокрым способом проводят в случае, если нефтепродукт содержит:

- A) твердые и жидкие минеральные примеси;
- B) отработанные топлива неизвестного состава ;
- C) смолистые и асфальтовые вещества;
- D) низкомолекулярные соединения;
- E) высокомолекулярные парафины.

7) Методы определения зольности нефти и нефтепродуктов это:

- A) озоление сжиганием и прокаливанием;
- B) озоление выпариванием и прокаливанием;
- C) озоление осаждением и прокаливанием;
- D) озоление сухим и влажным методами;
- E) озоление сухим и мокрым методами.

8) Для озоления больших количеств нефтепродуктов применяют методы:

- A) сжигания и прокаливания;
- B) выпаривания и прокаливания;
- C) кипячения и прокаливания;
- D) пропитки и двухстадийного испарения;
- E) сухого и мокрого озоления.

9) Для озоления больших количеств нефтепродуктов применяют методы:

- A) сжигания в электрической дуге;
- B) прокаливания;
- C) вращающегося дискового электрода;
- D) кипячения и прокаливания;
- E) сухого и мокрого озоления.

10) С увеличением температуры кипения и содержания смолистых веществ зольность нефтепродуктов:

- A) растет;
- B) не изменяется;
- C) снижается;
- D) не изменяется до определенного предела;
- E) сначала не зависит, а затем увеличивается

Лабораторная работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Введение. Значение содержания воды в нефти (нефтепродуктах) для нефтехимии и нефтепереработки. Вода содержится в нефти в растворенной, диспергированной или свободной форме. Ее содержание зависит, в основном, от химического состава нефти (нефтепродуктов) и температуры.

Растворимость воды в углеводородах увеличивается с повышением температуры. Вода хорошо растворяется во фракциях нефти, содержащих ароматические углеводороды. Растворимость воды в нефти тем больше, чем больше в ней ароматических углеводородов.

При снижении температуры растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается, и вода может выделяться в виде дисперсных частиц, образуя водонефтяные эмульсии.

Содержание воды в нефти достигает от 0,1% до 60 % и более. 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 15-5 мкм до 7-10 мкм. Эти размеры зависят от гидродинамических и других условий добычи нефти, а также от 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 способность не разрушаться в течение длительного времени. 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 и 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 стабилизируется. 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 эмульсии 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 или 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 обладают 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 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 привести при низких температурах к прекращению подачи топлива из-за забивки топливных фильтров кристаллами льда.

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

- качественные;
- количественные.

Качественные испытания позволяют определять не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этим методам относятся пробы:

- на прозрачность;
- Клиффорда;
- на потрескивание;
- на реактивную бумагу.

Метод анализа пробы на прозрачность и Клиффорда используют для определения воды в прозрачных нефтепродуктах. Наиболее часто для качественного определения воды используют пробу 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, электропроводность, 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 относятся;

- метод титрования реактивом Фишера;
- гидридкальциевый метод и др.

Существующие количественные методы определения воды в жидких продуктах, кроме того, делят на:

- прямые;
- косвенные.

К прямым методам относят;

- метод Дина и Старка;
- титрование реактивом Фишера;
- гидридкальциевый метод;
- центрифугирование.

К косвенным методам относят:

- ИК-спектрометрический;
- кондуктометрический;
- колориметрический и др.

Техника безопасности работы в лаборатории

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

- работать в халате, в случае необходимости использовать индивидуальные средства защиты (очки, перчатки, маску, респиратор);
- работать аккуратно, соблюдать чистоту;

- сливать отработанные растворы нефтепродуктов в специально предназначенные для этой цели сливы;
- работать под тягой над поддоном, вдали от нагревательных приборов;
- соблюдать требования техники безопасности при работе с электроприборами;
- перед началом работы подключить охлаждение и погрузить кипелки в перегонную колбу;
- бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;
- выполнить работу в соответствии с описанием.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Цель работы: определение содержания воды в нефти и нефтяных дистиллятах по методу Дина и Старка.

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефти и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителем.

Приборы, лабораторная посуда, реактивы:

1. Колбонагреватель или электроплитка;
2. приемник-ловушка;
3. обратный холодильник;
4. колба круглодонная на 200 мл;
5. мерный цилиндр;
6. фарфоровые кипелки;
7. петролейный эфир ($T_{\text{кип}}=80-100^{\circ}\text{C}$);
8. нефтепродукт.

Схема установки и методика выполнения работы. Схема установки приведена на рис.1. Она состоит из круглодонной колбы 2, насадки Дина–Старка 3, холодильника 4, электроплитки или колбонагревателя 1.

Колбу с нефтепродуктом при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке 3 (насадка Дина–Старка), а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник 4.

Приемник-ловушку (градуированная пробирка) присоединяют к отводной трубке холодильника 4. Пробирка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

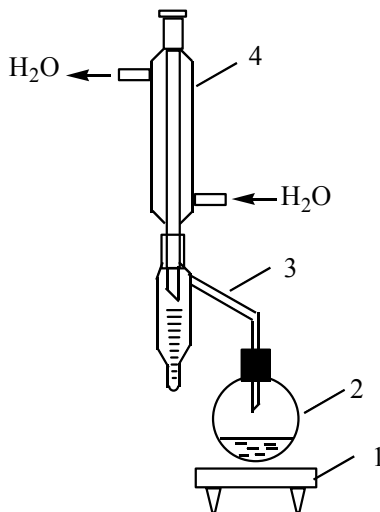


Рис. 1. Прибор для определения содержания воды в нефти и нефтепродуктах по методу Дина и Старка

1 – электроплитка; 2 - круглодонная колба,
3 – насадка Дина–Старка, 4 – холодильник

Методика подготовки нефти и нефтепродуктов. Пробу нефти помещают в стакан и тщательно перемешивают при встряхивании в течение 5 мин. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40-50 °С в термостате. Отмеряют мерным цилиндром 30 мл предварительно перемешанной пробы нефти или нефтепродукта и помещают в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 2 (рис. 1). Затем отмеряют при помощи того же цилиндра 50 мл растворителя и переносят в колбу 2, после чего содержимое колбы пере-

мешивают. В качестве растворителя используют бензин, либо петролейный эфир, выкипающий при $T=80-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и содержащий не более 3% ароматических углеводородов.

Методика проведения анализа. Содержимое колбы нагревают с помощью электрической плитки или колбонагревателя до кипения. Для достижения равномерного кипения и исключения разбрызгивания смеси нефтепродукта с растворителем перед началом нагревания в колбу помещают несколько фарфоровых кипелок (ВНИМАНИЕ!).

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 смахивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого 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.

Объемную долю воды (X , %) рассчитывают по формуле:

$$X (\%) = (V \cdot 100) / V_1,$$

где V – объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке в мл;
 V_1 – объем нефти или нефтепродукта, взятый для испытания, мл.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и менее относится к следам.

Данные двух параллельных измерений внести в таблицу:

Проба №	V_1 , мл	V , мл	X , %
1			
2			

Литература

1. Химия нефти и газа / под ред. В.А. Проскурякова и А.Е. Драпкина. – Л.: Химия, 1989.
2. Мозговой И.В., Давидан Г.М., Олейник Л.Н. Химия и физика нефти и газа: курс лекций. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 199 с.
3. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учеб. пособие для вузов / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.

Правила оформления отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе содержит следующие разделы:

- название работы;
- краткое введение в теорию и практику лабораторной работы;
- методика выполнения работы;
- схема установки и ее краткое описание;
- первичные результаты эксперимента в виде таблиц и графиков;
- обработка результатов с анализом погрешностей эксперимента, необходимые расчеты и обсуждение результатов;
- выводы;
- список использованной литературы.

Вопросы для самоконтроля

1. Разъясните значение воды в нефтехимии и нефтепереработке.
2. Опишите виды воды, встречающейся в нефти и нефтепродуктах.
3. Опишите факторы, влияющие на содержание воды в нефти и нефтепродуктах.
4. Раскройте количественные методы определения воды.
5. Раскройте качественные методы определения воды.
6. Объясните, каким образом зависит стабильность нефтяных эмульсий от их фракционного состава.
7. Разъясните, чем обусловлено увеличение растворимости воды в нефти с повышением температуры.
8. Дайте определение времени старения эмульсии.
9. Сравните содержание воды в нефти и нефтепродуктах.
10. Перечислите основные компоненты нефти, обуславливающие их способность к образованию водоземных эмульсий.

Тестовые задания

1. Вода содержится в нефти в следующем виде:

- А) растворенном, диспергированном, свободном;
- В) диспергированном, коагулированном, свободном;

- С) эмульгированном, свободном, связанном;
- Д) связанном, свободном, растворенном;
- Е) ассоциированном, неассоциированном, эмуль-гированном.

2. Количественные методы определения воды в жидких продуктах подразделяют на:

- А) прямые и косвенные;
- В) химические и физические;
- С) механические и весовые;
- Д) физические и механические;
- Е) химические и механические.

3. К косвенным методам определения количества воды в нефти относятся:

- А) гидридкальциевый метод;
- В) ИК-спектроскопия;
- С) титрование реактивом Фишера;
- Д) метод Дина-Старка;
- Е) центрифугирование.

4. К прямым методам определения количества воды в нефти относятся:

- А) кондуктометрия;
- В) ИК-спектроскопия;
- С) колориметрия;
- Д) вискозиметрический метод;
- Е) гидридкальциевый метод.

5. К методам определения количества воды в нефти относятся:

- А) проба на прозрачность;
- В) проба Клиффорда;
- С) проба на потрескивание;
- Д) гидридкальциевый метод;
- Е) проба на реактивную бумагу.

6. К методам определения качества воды в нефти относятся:

- А) вискозиметрия;
- В) проба Клиффорда;
- С) колориметрия;
- Д) кондуктометрия;
- Е) криоскопия.

7. К методам определения качества воды в нефти относятся:

- А) вискозиметрия;
- В) проба на пощелкивание;

- С) титрование реактивом Фишера;
- Д) проба на прозрачность;
- Е) ИК-спектроскопия.

8. Стойкость водонефтяных эмульсий нефти повышается с увеличением содержания в ней:

- А) светлых фракций;
- В) тяжелых фракций;
- С) средних фракций;
- Д) солей;
- Е) легких углеводородов.

9. Стойкость водонефтяных эмульсий нефти снижается с увеличением содержания в ней:

- А) светлых фракций;
- В) тяжелых фракций;
- С) средних фракций;
- Д) смолистых веществ;
- Е) асфальтенов.

10. Стойкость водонефтяных эмульсий нефти обусловлена содержанием в ней:

- А) нефтяных кислот и смолистых соединений;
- В) нормальных парафинов;
- С) ароматики;
- Д) смолистых веществ;
- Е) асфальтенов и механических примесей.

Лабораторная работа 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Введение. Значение измерения величин плотности в нефтепереработке. Плотность является нормируемым показателем качества нефти и нефтепродуктов, характеризующим их свойства, измерение которого предусмотрено стандартами различных стран.

По величине плотности можно ориентировочно судить об углеводородном составе нефти и нефтепродуктов из различных источников. К примеру, более высокая плотность указывает на преимущественное содержание в нефтепродуктах ароматических углеводородов, а более низкая – на преимущественное содержание парафиновых углеводородов. Нафтеновые углеводороды по величинам плотности занимают промежуточное положение.

Таким образом, по величине плотности можно судить не только о химическом составе и происхождении нефтепродукта, но и его качестве.

По плотности нефти подразделяют на пять типов:

0 – особо легкая ($< 710 \text{ кг/м}^3$);

1 – легкая ($710\text{-}870 \text{ кг/м}^3$);

2 – средняя ($870\text{-}920 \text{ кг/м}^3$);

3 – тяжелая ($920\text{-}1000 \text{ кг/м}^3$);

4 – сверхтяжелая (битуминозная) ($> 1000 \text{ кг/м}^3$).

При поставке нефти на экспорт дополнительно к данной классификации вместе с величиной плотности учитывают также выход фракций и массовую долю парафина.

Плотность используется при расчете массы продукта, занимающего данный объем, и наоборот, объема продукта, имеющего определенную массу. Вследствие чего знание величины плотности нефтепродукта имеет особое значение при проведении операций купли-продажи между поставщиком и покупателем

для определения количества продукта на всем пути следования нефти и нефтепродуктов от мест добычи до переработки и от переработки к потребителю. В качестве примера можно привести объемно-массовый метод, используемый для определения массы-брутто нефти. Применение метода сводится к измерению объема и плотности продукта при одинаковых условиях, либо при условиях, приведенных к одинаковым по температуре и давлению:

$$M_{бр.} = V_{пр.} \cdot \rho_{пр.},$$

где – $M_{бр.}$ – масса-брутто продукта, т; $V_{пр.}$ – объем продукта, м³; $\rho_{пр.}$ – плотность продукта, приведенная к условиям измерения, т/м³.

Количество нефти и нефтепродуктов определяют согласно ГОСТ 26976-86 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения массы».

Плотность нефти и нефтепродуктов определяют согласно ГОСТ 3900 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности».

Так как, основу нефти и нефтепродуктов составляют углеводороды, по этой причине их плотность обычно меньше единицы. Величина плотности нефти и нефтепродуктов существенно зависит от их фракционного состава и может изменяться в пределах, представленных в таблице 1.

Плотность большинства нефтей колеблется в диапазоне от 0.830 до 0.960 г/см³.

Высоковязкие смолистые нефти имеют плотность близкую к единице.

Таблица 1

Значения плотностей нефти и нефтепродуктов

Нефть и нефтепродукты	Плотность, г/см ³)
Нефть	0.800-0.950
Бензин	0.710-0.750

Керосин	0.750-0.780
Дизельное топливо	0.800-0.850
Масляные погоны	0.910-0.980
Мазут	~ 0.950
Гудрон	0.990-1.0
Смолы	> 1.0

Под *плотностью* обычно понимают массу вещества, заключенную в единице объема. Соответственно размерность этой величины – кг/м^3 или г/см^3 .

Для характеристики нефти используют величину *относительной плотности* (ρ) – это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта (m_n^t) при температуре определения к массе дистиллированной воды при 4°C (m_b^t), взятой в том же объеме:

$$\rho_4^t = m_n^t / m_b^t$$

Так как плотность воды при 4°C равна единице, то численные значения абсолютной и относительной плотностей совпадают. Умножив значение, относительной плотности на 1000, можно получить плотность в кг/м^3 .

Для характеристики нефти и нефтепродуктов наряду с плотностью *определяют относительный удельный вес* (γ). Относительным удельным весом (γ) называется отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу дистиллированной воды при 4°C в том же объеме.

Таким образом, при одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны между собой.

В соответствии с ГОСТ-ом принято определять плотность и удельный вес нефтепродуктов при температурах 15 и 20°C .

Зависимость плотности нефти и нефтепродуктов от температуры имеет линейный характер. Зная плотность нефти при температуре t градусов, можно найти ее плотность при 20°C по формуле:

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

где Δt – температурная поправка к плотности на 1 градус, находится по таблицам или может быть вычислена по формуле:

$$\Delta t = (18,310 - 13,233 \cdot \rho_4^{20}) \cdot 10^{-4}$$

Значения поправки Δt приведены в табл. 2.

В ряде случаев эту формулу приводят в несколько измененном виде и называют формулой Д.И. Менделеева:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \Delta t \cdot (t - 20).$$

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

В большинстве европейских стран относительную плотность определяют при температуре нефтепродукта (нефти) и воды равной 15,56 °С, ρ_4^{20} при 20 °С в этом случае рассчитывают по формуле:

$$\rho_4^{20} = \rho_{15,56}^{15,56} - 5\Delta t,$$

Таблица 2

**Средние температурные поправки плотности на 1 °С для
нефти и нефтепродуктов**

Плотность, ρ_4^{20}	Поправка, Δt	Плотность, ρ_4^{20}	Поправка, Δt
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	0.9000-0.9090	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	0.0009	0.8500-0.8599	0.0013

Таким образом, плотность нефти и нефтепродуктов уменьшается с ростом температуры.

Все нефтепродукты представляют собой смеси углеводородов. *Среднюю плотность нефтепродукта* определяют по правилу смешения и аддитивности в соответствии с уравнениями:

$$\rho_{cp.} = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \dots + \rho_i V_i}{V_1 + V_2 + \dots + V_i},$$

или

$$\rho_{cp.} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_i}{m_1 / \rho_1 + m_2 / \rho_2 + \dots + m_i / \rho_i}.$$

На величину плотности нефти существенное влияние оказывает наличие в ней растворенных газов, количество смолистых веществ и фракционный состав. Плотность нефти плавно увеличивается в зависимости от ее фракционного состава. Так, для углеводородов средних фракций нефти с одинаковым числом углеродных атомов плотность возрастает в следующем ряду:

н-алканы > н-алкены > изоалканы > изоалкены > алкилциклопентаны > алкилциклогексаны > алкилбензолы > алкилнафталины

Плотность бензиновых фракций заметно увеличивается с увеличением количества бензола и его гомологов.

При характеристике плотности отдельных фракций нефти следует, прежде всего, отметить возрастание плотности с увеличением температуры кипения. Однако данное положение имеет ряд исключений.

Плотности нефти, добытой из нефтеносных пластов различного геологического возраста и глубины залегания, существенно различаются. Как правило, чем больше геологический возраст, тем больше глубина залегания пласта, и тем меньшей плотностью характеризуется нефть. К примеру, плотность нефти с глубиной залегания 1700-1800 м составляет 862,0 кг/м³, плотность нефти с глубиной залегания 1050-1060 м – 890,9 кг/м³, плотность битума с глубиной залегания 253-286 м – 991,0 кг/м³, соответственно. низкой плотностью – 720,5 кг/м³, характеризуется нефть с глубиной залегания 2569-2601 м.

Величина плотности нефти и нефтепродуктов является очень важным химмотологически нормируемым показателем, определяющим эксплуатационные свойства топлив и масел. Топлива для реактивных двигателей должны иметь плотность при 20 °С не более 755-840 кг/м³, для быстроходных дизелей 830-860 кг/м³, для среднеоборотных и малооборотных двигателей 930-970 кг/м³, для газотурбинных установок 935 кг/м³, для котельных установок 955-1015 кг/м³.

Плотность нефти и нефтяных фракций можно рассчитать по следующим формулам:

для нефти:

$$\rho_4^{20} = 2,037 \cdot n_D^{20} - 2,112,$$

для фракций нефти:

$$\rho_4^{20} = 1,9851 \cdot n_D^{20} - 2,0666.$$

Уравнение расчета плотности для фракций рекомендуется применять для нефти парафино-нафтенового состава, имеющего значения n_D^{20} не более 1,50 и ρ_t^{20} не более 0,88.

Для фракций, обогащенных ароматическими соединениями, справедлива зависимость:

$$\rho_4^{20} = 1,885 \cdot n_D^{20} - 0,8775.$$

Согласно данной зависимости отклонения от экспериментальных значений составляют не более 4 %.

Для расчета плотности узких нефтяных фракций предложена формула, которая включена в общесоюзную унифицированную программу исследования нефти (БашНИИ НП). Формула дает отклонения от экспериментальных значений не более 0,5%:

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

Расчетные методы определения свойств нефти и нефтепродуктов отличаются от экспериментальных меньшей точностью, так как, 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 или нефтепродукта.

Методы определения плотности нефти и нефтепродуктов. Определение плотности проводят с помощью ареометра (нефтенсиметра), гидростатических весов Мора-Вестфалья, пикнометров и плотнометров. Из них наиболее быстрым является ареометрический метод. Пикнометрический метод определения считается наиболее точным. Преимуществом этого метода является также использование сравнительно малых количеств анализируемой пробы.

Точность ареометрического метода определения плотности нефти и нефтепродуктов выражается следующими показателями:

– сходимость – два результата измерений, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 0.0005 г/см^3 для прозрачных продуктов и 0.0006 г/см^3 – для темных и непрозрачных продуктов.

– воспроизводимость – два результата испытаний, полученные в двух лабораториях, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 0.0012 г/см^3 для прозрачных продуктов и 0.0015 г/см^3 – для темных и непрозрачных продуктов.

Точность пикнометрического метода регламентируется одинаковыми нормами сходимости и воспроизводимости результатов измерений: расхождение двух результатов (с 95%-ной доверительной вероятностью) не должно превышать 0.0006 г/см^3 .

Техника безопасности работы в лаборатории. При выполнении лабораторной работы студент обязан:

- работать в халате, в случае необходимости использовать индивидуальные средства защиты;
- работать аккуратно, соблюдать чистоту;
- сливать отработанные растворы в специально предназначенные для этой цели сливы;
- бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;
- выполнить работу в описанной последовательности.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Методика определения плотности нефти и нефтепродуктов пикнометрическим методом. Определение плотности пикнометрическим методом проводится в соответствии с ГОСТ 3900—85 при стандартной для определения плотности нефти и нефтепродукта температуре – $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Для измерения величины плотности применяют стеклянные заводские пикнометры с меткой, либо пикнометры с капиллярной трубкой различной емкости (рис. 1). Каждый конкретный пикнометр характеризуется

«водным числом» или массой воды в объеме данного пикнометра при 20 °С.

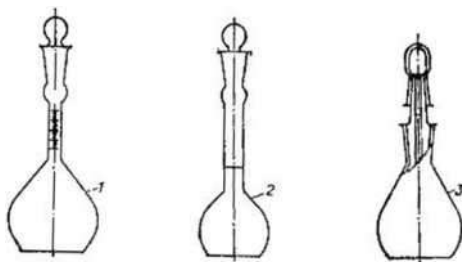


Рис. 1. Типы заводских пикнометров
1, 2 – пикнометры с меткой; 3 – капиллярный пикнометр

Подготовка и проведение эксперимента

Приборы и реактивы:

1. Пикнометр;
2. Хромовая смесь;
3. Вода дистиллированная;
4. Этанол;
5. Пипетка;
6. Стеклопалочка;
7. Бумага фильтровальная.

Определение водного числа пикнометра. Для определения водного числа пикнометр последовательно промывают хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и просушивают. Затем чистый и сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. С помощью пипетки наполняют пикнометр дистиллированной свежеекипяченной и охлажденной до комнатной температуры водой до уровня выше метки, в случае же использования капиллярного пикнометра заполнение производят доверху. Заполненный водой пикнометр термостатируют при $T=20 \pm 0,1$ °С в течение 30 мин в термостате. Когда уровень воды в шейке пикнометра перестанет изме-

няться, отбирают избыток воды пипеткой или фильтровальной бумагой, вытирают шейку пикнометра изнутри 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 $T=20\pm0,1$ °С тщательно вытирают снаружи и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число пикнометра m вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1,$$

где m_1 ; m_2 – масса пикнометра с водой и без воды, г.

Согласно установленным правилам, водное число пикнометра обязательно проверяют после 20 определений плотности нефти или нефтепродукта.

Определение плотности нефти и нефтепродукта с вязкостью при 50 °С не более 75 мм²/с. Методику определения осуществляют следующим образом. Чистый и сухой пикнометр наполняют с помощью пипетки анализируемой пробой нефти или нефтепродукта при $T=18-20$ °С (пикнометр с меткой - немного выше метки, а капиллярный – доверху), стараясь не замазать стенки пикнометра. Затем пикнометр с нефтью (нефтепродуктом) закрывают пробкой и термостатируют при $T=20\pm0,1$ °С до тех пор, пока уровень пробы не перестанет изменяться. Избыток нефти (нефтепродукта) отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой. Уровень нефти (нефтепродукта) в пикнометре выравнивают по верхнему краю мениска. Затем пикнометр с установленным уровнем пробы вынимают из термостата, тщательно вытирают и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

«Видимую» плотность ρ' анализируемой нефти или 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 (ρ') пересчитывают в относительную 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°C. 0,0012 – значение плотности воздуха при 20°C и давлении 0,1 МПа (760 мм рт. ст.). Вычисленные в соответствии с этой формулой поправки к «видимой» плотности» приведены в табл. 3.

Для получения плотности анализируемой нефти или нефтепродукта из значения «видимой» плотности вычитают поправку. Расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,0004.

Определение плотности нефти и нефтепродукта с вязкостью при 50 °С более 75 мм²/с и нефтепродуктов твердых при комнатной температуре. Плотность определяют в пикнометре с меткой. Для этого сухой и чистый пикнометр наполняют примерно наполовину нефтью (нефтепродуктом) так, чтобы не испачкать 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°C.

Таблица 3

Поправка 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			

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 °С выше его температуры плавления, но не ниже 100 °С, с целью удаления воздуха и полного расплавления. Затем пикнометр охлаждают до 20 °С, вытирают и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

После этого пикнометр с нефтепродуктом заполняют дистиллированной водой и термостатируют при $T=20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ до тех пор, пока уровень воды не перестанет изменяться. Избыток воды удаляют пипеткой или фильтровальной бумагой и вытирают шейку пикнометра изнутри. 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_1 – масса пустого пикнометра, г; m_3 – масса пикнометра с нефтью (нефтепродуктом), г; m_4 – масса пикнометра с нефтью (нефтепродуктом) и водой, г; m – водное число пикнометра, г.

Полученное значение «видимой» плотности пересчитывают в относительную 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. Методика определения плотности нефти и нефтепродуктов ареометрическим (нефтеденсиметрическим) методом.

Ареометрический метод применяют для определения плотности следующих видов углеводородного сырья и продуктов:

- нефть;
- светлые и темные нефтепродукты;
- масла, имеющие вязкость при 50 °С не более 200 мм²/с;
- более вязкие нефтепродукты, не выделяющие осадка при разбавлении.

Для летучих нефтепродуктов таких, как петролейный эфир, газовый конденсат определение плотности ареометрическим методом не рекомендуется.

Ареометры подбирают таким образом, чтобы при погружении в анализируемые нефти и нефтепродукты они не тонули и не всплывали выше отметки градуировочной шкалы плотности. Методика определения величины плотности ареометром основана на законе Архимеда.

Приборы и реактивы:

1. Стандартный набор ареометров;
2. Цилиндр стеклянный или металлический с диаметром \geq 5 см;
3. Стеклянная палочка;
4. Керосин;
5. Нефть (нефтепродукт) с вязкостью при 50 °С не более 200 мм²/с;
6. Нефть (нефтепродукт) с вязкостью при 50 °С более 200 мм²/с.

Определение плотности нефти и нефтепродуктов с вязкостью при 50 °С не более 200 мм²/с. Перед определением плотности анализируемую пробу нефти (нефтепродукта) выдерживают при температуре окружающей среды в течение 20-25 мин.

Для определения плотности нефти (нефтепродукта) в чистый, сухой стеклянный (или металлический) цилиндр диаметром не менее 5 см, установленный на прочной подставке, осторожно приливают анализируемый продукт. Нефть (нефтепродукт) приливают аккуратно, касаясь стенки цилиндра, или при помощи стеклянной палочки. Продукт наливают с таким расчетом, чтобы при погружении ареометра анализируемая проба не переливалась через края цилиндра. Затем чистый и сухой ареометр медленно и осторожно погружают в нефть (нефтепродукт), держа его за верхний конец. После того как прекратятся колебания ареометра, и уровень нефтепродукта установится на определенном значении его градуировочной шкалы, по верхнему краю мениска проводят отсчет значения плотности. При этом мениск должен находиться на уровне глаз исследователя. Одновременно определяют температуру нефти (нефтепродукта) с помощью обычного термометра или термометра закрепленного на ареометре.

Шкала ареометра позволяет производить отсчет плотности нефти (нефтепродукта) при температуре анализа. Для приведения найденной плотности к плотности при нормальной температуре используют следующую формулу:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \Delta t \cdot (t - 20).$$

Расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,001-0,002 в зависимости от типа используемого ареометра.

Определение плотности нефти и нефтепродуктов с вязкостью при 50 °С более 200 мм²/с. Для определения плотности высоковязкой нефти и нефтепродуктов их необходимо предварительно разбавить керосином. Вязкие нефти (нефтепродукты) разбавляют равным объемом керосина с известной плотностью.

Если плотность керосина неизвестна, ее можно определить также при помощи ареометра.

Плотность анализируемой вязкой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

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

где ρ_1 – плотность нефти (нефтепродукта); ρ_2 – плотность керосина.

В зависимости от типа применяемых ареометров расхождение между параллельными определениями плотности вязких нефти и нефтепродуктов не должно превышать 0,007-0,008. По ходу выполнения эксперимента данные сводят в таблицы 4-5:

Таблица 4

Сводная таблица по данным пикнометрического определения плотности нефти (нефтепродуктов)

№ фракции нефти	m ₁ ,г	m ₂ ,г	m ₃ ,г	m ₄ ,г	m,г	ρ'	ρ_t^{20}
1							
2							

Таблица 5

Сводная таблица по данным ареометрического определения плотности нефти (нефтепродуктов)

№ фракции нефти	$t, ^\circ C$	Δt	ρ_t^{20}	ρ_1	ρ_2
1					
2					

Литература

1. Химия нефти и газа / под ред. В.А. Проскурякова и А.Е. Драпкина. – Л.: Химия, 1989.
2. Мозговой И.В., Давидан Г.М., Олейник Л.Н. Химия и физика нефти и газа: курс лекций. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 199 с.
3. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учеб. пособие для вузов / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
4. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Техника, 2004. – 288 с.

Правила оформления отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе содержит следующие разделы:

- название работы;
- краткое введение в теорию и практику лабораторной работы;
- методика выполнения работы;
- схема установки и ее краткое описание;
- первичные результаты эксперимента в виде таблиц и графиков;
- обработка результатов с анализом погрешностей эксперимента, необходимые расчеты и обсуждение результатов;
- выводы;
- список использованной литературы.

Вопросы для самоконтроля

1. Раскройте влияние величины плотности на характеристики нефти и нефтепродуктов.
2. Опишите технологическую классификацию нефти по величине плотности.
3. Объясните, как зависит химическое и физико-химическое состояние нефти и нефтепродуктов от величины плотности.
4. Перечислите и опишите существующие методы определения плотности нефти и нефтепродуктов.
5. Опишите, как зависит величина плотности нефти от глубины залегания пластов.
6. Охарактеризуйте нефтяные фракции по величинам их плотностей.
7. Опишите пикнометрический метод определения плотности нефти (нефтепродуктов).
8. Опишите ареометрический метод определения плотности нефти (нефтепродуктов).
9. Раскройте понятия: плотность, относительная плотность, средняя плотность, «видимая» плотность.
10. Раскройте понятия: водное число пикнометра, температурный коэффициент пикнометра.

Задачи

1. Нефть находится в резервуаре при температуре 12 °С. Определить ее плотность (относительную) в данных условиях, если $\rho_4^{20} = 0,8675$.
2. При перекачке нефти по нефтепроводу ее температура изменяется от 8 до 15 °С. Найти относительную плотность нефти в начальной и конечной точках транспортировки, если ее $\rho_4^{20} = 0,851$.

3. Нефть закачали в резервуар при температуре 15 °С; плотность, определенная нефтенденсиметром, составила 0,845. На следующий день температура нефти поднялась до 25 °С. Определить ее плотность при этой температуре.

4. Дизельная фракция 180-230 °С на выходе из холодильника атмосферно-вакуумной трубчатки (установка АВТ) имеет температуру 30 °С. Найти ее относительную плотность при этой температуре, если $\rho_4^{20} = 0,8364$.

5. Самотлорская нефть имеет плотность при 20 °С 852,5 кг/м³. Определить ее относительную плотность ρ_{15}^{15} .

6. Плотность керосинового дистиллята (фракция 120-230 °С) при температуре 27 °С равна 805 кг/м³. Найти ρ_{15}^{15} .

7. Бензиновая фракция ($\rho_4^{20} = 0,7486$) нагревается в теплообменнике от 30 до 52 °С. Определить изменение относительной плотности этой фракции.

8. Средняя молярная температура кипения легкой нефтяной фракции равна 97 °С, характеризующий фактор – 12,3. Определить ее относительную плотность ρ_4^{20} .

9. Дизельная фракция ($\rho_4^{20} = 0,845$, $K=11,3$) нагревается в промежуточном теплообменнике до 210°С. Найти ее плотность при этой температуре.

10. Для проведения испытаний приготовили пробу бензина, состоящего из 5 кг прямогонной бензиновой фракции ($\rho_4^{20} = 0,769$) и 15 кг бензина каталитического крекинга ($\rho_4^{20} = 0,7623$). Определить относительную плотность (ρ_4^{20}) полученной смеси.

11. Для получения товарного масла смешивают две масляные фракции в соотношении 1:3 (по объему). Их относительные плотности (ρ_4^{20}) равны соответственно 0,8793 и 0,8576. Найти ρ_4^{20} смеси.

Тестовые задания

1. По величине плотности нефти подразделяют на:

- А) легкие, средние, тяжелые;
- В) особо легкие, легкие, средние, тяжелые, битумиозные;
- С) особо легкие, среднелегкие, тяжелые, особо тяжелые;
- Д) легкие, средние, тяжелые, битумиозные;
- Е) легкие, средние, тяжелые, особо тяжелые.

2. Методы определения плотности нефти подразделяют на:

- А) ареометрический и пикнометрический;
- В) весовой и пикнометрический;
- С) жидкостной и ареометрический;

- D) сухой и мокрый;
- E) вискозиметрический.

3. Наиболее быстрым способом определения плотности нефтепродуктов является:

- A) ареометрия;
- B) пикнометрия;
- C) применение весов Мора-Вестфаля;
- D) плотнометрия;
- E) вискозиметрия.

4. Среди углеводородов средних фракций с одинаковым числом атомов углерода максимальной плотностью обладают:

- A н-алканы;
- B) н-алкены;
- C) изоалканы;
- D) алкилциклогексаны;
- E) алкилнафталины.

5. Среди алканов и алкенов средних фракций с одинаковым числом атомов углерода минимальной плотностью обладают:

- A) н-алканы;
- B) н-алкены;
- C) изоалканы;
- D) изоалкены;
- E) алкилпентаны.

6. Плотность большинства нефтей в г/см^3 колеблется в пределах:

- A) от 0,830 до 0,960;
- B) от 0,610 до 0,980;
- C) от 0,450 до 0,980;
- D) от 0,780 до 1,000;
- E) от 0,150 до 0,950.

7. Относительная плотность нефтепродукта определяется отношением:

- A) массы нефтепродукта при температуре определения к массе дистиллированной воды при 4 °С, при равном объеме;
- B) массы дистиллированной воды при 4 °С к массе нефтепродукта при температуре определения, при равном объеме;
- C) массы нефтепродукта при 4 °С к массе дистиллированной воды при температуре определения, при равенстве объемов;
- D) массы нефтепродукта к массе дистиллированной воды при 4 °С, при равном объеме;

Е) массы нефтепродукта к массе дистиллированной воды при одинаковых температуре и объеме.

8. Относительным удельным весом нефтепродукта является отношение:

А) веса нефтепродукта при температуре определения к весу дистиллированной воды при 4 °С в том же объеме;

В) веса нефтепродукта при 4 °С к весу дистиллированной воды при температуре определения в том же объеме;

С) веса нефтепродукта к весу дистиллированной воды при температуре определения в том же объеме;

Д) веса нефтепродукта к весу дистиллированной воды при температуре 4 °С в том же объеме;

Е) объема нефтепродукта при температуре определения к объему дистиллированной воды при 4 °С при равенстве их весов.

9. «Водное» число пикнометра это:

А) масса воды в пикнометре при температуре определения;

В) масса воды в пикнометре, замещающая нефтепродукт при температуре определения;

С) масса воды в объеме пикнометра при 20 °С;

Д) масса воды в объеме пикнометра при 0 °С;

Е) масса воды в объеме пикнометра при 4 °С.

10. Плотность нефти тем меньше, чем:

А) больше геологический возраст и глубина залегания пласта;

В) больше глубина залегания пласта;

С) меньше геологический возраст нефти;

Д) меньше геологический возраст и меньше глубина залегания пласта;

Е) меньше глубина залегания пласта.

Лабораторная работа 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Введение. Значение величины оптической плотности нефтепродуктов. Нефть обладает такими оптическими характеристиками, как цвет, флуоресцентность и оптическая активность.

Как известно, углеводороды нефти по своей природе бесцветны. Темный *цвет нефти* обусловлен содержанием в ней смол и асфальтенов, а также некоторых сернистых соединений. Чем тяжелее нефть, тем в ней больше содержится смолисто-асфальтеновых веществ, и тем она темнее.

Флуоресцентность или способность к свечению в отраженном свете характерна для сырой нефти и нефтепродуктов. Причины флуоресцентности нефти точно не известны. Возможно, что это связано с наличием в нефти полядерных ароматических углеводородов или примесей. Не случайно, при глубокой очистке нефти флуоресценция исчезает.

Под *оптической активностью* нефтепродуктов, как и других органических соединений, понимают их способность вращать плоскость поляризации света. Большинство нефтей вращают плоскость поляризации вправо, т.е. содержат в своем составе правовращающие изомеры. Практического значения это свойство нефти не имеет.

Для количественной характеристики оптических свойств нефти и нефтепродуктов используют показатель преломления (n_D^{20}), удельную рефракцию (R), рефрактометрическую разность (R_i), удельную дисперсию (δ) и др.

Показатель преломления (n_D^{20}) или коэффициент рефракции характеризует способность нефтепродуктов преломлять падающий на него световой луч. При этом отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления луча для каждого нефтепродукта является постоянной величиной и называется показателем преломления. Методика определения показателя пре-

ломления основана на явлении установления предельного угла, при котором наступает полное внутреннее отражение.

Показатель преломления определяют при помощи специального прибора - рефрактометра. Для определения показателя преломления применяют два типа рефрактометров: Аббе и Пульфриха. К первому типу относятся рефрактометры марок: РЛУ, ИРФ-22, ИРФ-454. Ко второму типу рефрактометров типа Пульфриха относится ИРФ-23. В лабораторной практике наиболее часто применяют рефрактометры типа Аббе. Для более точных определений показателя преломления и дисперсии необходимо использовать рефрактометр типа Пульфриха.

Показатель преломления нефтепродукта обычно определяют для желтой линии натрия при 20 °С и соответственно обозначают n_D^{20} (Табл.1). Зависимость показателя преломления от температуры выражается следующей формулой:

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

где n_D^{20} – показатель преломления при температуре анализа; α – поправочный коэффициент равный 0,0004 на 1 °С; t – температура анализа, °С.

Таблица 1

Основные источники света, применяемые в рефрактометрии

Источник света	Линия света	Цвет линии	Длина волны, нм
водородная трубка	C	красный	656,3
натриевая трубка	D	желтый	589,3
водородная трубка	F	синий (голубой)	486,1
водородная трубка	G	синий (фиолетовый)	434,1

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

По показателю преломления можно оценить чистоту индивидуального углеводорода и углеводородный состав нефтяной фракции. Среди углеводородов наименьшее значение показателя преломления характерно для *n*-алканов. Как правило, с утяжелением фракционного состава нефтяной фракции повышается ее показатель преломления. Показатель преломления является необходимой величиной для определения структурно-группового состава фракций, выкипающих в пределах 200-540 °С, по так называемому методу «*n* – ρ – *M*», где: *n* – показатель преломления; ρ – плотность; *M* – молекулярная масса.

При определении группового углеводородного состава керосино-газойлевых и масляных фракций адсорбционным методом в качестве основной характеристики используют показатель преломления. Фракции с n_D^{20} не более 1,4900 относят по углеводородному составу к парафиново-нафтеновым.

По изменению показателя преломления можно судить о фазовых превращениях твердых углеводородов. Причем 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 показателями преломления жидкой и твердой фаз.

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

Направления использования величины оптической плотности нефтепродуктов. Величины оптической плотности применяют для расчета физических величин, определяющих качественные и количественные характеристики углеводородного и фракционного состава нефтепродуктов. Это величины удельной рефракции (*R*), молекулярной рефракции (*R_M*), интерцента рефракции (*R_i*), характеристического фактора Лилларда (*F*), относительной дисперсии (*W_{FC}*), или (*W_{FCD}*), дисперсионметрического коэффициента (*D_{FC}*) или (*D_{FCD}*), которые определяют в соответствии с уравнениями 1-7:

Удельная рефракция (*R*) определяется формулой Л. Лоренца и Г. Лоренца:

$$R = \frac{(n_D)^2 - 1}{(n_D)^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

или формулой Гладсона-Дейля:

$$R = \frac{n_D - 1}{\rho} \quad (2)$$

Молекулярная рефракция (R_M):

$$R_M = \frac{(n_D)^2 - 1}{(n_D)^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad (3)$$

Интерцент рефракции (R_i):

$$R_i = n_D^{20} - (\rho_4^{20} / 2) \quad (4)$$

Характеристический фактор Лилларда (F):

$$F = M(n_D^{20} \cdot 1,4750) \quad (5)$$

Относительная дисперсия (W_{FC}) или (W_{FCD}):

$$W_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1} \cdot 10^3; \quad W_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3 \quad (6)$$

Дисперсионметрический коэффициент D_{FC} или D_{FCD} :

$$D_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1,04} \cdot 10^4; \quad D_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1,04} \cdot 10^4 \quad (7)$$

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-нафтовой 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.

Интерцент рефракции (R_i) для углеводородов, выкипающих до 200 °С, соответствует следующим значениям: ароматика – 1,0627; нафты – 1,0400; алканы – 1,0461; полициклические – 1,0285

Величина характеристического фактора F соответствует: для алканов – 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 состава C_{24} – C_{32} приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Дисперсионные коэффициенты (D_{FCD})
для углеводородов состава C_{24} – C_{32}**

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

Дисперсионный коэффициент парафино-нафтовых фракций, выкипающих до 300 °С, составляет в среднем – 194,4. Дисперсионный коэффициент ароматических углеводородов определяют по уравнению:

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

где 194,4 – средний дисперсионметрический коэффициент парафино-нафтеновых углеводородов, А – фактор, характеризующий тип ароматического ядра; n – число заместителей в ароматическом кольце (для нефтяных фракций n=3); М – молекулярная масса.

Средние значения фактора А приведены в табл. 3:

Таблица 3

Средние значения фактора А для парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов

№	Углеводороды	Средние значения фактора А
1	Бензол и его гомологи	14,5
2	α , ω - дифенилалканы	29
3	Дифенилметан и его гомологи	31
4	Алкилдифенилы	52
5	Нафталин и его гомологи	47
6	α , ω - Динафталиналканы	94

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Цель работы: определение показателя преломления нефтепродуктов на рефрактометре ИРФ-454.

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

Приборы, реактивы и материалы:

1. Рефрактометр типа ИРФ -454;
2. Стеклопалочка или пипетка;
3. Петролейный эфир или этиловый спирт;
4. Не ворсистая салфетка или ткань.

Методика определения показателя преломления нефтепродуктов. Показатель преломления определяют при дневном или электрическом свете. Для этого рефрактометр и источник света устанавливают таким образом, чтобы свет падал на входное окно осветительной призмы или на зеркало, при помощи которого направляют свет во входное окно измерительной призмы. Для термостатирования призм рефрактометра и исследуемого нефтепродукта прибор соединяют с термостатом. Термостатирование осуществляют с точностью $\pm 0,2$ °C.

Перед началом работы необходимо откинуть осветительную призму и при помощи салфетки или не ворсистого материала, предварительно смоченного в петролейном эфире или этиловом спирте, очистить поверхность измерительной призмы. Затем необходимо проверить юстировку рефрактометра при 20 °C по дистиллированной воде или по контрольной пластине.

После проведения юстировки при помощи стеклянной палочки или пипетки следует осторожно, не касаясь измерительной призмы, нанести на ее поверхность две-три капли исследуемого нефтепродукта и затем опустить осветительную призму. Измерение оптической плотности прозрачных нефтепродуктов проводят в проходящем через открытое окно осветительной призмы свете, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом. Окуляр устанавливают на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала добиваются наилучшей освещенности шкалы. Вращая нижний маховик, следует ввести границу светотени 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 показания шкалы с ценой деления $- 1 \cdot 10^{-3}$. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале, а десятичные доли оценивают на глаз. Для окрашенных и темных нефтепродуктов измерения проводят в отраженном свете.

Результаты измерений оформляют в виде таблицы:

Углеводороды	t, °C	n_D^{20}	ρ	ρ_t^{20}	R	R_t

Литература

1. Химия нефти и газа / под ред. В.А. Проскурякова и А.Е. Драпкина. – Л.: Химия, 1989.
2. Мозговой И.В., Давидан Г.М., Олейник Л.Н. Химия и физика нефти и газа: курс лекций. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 199 с.
3. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учеб. пособие для вузов / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
4. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Техника, 2004. – 288 с.
5. Кудряшев И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1991. – 527 с.

Правила оформления отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе содержит следующие разделы:

- название работы;
- краткое введение в теорию и практику лабораторной работы;
- методика выполнения работы;
- схема установки и ее краткое описание;
- первичные результаты эксперимента в виде таблиц и графиков;
- обработка результатов с анализом погрешностей эксперимента, необходимые расчеты и обсуждение результатов;
- выводы;
- список использованной литературы.

Вопросы для самоконтроля

1. Охарактеризуйте значение показателя оптической плотности нефтепродуктов для качественной и количественной оценки их свойств.
2. Перечислите и охарактеризуйте основные оптические свойства нефти и нефтепродуктов.
3. Дайте определение показателя преломления. Опишите методы его определения.
4. Опишите, какие типы рефрактометров применяют для определения показателя преломления нефтепродуктов.
5. Объясните, как зависит показатель преломления нефтепродуктов от температуры.
6. Объясните, что характеризует величина интерцента рефракции.
7. Дайте определение дисперсионного коэффициента нефтяных фракций.
8. Объясните отличие удельной и молекулярной рефракции.

9. Объясните значение характеристического фактора Лилларда для оценки качественных характеристик нефтепродуктов.

10. Перечислите основные направления использования величины оптической плотности нефтепродуктов.

Задачи

1. Вычислить удельную рефракцию смеси, состоящей из 30% бензола и 70% нитробензола при $t=25^{\circ}\text{C}$ $d_{C_6H_6} = 0,8790 \text{ г/см}^3$,

$d_{C_6H_5NO_2} = 1,2033 \text{ г/см}^3$, $n_{C_6H_5NO_2} = 1,5524$. Вычислить молярную рефракцию изопропилового спирта, зная что при 25°C : $n=1,3370$ и $d=0,789 \text{ г/см}^3$.

2. Определите молекулярную рефракцию нитробензола при 298 К. Показатель преломления $n_D = 1,5522$ и плотность $d = 1,1985 \text{ кг/м}^3$.

3. Определите молекулярную рефракцию глицерина $C_3H_5(OH)_3$ в воде при 293 К, если показатель преломления 10 %-ного раствора 1,34481, его плотность $1,0221 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Показатель преломления воды 1,33303, плотность воды $1,0006 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

4. Показатель преломления и плотность пропилового эфира хлормуравьиной кислоты при 293 К соответственно равны 1,4035 и $1,090 \text{ кг/м}^3$. Определите молекулярную рефракцию.

5. Определите молярную рефракцию пиррола C_4H_5N , если показатель преломления 1,5034 и плотность 929 кг/м^3 .

Тестовые задания

1. Цвет нефти и нефтепродуктов обусловлен содержанием в них:

- А) минеральных солей железа и меди;
- В) смолистых и асфальтеновых веществ;
- С) гуминовых веществ;
- Д) порфириновых комплексов;
- Е) твердых парафинов и ароматики.

2. Цвет нефти и нефтепродуктов обусловлен содержанием в них:

- А) сераорганических и смолисто-асфальтеновых веществ;
- В) солей железа и хрома;
- С) солей железа и гуминовых веществ;
- Д) порфириновых комплексов;
- Е) ароматических углеводородов.

3. Оптическая активность нефтепродуктов – это:

- А) способность отражать свет;
- В) способность вращать плоскость поляризации света;
- С) отношение падающего света к свету, отражаемому нефтепродуктом;

- D) отношение отражаемого нефтепродуктом света к падающему свету;
- E) способность диспергировать свет.

4. Показателем преломления нефтепродуктов называется:

- A) отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления луча;
- B) способность нефтепродукта вращать плоскость поляризации света;
- C) способность нефтепродукта к свечению в отраженном свете;
- D) отношение отражаемого нефтепродуктом света к падающему свету;
- E) отношение синуса угла преломления луча к синусу угла падения луча.

5. Наименьшим значением показателя преломления обладают:

- A) нормальные алканы;
- B) изоалканы;
- C) циклоалканы;
- D) гетероатомные соединения;
- E) ароматика.

6. К парафиново-нафтеновым нефтям относят сырье с показателем преломления:

- A) не более 1,4900;
- B) не менее 1,4900;
- C) 1,4850 – 1,4890;
- D) 1,4890 – 1,4899;
- E) более 1,4850.

7. С повышением температуры показатель преломления нефтепродукта:

- A) растет;
- B) снижается;
- C) проходит через максимум;
- D) не изменяется;
- E) изменяется незначительно.

8. Зависимость показателя преломления от температуры выражается формулой:

- A) $n_D^{20} = n_D^t - \alpha(t - 20)$;
- B) $n_D^{20} = n_D^t - \alpha(t + 20)$;
- C) $n_D^{20} = n_D^t + \alpha(t - 20)$;
- D) $n_D^{20} = n_D^t - \alpha(20 - t)$;
- E) $n_D^{20} = \alpha(t + 20) - n_D^{20}$.

9. Флуоресцентность нефтепродуктов может быть обусловлена присутствием в них:

- A) полиядерных ароматических углеводородов;
- B) смолистых и асфальтеновых веществ;
- C) жидких и твердых n-парафинов;
- D) циклоалканов и их гомологов;
- E) циклоалканов и их алкилпроизводных.

10. С утяжелением состава нефтяной фракции показатель преломления:

- A) растет;
- B) снижается;
- C) проходит через максимум;
- D) не изменяется;
- E) изменяется незначительно.

Лабораторная работа 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Введение. Нефть и нефтепродукты представляют собой сложную органическую смесь. Поэтому они не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое. Влияние температуры на агрегатное состояние нефти и нефтепродуктов имеет большое значение для их транспортировки и использования.

Низкотемпературные свойства нефти, дизельных и котельных топлив, а также нефтяных масел характеризуются температурой застывания.

Карбюраторные и реактивные топлива, содержащие ароматические углеводороды, характеризуются температурой начала кристаллизации.

Карбюраторные, реактивные и дизельные топлива характеризуются температурой помутнения.

Указанные характеристики не являются физическими константами, однако достаточно четко определяют температурный диапазон практического применения соответствующих нефтепродуктов.

Температурой застывания называется температура, при которой нефть или нефтепродукты в стандартных условиях теряют свою подвижность. В отличие от температуры кристаллизации индивидуальных веществ нефть и нефтепродукты не имеют четкой точки температуры застывания, поскольку они многокомпонентны по своему составу. Температура застывания нефтей изменяется в довольно широких пределах: от 0 – (–)2 °C до (–)35 °C. Экстремальные значения температуры застывания имеют малопарафинистая убинская нефть (–62°C) и высокопарафинистая Тасбулатская нефть (+35 °C). От температуры застывания нефти и нефтепродуктов зависят условия их транспортировки, хранения и эксплуатации.

На температуру застывания нефти и нефтепродукта существенное влияние оказывает содержание парафинов, способных при соответствующих температурах к структурированию и образованию ассоциатов (надмолекулярных структур). С увеличением молекулярной массы углеводородов (особенно *n*-алканов) их ассоциирующая способность возрастает, и соответственно с утяжелением нефтяных фракций (бензиновая, дизельная, остаточная масляная) повышается их температура застывания. С позиций физико-химической механики нефтяных дисперсных систем температура застывания нефти (нефтепродукта) определяется как переход из свободно-дисперсного в связанно-дисперсное (твердое) состояние. На формирование и устойчивость надмолекулярных структур в нефтях и нефтепродуктах при низких температурах можно влиять веществами, называемыми депрессаторами. К природным депрессаторам относятся смолисто-асфальтеновые вещества.

Температура застывания характеризует возможную потерю текучести нефтепродукта в зоне низких температур. Чем больше содержание парафинов (твердых углеводородов), тем выше температура застывания нефтепродукта. Следует отметить, что потеря текучести может быть связана и с увеличением вязкости продукта с понижением температуры. Например, кинематическая вязкость остаточного авиамасла при 50 °C равна 2 ст, при 0 °C – 130 ст, а при (–)25 °C она повышается до 3500 ст. При такой высокой степени вязкости масло теряет подвижность и его невозможно прокачивать.

Температурой начала кристаллизации принято называть температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы (твердые углеводороды). Температура начала кристаллизации карбюраторных и реактивных топлив не должна превышать (–)60 °C. По этой причине в зимних сортах бензина нежелательно наличие высокого содержания ароматических углеводородов. При повышенном содержании бензола и некоторых других ароматических углеводородов эти высокоплавкие соединения могут выпадать из топлива в виде кристал-

лов, что приводит к засорению топливных фильтров и остановке двигателя.

Температура помутнения – это температура, при которой топливо в условиях испытания начинает мутнеть.

Температура помутнения указывает на склонность топлива поглощать при низких температурах влагу из воздуха (это особенно опасно для авиационных топлив, поскольку образующиеся кристаллики льда могут засорять топливоподающую аппаратуру, что может привести к аварийным ситуациям).

Температуру помутнения определяют визуально или оптическим методом. Следует иметь в виду, что если топливо содержит воду, то при охлаждении оно мутнеет из-за выпадения кристаллов льда.

Показатели низкотемпературных свойств товарных топлив принято нормировать. Так, температура застывания топлива марки З (зимнее) для быстроходных дизелей должна быть не выше $(-35 - (-45)^\circ\text{C}$, а температура помутнения не выше $(-25 - (-35)^\circ\text{C}$. Жесткие ограничения предъявляют к реактивным топливам, для которых температура начала кристаллизации не должна превышать $(-55)^\circ\text{C}$.

Температуру застывания рекомендуется определять только после термообработки нефти для исключения «тепловой предистории» пробы и выявления зависимости ее от химического состава нефти. При определении температуры застывания предварительную термообработку нефти (нефтепродукта) проводят при 50°C – эта температура соответствует в среднем температуре плавления твердых углеводородов (парафина), выделенных из различных нефтей. Таким образом, путем термообработки исходные нефтяные пробы приводят в одинаково стабильное состояние.

Техника безопасности работы в лаборатории

При выполнении лабораторной работы студент обязан:

– работать в халате, в случае необходимости использовать индивидуальные средства защиты (очки, маска, респиратор, резиновые перчатки);

- работать под тягой;
- работать аккуратно, соблюдать чистоту;
- сливать отработанные растворы в специально предназначенные для этой цели сливы;
- соблюдать правила безопасности при работе с электроприборами;
- бережно обращаться с химической посудой, реактивами, оборудованием;
- выполнить работу в соответствии с ее описанием.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Цель работы: определение температуры застывания нефтепродуктов стандартным методом.

Приборы и реактивы:

1. Стеклоаналитическая пробирка высотой 160 ± 10 мм и внутренним диаметром 20 ± 1 мм;
2. Стеклоаналитическая пробирка высотой 130 ± 10 мм и внутренним диаметром 40 ± 2 мм;
3. Термометры;
4. Водяная баня;
5. Штатив;
6. Серная кислота или олеум;
7. Этиловый спирт;
8. Твердый диоксид углерода.
9. Нефтепродукт.

Методика определения температуры застывания. Определение проводят согласно ГОСТ 20287-7-1. Сущность метода заключается в предварительной термообработке пробы анализируемой нефти (нефтепродукта) с последующим охлаждением до температуры, при которой нефть (нефтепродукт) теряет подвижность.

Обезвоженную пробу нефти (нефтепродукта) наливают в сухую чистую стеклоаналитическую пробирку высотой 160 ± 10 мм и внутренним диаметром 20 ± 1 мм до кольцевой метки (на расстоянии 30 мм от дна пробирки) так, чтобы она не растеклась по стенкам пробирки. Затем в пробирку с помощью пригнанной

корковой пробки вставляют соответствующий термометр (по предполагаемой температуре застывания). При этом термометр должен проходить по оси (середине) пробирки, а его резервуар находится на расстоянии 8-10 мм от дна пробирки. Неподвижность термометру придает вторая корковая пробка, надетая примерно на середину нижней части термометра.

Пробирку с анализируемой нефтью (нефтепродуктом) и термометром помещают в водяную баню и термостатируют при 50 ± 1 °C, пока не установится равновесие по температуре. Затем пробирку вынимают из бани, вытирают насухо и вставляют с помощью корковой пробки в пробирку-муфту, высотой 130 ± 10 мм и внутренним диаметром 40 ± 2 мм. Если температура застывания анализируемой нефти (нефтепродукта) ниже 0 °C, то в пробирку-муфту предварительно наливают 0,5-1 мл серной кислоты, олеума или другого осушителя. Осушитель в пробирке-муфте необходим для поглощения влаги из воздуха и предупреждения появления на стенках росы при охлаждении. Собранный прибор закрепляют в штативе в вертикальном положении. Когда анализируемая нефть (нефтепродукт) охладится до 35 ± 5 °C, прибор опускают в охлаждающую смесь. В качестве охлаждающей смеси применяют этанол с твердым диоксидом углерода или другие реагенты, обеспечивающие необходимую температуру. Температура охлаждающей смеси должна быть на 5 °C ниже предполагаемой температуры застывания нефти (нефтепродукта). Температуру охлаждающей смеси поддерживают с точностью до ± 1 °C.

Когда анализируемая нефть (нефтепродукт) примет предполагаемую температуру застывания, прибор наклоняют под углом 45° и выдерживают в таком положении, не вынимая из охлаждающей смеси, в течение 1 мин. Затем прибор вынимают из охлаждающей смеси, быстро вытирают и наблюдают за смещением мениска анализируемой нефти (нефтепродукта).

Если мениск нефти (нефтепродукта) сместится, то пробирку с нефтью (нефтепродуктом) отсоединяют от пробирки-муфты и снова нагревают на водяной бане до 50 ± 1 °C. Новое определение проводят при температуре на 4 °C ниже предыдущей. Исследование продолжают до тех пор, пока при некоторой температу-

ре мениск не перестанет смещаться. Затем пробирку с нефтью (нефтепродуктом) отсоединяют от пробирки-муфты и снова нагревают на водяной бане до 50 ± 1 °С. Новое определение проводят при температуре на 4 °С выше предыдущей. Анализ продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск нефти (нефтепродукта) не перестанет смещаться.

Установив границу температуры застывания анализируемой нефти (нефтепродукта) с точностью до 4 °С, определение повторяют, снижая или повышая температуру испытания на 2 °С. Исследование продолжают до тех пор, пока мениск нефти (нефтепродукта) не перестанет смещаться. Зафиксированная температура является температурой застывания анализируемой нефти (нефтепродукта). При повторном (проверочном) испытании при температуре на 2 °С выше установленной температуры застывания мениск нефти (нефтепродукта) должен смещаться.

Для определения температуры застывания нефти (нефтепродукта) проводят два параллельных испытания. Второе испытание проводят при температуре на 2 °С выше температуры, установленной в первом испытании. Среднее арифметическое результатов двух параллельных испытаний принимают за температуру застывания анализируемой нефти (нефтепродукта). Расхождения между результатами не должны превышать 2 °С.

Литература

1. Химия нефти и газа / под ред. В.А. Проскурякова и А.Е. Драпкина. – Л.: Химия, 1989.
2. Мозговой И.В., Давидан Г.М., Олейник Л.Н. Химия и физика нефти и газа: курс лекций. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 199 с.
3. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учеб. пособие для вузов / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
4. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Техника, 2004. – 288 с.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение температур застывания, начала кристаллизации и помутнения нефти (нефтепродуктов).
2. От каких факторов зависит температура застывания нефти и нефтепродуктов.

3. Опишите требования, предъявляемые к температурам застывания различных видов топлив.
4. Объясните, почему с утяжелением углеводородного состава топлив увеличивается их температура застывания.
5. Объясните, какое влияние на температуру застывания нефтяных фракций оказывает содержание в них n-парафинов.
6. Опишите основные пределы значений температур застывания нефти и нефтепродуктов.
7. Объясните зависимость величины температуры застывания от углеводородного состава нефтяных фракций.
8. Раскройте требования к нормативам показателей низкотемпературных свойств товарных топлив.
9. Объясните, что характеризует температура помутнения нефтяной фракции.
10. Объясните, что характеризует температура начала кристаллизации нефтяной фракции.

Тестовые задания

1. Температура застывания нефти и нефтепродуктов преимущественно зависит от содержания в них:

- A) асфальтенов;
- B) твердых n-парафинов;
- C) ароматики;
- D) асфальтенов;
- E) полициклических наftenов.

2. Под температурой помутнения топлива понимают:

- A) способность в условиях испытания изменять цвет;
- B) способность поглощать при низких температурах влагу из воздуха;
- C) способность в условиях испытания изменять вязкость;
- D) способность в условиях испытания изменять температуру кипения;
- E) способность в условиях испытания разделяться на фракции.

3. Под температурой начала кристаллизации топлива понимают:

- A) температуру образования твердых частиц в топливе;
- B) температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы;
- C) температуру, при которой топливо становится неподвижным;
- D) температуру, при которой топливо теряет свою подвижность;
- E) температуру, при которой увеличивается вязкость топлива.

4. Температура застывания характеризует:

- A) снижение плотности нефти при охлаждении;
- B) снижение вязкости нефтепродукта в зоне низких температур;

- С) потерю текучести нефтепродукта в зоне низких температур;
- Д) выпадение твердых углеводородов в осадок;
- Е) расслоение нефтепродуктов в зоне низких температур.

5. Температурный диапазон практического применения нефтепродуктов характеризуют:

- А) температуры помутнения, начала кристаллизации, застывания;
- В) температура застывания;
- С) температуры помутнения и застывания;
- Д) температура начала кристаллизации;
- Е) температуры помутнения и начала кристаллизации.

6. С утяжелением нефтяных фракций их температура застывания:

- А) повышается;
- В) снижается;
- С) не изменяется;
- Д) увеличивается в три раза;
- Е) снижается в три раза.

7. Температура застывания нефти (нефтепродукта) характеризуется как:

- А) переход из свободно-дисперсного в связанно-дисперсное (твердое) состояние;
- В) переход из связанно-дисперсного (твердого) состояния в свободно-дисперсное;
- С) переход из связанно-дисперсного (жидкого) состояния в свободно-дисперсное;
- Д) переход из свободно-дисперсного (жидкого) состояния в связанно-дисперсное;
- Е) переход из низкомолекулярного состояния в высокомолекулярное.

8. Увеличение молекулярной массы и ассоциирующей способности углеводородов нефти (особенно *n*-алканов) приводит к:

- А) повышению температуры застывания;
- В) снижению температуры застывания;
- С) не влияет на температуру застывания;
- Д) увеличивает температуру застывания в сотни раз;
- Е) снижает температуру застывания в десятки раз.

9. К нефтяным природным депрессаторам относятся:

- А) жирные кислоты;
- В) смолисто-асфальтеновые вещества;
- С) фенолы;
- Д) алкилнафталины и *n*-парафины;
- Е) ароматические углеводороды.

10. Депрессаторы при низких температурах оказывают влияние на формирование в нефтях:

- А) неустойчивых надмолекулярных структур;
- В) устойчивых ассоциатов;
- С) устойчивых надмолекулярных структур;
- Д) неустойчивых ассоциатов;
- Е) коагулятов.

Лабораторная работа 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Введение. Значение определения вязкости для нефтехимии и нефтепереработки. Вязкость нефти и нефтепродуктов является важным физико-химическим параметром, необходимым для оценки запасов нефти, для проектирования и разработки нефтяных месторождений, для выбора способа транспортировки и схемы переработки нефти и нефтяного сырья, в топливном производстве.

Вязкостью называется свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

Для характеристики нефтепродуктов используются показатели кинематической, динамической и условной вязкости.

Динамическая вязкость (η) – это отношение действующего касательного напряжения к градиенту скорости при заданной температуре. Единица измерения динамической вязкости – Па·с, на практике используют обычно мПа·с. Величина, обратная динамической вязкости, называется *текучестью*.

В основе определения динамической вязкости лежит формула Пуазейля, которая позволяет производить расчет вязкости путем измерения времени истечения жидкости через капиллярные трубки:

$$\eta = \frac{\pi \cdot \Delta P \cdot r^4 \cdot \tau}{8V \cdot L},$$

где ΔP – разность давлений истекаемой жидкости на концах капилляра; V – объем жидкости, протекающей через капилляр; τ – время истечения жидкости в объеме; L – длина капилляра; r – радиус капилляра.

Определение динамической вязкости требует наличия источника постоянного давления или постоянного приложения

напряжения на жидкость. Это приводит к дополнительным техническим трудностям, сложности воспроизведения и трудоемкости анализа. Поэтому становится необходимым определение кинематической и условной вязкости.

Кинематическая вязкость (ν) – это отношение динамической вязкости к плотности жидкости при температуре определения:

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

где η – динамическая вязкость, ρ – плотность жидкости.

Единицей измерения кинематической вязкости является – $\text{м}^2/\text{с}$, или $\text{мм}^2/\text{с}$.

Сущность метода определения кинематической вязкости заключается в замене постоянного давления (внешней силы) давлением столба жидкости, которое равно произведению высоты столба жидкости на ее плотность и ускорение силы тяжести. Замена приводит к значительному упрощению и наибольшему распространению метода определения кинематической вязкости с помощью стеклянных капиллярных вискозиметров.

Условная вязкость – это отношение времени истечения нефтепродукта при заданной температуре ко времени истечения дистиллированной воды при 20 °С.

Условная вязкость измеряется в градусах ВУ (°ВУ) (если испытание проводится в стандартном вискозиметре по ГОСТ 6258-85), секундах Сейболта и секундах Редвуда (если испытание проводится на вискозиметрах Сейболта и Редвуда).

Соотношение между различными единицами кинематической и динамической вязкости приведено в табл. 1-2.

Таблица 1

Соотношение единиц кинематической вязкости (ν)

Единицы	$\text{мм}^2/\text{с}$ (сСт)	$\text{см}^2/\text{с}$ (Ст)	$\text{м}^2/\text{с}$	$\text{м}^2/\text{ч}$
$\text{мм}^2/\text{с}$ (сСт)	1	10^{-2}	10^{-6}	$3,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{см}^2/\text{с}$ (Ст)	10^2	1	10^{-4}	0,36
$\text{м}^2/\text{с}$	10^6	10^4	1	$3,6 \cdot 10^3$
$\text{м}^2/\text{ч}$	$2,78 \cdot 10^2$	2,78	$2,78 \cdot 10^{-4}$	1

Таблица 2

Соотношение единиц динамической вязкости

Единицы	Микропуаз (мкП)	Сантипуаз (сП)	Пуаз [г/(см·с)]	Па·с [кг/(м·с)]	кг/(м·ч)	кг·с/м ²
Микропуаз (мкП)	1	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	3,6 · 10 ⁻⁴	1,02 · 10 ⁻⁸
Сантипуаз (сП)	10 ⁴	1	10 ⁻²	10 ⁻³	3,6	1,02 · 10 ⁻⁴
Пуаз [г/(см·с)]	10 ⁶	10 ²	1	10 ⁻¹	3,6 · 10 ²	1,02 · 10 ⁻²
Па·с [кг/(м·с)]	10 ⁷	10 ³	10	1	3,6 · 10 ³	1,02 · 10 ⁻¹
кг/(м·ч)	2,78 · 10 ³	2,78 · 10 ⁻¹	2,78 · 10 ⁻³	2,78 · 10 ⁻⁴	1	2,84 · 10 ⁻³
кг·с/м ²	9,81 · 10 ⁷	9,81 · 10 ³	9,81 · 10 ²	9,81	3,53 · 10 ⁴	1

Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (через трубку с диаметром капилляра 5 мм) под воздействием силы тяжести. Определение условной вязкости применяют для нефтепродуктов, дающих непрерывную струю в течение всего испытания, для которых нельзя определить кинематическую вязкость по ГОСТ 33-82. Ее определяют для нефтяных топлив (мазотов).

Определение кинематической вязкости 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 · 10⁴ Па·с, применяют автоматический капиллярный вискозиметр (ГОСТ 7163-84). Динамическую вязкость природных битумов, тяжелых нефтей и нефтепродуктов (неньютоновские жидкости) определяют в ротационных вискозиметрах.

Динамическую вязкость в пластовых условиях принято подразделять на три класса:

- с малой вязкостью (менее 5 мПа·с);
- с повышенной вязкостью (5-30 мПа·с);
- с высокой вязкостью (более 30 мПа·с).

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 составляет 10 000 мПа·с.

В странах СНГ принято разделять углеводородное сырье по значению динамической вязкости на нефти и природные битумы. Вязкость природных битумов в десятки и сотни раз превышает вязкость обычных нефтей. Например, Ромашкинская карбоновая нефть при температуре 20 °С имеет вязкость 150 мПа·с. Подобную вязкость природные битумы показывают при температуре выше 60 °С.

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

Влияние температуры на вязкость нефти и нефтепродуктов. Вязкость газов и жидкостей зависит от температуры. С понижением температуры вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава.

Тяжелые топливные фракции, масла и котельные топлива обладают очень малой вязкостью при 100 °С, однако с понижением их температуры она заметно возрастает. Поэтому при низких температурах ухудшаются эксплуатационные свойства сма-

зочных материалов и условия подачи котельных топлив к форсункам.

Зависимость вязкости от температуры носит криволинейный характер, присущий данному нефтепродукту.

На практике важно иметь возможность небольшим числом опытных определений дать представление о вязкости при различных температурах. Известны различные эмпирические уравнения, позволяющие описать эту зависимость. Зависимость вязкости от температуры описывается эмпирической формулой Вальтера:

$$\lg [\lg(v_t + 0.6)] = A - B \lg T,$$

где A и B – постоянные величины.

Графически эта зависимость в логарифмических координатах представляет собой прямую. На основании формулы Вальтера построены сетчатые диаграммы, в которых на оси абсцисс нанесены значения, пропорциональные $\lg T$, а на оси ординат – значения, пропорциональные $\lg[\lg(v+0,6)]$. Таким образом, достаточно знать вязкость нефтепродукта при двух температурах, чтобы определить ее при любой температуре внутри этого температурного интервала. Опубликованы номограммы, позволяющие пользоваться значениями как абсолютной, так и условной вязкости.

Для оценки вязкостнотемпературных свойств масел применяют также следующие показатели:

- индекс вязкости (ИВ);
- температурный коэффициент вязкости (ТКВ);
- вязкостнотемпературный коэффициент (ВТК) (используется очень редко).

Индекс вязкости – это отношение кинематической вязкости нефтепродукта при 50 °С к вязкости при 100 °С:

$$\text{ИВ} = v_{50}/v_{100}$$

Он характеризует только пологость вязкостно-температурной кривой при высоких температурах, когда вязкость изменяется уже относительно мало.

Поскольку многие масла и другие нефтепродукты эксплуатируются в широком диапазоне температур, то характер температурной кривой вязкости служит для них важной качественной характеристикой. Чем эта кривая (зависимость) более пологая, тем выше качество масла.

Наименьшей вязкостью и наиболее полой кривой вязкости обладают алифатические углеводороды. Наибольшей вязкостью и наиболее крутой кривой вязкости обладают ароматические (преимущественно би- и полициклические) углеводороды. Вязкость разветвленных алканов незначительно меньше вязкости их изомеров нормального строения и мало изменяется при снижении температуры. Наличие в молекулах углеводородов колец увеличивает вязкость и ее изменение с понижением температуры.

Температурный коэффициент вязкости (ТКВ) характеризует зависимость вязкости от температуры в интервале от 0 до 100 °С или от 20 до 100 °С. Исходными данными для его расчета являются значения кинематической вязкости при 0, 50 и 100 °С.

Таким образом, ТКВ представляет собой отношение градиента вязкости в данном температурном интервале к значению кинематической вязкости при 50 °С, умноженному на 100. Его определяют в диапазоне от 0 до 100⁰ С и от 20 до 100⁰ С по формулам:

$$TKB_{0-100} = (\nu_0 - \nu_{100}) / \nu_{50};$$

$$TKB_{20-100} = 1,25(\nu_{20} - \nu_{100}) / \nu_{50};$$

На практике для оценки вязкостнотемпературных свойств масел широко используется *индекс вязкости Дина и Девиса*. Это отношение вязкости исследуемого масла при 37,8 °С (100 °F) и 98,9 °С (210°F) к вязкости при этих температурах эталонных масел, вязкость которых при 98,9 °С была бы равна вязкости испытуемого масла в условных единицах (секундах Сейболта). Индекс вязкости одного масла равняется 100 (пенсильванская парафинистая нефть), а другого 0 (смолистая нефть мексиканского

побережья). Далее по таблицам следует найти, чему равна вязкость этих эталонных масел при $37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вычислить индекс вязкости Дина и Девиса по формуле. Многие нефти, а также некоторые масла при охлаждении до определенной температуры образуют дисперсные системы в результате кристаллизации или коагуляции части входящих в них компонентов. В этом случае течение жидкости перестает быть пропорциональным приложенной нагрузке (не подчиняется закону Ньютона) из-за образовавшейся внутри жидкости структуры коагулированных (кристаллизованных) частиц какого-то компонента (асфальтенов, парафинов, церезинов и др.) Вязкость таких систем носит название *структурной*. Для разрушения структуры требуется определенное усилие, которое называется *пределом упругости*. После разрушения структуры жидкость приобретает ньютоновские свойства и ее течение становится пропорциональным приложенному усилию. Иногда образование пространственной структуры в нефтепродуктах может быть желательным, например в битумах для придания им большей твердости или в консистентных смазках для уменьшения их текучести при эксплуатационных температурах.

Значения вязкости нефтепродуктов. Важным эксплуатационным показателем в технологии топлив и масел является – прокачиваемость. Прокачиваемость моторных топлив и топлив для газотурбинных и котельных установок существенно зависит от их вязкости. Например, количество бензина с вязкостью $0,65\text{ мм}^2/\text{с}$, поступающего в двигатель за одну минуту, составляет 100 г, а бензина с вязкостью $1,0\text{ мм}^2/\text{с}$ – 95 г. В технических требованиях на товарные топлива и смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения значения вязкости. Так, топлива для быстроходных дизелей должны иметь кинематическую вязкость при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в пределах $1,5\text{--}6,0\text{ мм}^2/\text{с}$.

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 неньютоновскими жидкостями. Причиной структурной вязкости яв-

ляется содержание в нефти и нефтепродукте смолисто-асфальтовых 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:

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

где ν – вязкость при заданной температуре, $\text{мм}^2/\text{с}$; $t_{\text{ср.кип.}}$ – средняя температура кипения фракции, $^{\circ}\text{C}$; T – температура, K .

Кинематическую вязкость прямогонных фракций (керосин, дизель, газойль), имеющих плотность $\rho_4^{20} = 0,77-0,90$, и сернистых и высокосернистых нефтей при 20°C и 50°C можно рассчитать по следующим эмпирическим формулам:

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

$$\ln \ln(\nu_{50} + 0,35) = 17,25\rho_4^{20} - 14,535.$$

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

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

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

Для величин условной и кинематической вязкости выведена эмпирическая зависимость:

для η от 1 до 120 сСт:

$$\nu_t = (7.24 \text{BY}_t - 6.25/\text{BY}_t)$$

или

$$v_t = (7.31 \text{ ВУ}_t - 6.31/\text{ВУ}_t);$$

для $\eta > 120$ сСт: $v_t = 7.4 \text{ ВУ}_t$.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Цель работы: Определение кинематической вязкости нефти и нефтепродуктов в соответствии с ГОСТ 33-82.

Приборы и реактивы:

Вискозиметр стеклянного типа (ВПЖТ или ВПЖ);

Термостат;

Резиновая трубка;

Водоструйный насос или резиновая груша;

Стакан на 50-100 мл;

Секундомер;

Нефтепродукт.

Методика проведения эксперимента. 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 типа: 1ШЖТ-1, ВПЖТ-2, ВИЖТ (ГОСТ 10028—81). Допускается использование вискозиметров типа: ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-4, ВИЖ (ГОСТ 10028 81). В лабораторной практике наиболее распространены вискозиметры Пинкевича типа ВПЖТ-4 и ВПЖТ-2 (рис. 1).

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, либо водоструйного насоса, либо 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 сто-

роны 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 метки M_2 (с погрешностью не более 0,2 с). Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2 %.

Кинематическую вязкость в $\text{мм}^2/\text{с}$ вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C \cdot \tau,$$

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

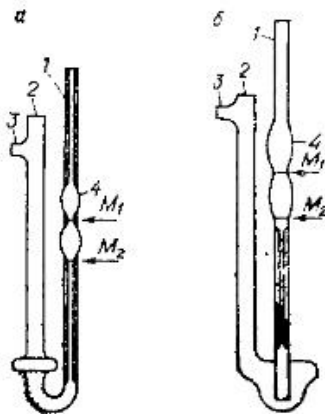


Рис. 1. Вискозиметры Пинкевича:

а– ВПЖТ–4; б– ВПЖТ–2
1, 2– колено; 3– отводная трубка; 4–расширение капиллярной трубки;
 M_1 , M_2 – метки

Динамическую вязкость в мПа·с исследуемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

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

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

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

- Температуры измерения – (-60 ± 30), (-30 ± 15), (15 ± 150);
- Допускаемые расхождения, % – (±2,5), (±1,5), (±1.2)

Результаты экспериментов заносят в таблицу:

№ опыта	C_2 , мм ² /с ²	τ_1, c	τ_2, c	τ_3, c	τ, c	ν , мм ² /с	ρ , г/см ³
1							
2							

Литература

1. Химия нефти и газа / под ред. В.А. Проскурякова и А.Е. Драпкина. – Л.: Химия, 1989.
2. Мозговой И.В., Давидан Г.М., Олейник Л.Н. Химия и физика нефти и газа: курс лекций. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 199 с.
3. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учеб. пособие для вузов / И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
4. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: Техника, 2004. – 288 с.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение динамической вязкости нефти и нефтепродуктов.
2. От каких факторов зависит кинематическая вязкость нефти и нефтепродуктов.
3. Опишите требования, предъявляемые к вязкостным свойствам различных видов топлив.
4. Объясните, почему с утяжелением углеводородного состава топлив увеличивается их вязкость.

5. Объясните, какое влияние на кинематическую вязкость нефтяных фракций оказывает содержание в них н-парафинов.
6. Дайте определение величины условной вязкости нефти (нефтепродуктов).
7. Объясните зависимость величины вязкости от углеводородного состава нефтяных фракций.
8. Перечислите основные типы вискозиметров, используемых для определения вязкости.
9. Объясните, как зависит вязкость нефтяной фракции от температуры.
10. Объясните, что характеризует индекс вязкости Дина и Девиса.

Задачи

1. Кинематическая вязкость нефти из месторождения – $\nu_{20}=15,9$ мм²/с. Определить ее условную и динамическую вязкости при той же температуре, если $\rho_4^{20} = 0,8731$.
2. Фракция 240-350 °С нефти имеет кинематическую вязкость $\nu_{20}=8,4$ мм²/с и $\nu_{50}=3,6$ мм²/с. Найти кинематическую и условную вязкости этой фракции при 70 °С.
3. Кинематическая вязкость компонента дизельного топлива при 20 °С равна 5,6 мм²/с, а при 50 °С – 2,6 мм²/с. Какой будет кинематическая вязкость при 0 °С?
4. Легкий прямогонный масляный дистиллят характеризуется следующими вязкостными показателями: $\nu_{50}=14,5$ мм²/с и $\nu_{100}=3,9$ мм²/с. Определить индекс вязкости дистиллята.
5. Фракция нафтенопарафиновых углеводородов, выделенная из масляного погона, имеет кинематическую вязкость $\nu_{50}=31$ мм²/с и $\nu_{100}=7$ мм²/с. Каков индекс вязкости фракции?
6. Моторное масло с $\nu_{100}=8 \cdot 10^{-6}$ м²/с и ИВ=95 эксплуатируется в двигателе автомобиля. Какова будет вязкость масла в момент запуска двигателя при температуре 10 °С?
7. Для приготовления смеси взяты базовые масла М-8 ($\nu_{100}=8$ м²/с) и М-14 ($\nu_{100}=14$ м²/с). Найти вязкость смеси при той же температуре, если соотношение компонентов 1:1 по объему.
8. Смесь состоит из 70% масляной фракции I ($\nu_{50}=14,5 \cdot 10^{-6}$ м²/с) и 30% масляной фракции II ($\nu_{50}=55 \cdot 10^{-6}$ м²/с). Определить вязкость смеси при 50°С.
9. Для смеси из 35% масляного погона I и 65% масляного погона II, где вязкость погона I $\nu_{50}=12,5$ м²/с и $\nu_{100}=3,5$ м²/с, вязкость погона II $\nu_{40}=28,5$ м²/с, определить кинематическую вязкость при 40 °С.
10. Кинематическая вязкость смеси двух масляных дистиллятов $\nu_{50}=35$ м²/с, вязкость каждого из них соответственно 20 и 45 мм²/с. Каково соотношение между дистиллятами в смеси?

11. В каком соотношении нужно смешать масла с условной вязкостью $\text{ВУ}_{20}=16$ и $\text{ВУ}_{20}=7,5$, чтобы получить масло с вязкостью $\text{ВУ}_{20}=11$?

Тестовые задания

1. Раскройте понятие вязкости:

- А) это свойство жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой;
- В) это свойство различных жидкостей протекать через капилляр с определенной характерной для нее скорости;
- С) это свойство различных жидкостей протекать через капилляр с определенной скоростью в зависимости от температуры;
- Д) это свойство жидкостей оказывать сопротивление газовому потоку при протекании через капилляр;
- Е) это отношение скорости истечения жидкости из капилляра к ее плотности.

2. Динамическая вязкость – это:

- А) это свойство жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой;
- В) это свойство различных жидкостей протекать через капилляр с определенной характерной для нее скорости;
- С) это отношение действующего касательного напряжения к градиенту скорости при заданной температуре;
- Д) это свойство жидкостей оказывать сопротивление газовому потоку при протекании через капилляр;
- Е) это отношение скорости истечения жидкости из капилляра к ее плотности.

3. Динамическую вязкость нефти в пластовых условиях подразделяют на:

- А) маловязкие, средневязкие;
- В) маловязкие, повышенновязкие, высоковязкие;
- С) маловязкие, вязкие, очень вязкие;
- Д) вязкие, невязкие;
- Е) маловязкие, высоковязкие.

4. Динамическая вязкость маловязкой нефти в пластовых условиях соответствует:

- А) 5-30 мПа·с;
- В) 5-10 мПа·с;
- С) < 5 мПа·с;
- Д) < 0,5 мПа·с;
- Е) < 30 мПа·с.

5. Для характеристики нефти и нефтепродуктов используют следующие показатели вязкости:

- A) относительная, динамическая, кинематическая;
- B) кинематическая, динамическая;
- C) условная, кинематическая, динамическая;
- D) абсолютная, усредненная, условная;
- E) абсолютная, динамическая, кинематическая.

6. Динамическую вязкость в пластовых условиях подразделяют на:

- A) 5 классов;
- B) 3 класса;
- C) 10 классов;
- D) 4 класса;
- E) 2 класса.

7. Пределом упругости нефти называют:

- A) усилие, необходимое для разрушения надмолекулярной структуры неньютоновской жидкости;
- B) усилие, необходимое для разрушения надмолекулярной структуры ньютоновской жидкости;
- C) потерю текучести;
- D) снижение вязкости при понижении температуры жидкости;
- E) повышение вязкости при понижении температуры жидкости.

8. Температурный коэффициент вязкости характеризует:

- A) зависимость вязкости от температуры в интервале от 0 до 150 °C;
- B) зависимость вязкости от температуры в интервале от 0 до 200 °C;
- C) зависимость вязкости от температуры в интервале от 20 до 150 °C;
- D) зависимость вязкости от температуры в интервале от 0 до 100 °C;
- E) зависимость вязкости от температуры в интервале от 20 до 80 °C.

9. Индекс вязкости это:

- A) отношение кинематической вязкости нефтепродукта при 50 °C к вязкости при 100 °C;
- B) отношение кинематической вязкости нефтепродукта при 50 °C к условной вязкости при 100 °C;
- C) отношение кинематической вязкости нефтепродукта при 50 °C к средней вязкости при 100 °C;
- D) отношение динамической вязкости нефтепродукта при 50 °C к вязкости при 100 °C;
- E) отношение кинематической вязкости нефтепродукта при 50 °C к динамической вязкости при 50 °C.

10. Кинематическая вязкость это:

- А) отношение плотности жидкости к ее динамической вязкости при температуре определения;
- В) отношение динамической вязкости к плотности жидкости при температуре определения;
- С) отношение плотности жидкости к ее динамической вязкости при температуре 50 °С;
- Д) отношение плотности жидкости при 20 °С к плотности воды при 4 °С;
- Е) отношение плотности жидкости при 4 °С к плотности воды при 20 °С

Лабораторная работа 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ГАЗА ПО ВОЗДУХУ

Введение. *Природный газ* представляет собой смесь углеводородных и неуглеводородных соединений и элементов, находящихся в пластовых условиях в газообразной фазе в виде отдельных скоплений либо в растворенном в нефти или воде состоянии, а в стандартных условиях – только в газообразной фазе.

К основным компонентам пластового газа относятся метан и его гомологи. Газ часто содержит сероводород, гелий, оксид углерода, азот и инертные газы, иногда ртуть. Промышленное значение имеют: этан при содержании в газе 3% и более, гелий при концентрации в свободном газе 0,05 % и в растворенном в нефти газе 0,035%, сероводород при содержании 0,5%. Природный газ не содержит свободного водорода, монооксида углерода, кислорода, олефинов или ацетилен, хотя во многих залежах имеются диоксид углерода, азот и сероводород. Ряд месторождений природного газа, большинство из которых располагается в США, содержит промышленные концентрации гелия.

Природный газ называется «сухим», если он почти не содержит бензина (менее 1 л на 25 м³ газа). «Жирный» газ может быть получен, как путем сжатия и охлаждения газа, так и путем его абсорбции нефтью. Полученные жидкости называются сжиженным нефтяным газом и имеют разнообразное применение.

Промышленные месторождения горючего природного газа встречаются в виде обособленных скоплений, в виде газонефтяных месторождений, в которых газообразные углеводороды полностью или частично растворены в нефти или находятся в свободном состоянии и заполняют повышенную часть залежи или верхние части сообщающихся между собой горизонтов газонефтяной свиты; в виде газоконденсатных месторождений, в которых газ обогащен жидкими, преимущественно низкокипящими углеводородами.

Нефтяные попутные газы – это углеводородные газы, сопутствующие нефти и выделяющиеся из нее при сепарации. Количество газов (в м³), приходящееся на 1 т добытой нефти, зависит от условий формирования и залегания нефтяных месторождений и может изменяться от 1-2 до нескольких тыс. м³/т нефти. В отличие от газов природных горючих, состоящих в основном из метана, они содержат значительные количества этана, пропана, бутана и др. предельных углеводородов. Кроме того, в них присутствуют пары воды, а иногда и азот, углекислый газ, сероводород и редкие газы (гелий, аргон).

Классификация природных и промышленных газов.

Промышленные газы подразделяют на четыре группы:

- горючие газовые смеси (природный газ, газы коксования после улавливания химпродуктов (бензол и др.), генераторные газы, образующиеся при неполном окислении углей кислородом воздуха, колошниковый газ –отходящий газ доменного процесса);

- газы, применяемые как химическое сырье (различные газы и их смеси: этилен, газ колчеданных печей, содержащий 6-9% SO₂, кислород, азот и др.);

- отбросные газы (дымовые газы различных промышленных топок и печей и отработанные газы химических и других производств);

- воздух производственных помещений (воздух из вытяжной вентиляции, содержащий примеси газов или паров, характерных для данного производства).

По химическому составу выделяют три основных группы горючих природных газов: углеводородные, азотные и углекислотные. Особые свойства газов – их большая способность мигрировать как в свободном, так и водорастворенном состоянии – обуславливают смешивание газов разного происхождения и вместе с тем их широкое распространение в природе. Огромная масса горючих газов находится в растворенном состоянии в подземных водах. Значительное количество углеводородных газов связано с органическими веществами, как рассеянными в осадочных породах, так и образующими ископаемые угли, которые содержат много метана (до 50 и более м³/т).

Главным компонентом природных горючих газов является метан. Его содержание в нефтяных газах достигает от 20-30% до 80% от состава газовой смеси. Легкие метановые нефти содержат газы, состоящие на 20-30% из тяжелых углеводородов. Тяжелые нефти содержат преимущественно метан. Соотношение метана и его гомологов меняется в нефтяных газах с увеличением возраста пород. Газы древних отложений более обогащены тяжелыми углеводородами и азотом, чем молодые. В отличие от своих гомологов метан обладает наибольшей подвижностью и одновременно наименьшей растворимостью в воде и способностью к адсорбции, поэтому он опережает другие углеводородные газы при миграции. Устойчивость к химическим воздействиям обусловлена отсутствием у метана связей С-С, менее прочных, чем С-Н.

По сравнению с молекулами жидкости молекулы газов удалены друг от друга на неизмеримо большие расстояния, чем их собственные размеры. С этим связаны некоторые особые свойства газов, например способность к сжатию со значительным изменением объема, заметное повышение давления с ростом температуры и т.д. Поведение газообразных веществ достаточно полно объясняет кинетическая теория газов, основу которой составляют законы газового состояния Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля. Эти законы могут быть выражены объединенным уравнением (законом) Клайперона-Менделеева:

$$pV = NRT,$$

где R – универсальная газовая постоянная, значение которой зависит от выбора системы единиц. Так, в СИ, где давление выражено в паскалях, объем – в кубических метрах и температура – в кельвинах, для одного моля газа $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Зависимость между парциальными давлениями компонентов газовой смеси (p_i) и общим давлением (p) в системе устанавливается законом Дальтона:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n = \sum p_i,$$

где $p_i = p_i'$.

В соответствии с законом Рауля в условиях равновесия можно записать:

$$p = x'_1 p_{n_1} + x'_2 p_{n_2} + \dots + x'_n p_{n_n} = \sum x'_i p_{n_i}$$

$$\text{или } p_{n_i} x'_i = p y'_i.$$

Приведенные выше законы полностью справедливы для идеальных газов. Углеводородные газы и нефтяные пары можно приближенно считать идеальными газами, особенно при невысоких давлениях. При расчетах допустимо использовать все названные законы. Об особых случаях расчета будет сказано ниже.

Напомним, что в приложении к газам существуют нормальные и стандартные условия, которые при одном и том же давлении (101,3 кПа) отличаются только температурой (273 К и 293 К, соответственно для нормальных и стандартных условий). Параметры, характеризующие состояние газа в нормальных условиях, имеют индекс 0 (V_0, p_0, T_0), в стандартных – 20 (V_{20}, p_{20}, T_{20}). Приведение объема газа к нормальным или стандартным условиям легко осуществляется по формулам:

$$V_0 = V \frac{T_0 \cdot p}{T \cdot p_0}; \quad V_{20} = V \frac{293 p}{T \cdot p_0}.$$

Плотность газа и ее значение в газопереработке. *Плотность* является одним из основных параметров, характеризующих свойства и состав природного газа. Природные газы, из газовых месторождений, состоящие в основном из метана, имеют меньшую плотность, чем газы нефтяных месторождений, получаемые при добыче нефти. Это связано с тем, что газы нефтяных месторождений имеют большее количество тяжелых углеводородов.

Как и для жидкости, плотность газа может быть выражена абсолютным или относительным значением.

Абсолютная плотность газа равна его массе в единице объема, в системе СИ она выражается кг/м³. Величину, обратную плотности, называют *удельным объемом* и измеряют в м³/кг.

Относительная плотность газа – это отношение массы газа m к массе воздуха $m_в$, взятых в одинаковых объемах и при тех же температуре и давлении:

$$\rho_г = m / m_в.$$

При определении относительной плотности газов и паров нефтепродуктов в качестве стандартного вещества берут воздух при нормальных условиях ($T=273$ К, $p=101,3$ кПа).

Масса любого идеального газа при нормальных условиях равна его молярной массе, поделенной на объем, занимаемый одним молем, т.е.:

$$\rho_0 = M / 22,4,$$

где: ρ_0 – плотность газа при н.у.

Тогда для относительной плотности газа по воздуху можно записать:

$$\rho_г = M / 28,9,$$

где: M – молярная масса воздуха, г/моль.

Существует несколько методов определения плотности:

– объемно-весовой метод истечения, основанный на использовании ареометра и пикнометра;

– метод истечения, основанный на использовании эффузиометра (наиболее удобный).

Под *плотностью тела* понимают отношение массы тела в состоянии покоя к его объему:

$$\rho = m / V,$$

где: ρ – плотность газа, кг/м³; m – масса газа, кг; V – объем газа, м³.

Плотность газа ρ_0 при н.у.(0,1013 МПа; 273К) можно определить по формуле:

$$\rho_0 = M/22,41,$$

где M – молекулярная масса.

Если плотность газа задана при давлении 0,1013 МПа, то пересчет ее на другое давление (P) при той же температуре для идеального газа осуществляется по формуле:

$$\rho = \rho_0 \cdot P / 0,1013.$$

Плотность природного газа при заданных давлении и температуре определяется по формуле:

$$\rho_{p.e.} = \rho_0 \cdot \frac{P \cdot T_0 \cdot z_0}{P_0 \cdot T \cdot z},$$

где: ρ_0 – плотность газа при н.у. ($P_0=0,1013$ МПа; $T_0=273$ К); z_0 и z –коэффициенты сверхсжимаемости при н.у. и в заданных условиях.

Коэффициент сверхсжимаемости характеризует отклонение реального газа от законов идеального газа при н.у. ($z_0 \approx 1$).

В газовой промышленности для характеристики природных газов применяются понятие относительной плотности газа по воздуху.

Относительной плотностью газа по воздуху называется отношение плотности газа при данных давлении и температуре к плотности воздуха при тех же условиях:

$$\bar{\rho} = \rho_0 / 1,293.$$

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Цель работы: обучение студентов определению относительной плотности газа по воздуху методом истечения при помощи эффузиометра.

Методика выполнения работы: знакомство с работой, сборка и апробирование аппаратуры, определение плотности газа методом истечения, обработка результатов, оформление работы.

Определение плотности газа методом истечения. Этот метод заключается в измерении времени истечения в атмосферу через отверстие малого диаметра равных объемов газа и воздуха, находящихся при одинаковых давлениях и температуре.

По закону Грэма, соотношение скоростей протекания равных объемов разных газов ($\mathcal{V}_g / \mathcal{V}_a$) через отверстие при одинаковых давлениях и температуре обратно пропорционально соотношению корней квадратных от их плотности (ρ_g / ρ_a):

$$\mathcal{V}_g / \mathcal{V}_a = \sqrt{\rho_a / \rho_g}. \quad (1)$$

Время истечения газов согласно закону Грэма прямо пропорционально к корням квадратным от их плотности:

$$t_g / t_a = \sqrt{\rho_g / \rho_a}. \quad (2)$$

Отсюда можно определить относительную плотность по воздуху:

$$\bar{\rho} = \rho_g / \rho_a = t_g^2 / t_a^2. \quad (3)$$

В формулах(1-3) индекс «г» относится к газу, а индекс «а» к воздуху, плотность которого определяется.

Схема установки для определения относительной плотности газа по воздуху (модели эффузиометра). Прибор сос-

тоит из стеклянной пипетки с двумя метками (рис. 1). Верхний конец пипетки заканчивается выходным потрубком 5 с малым отверстием, а нижний конец соединен с трехходовым краном 6, к нему через резиновую трубку присоединена напорная воронка 4.

В качестве вытесняющей жидкости использована вода. Газ впускается в пипетку через резиновый потрубок 3. Из пипетки газ выдавливается в воздух через малое отверстие в выходном потрубке давлением водяного столба, создаваемого напорной воронкой.

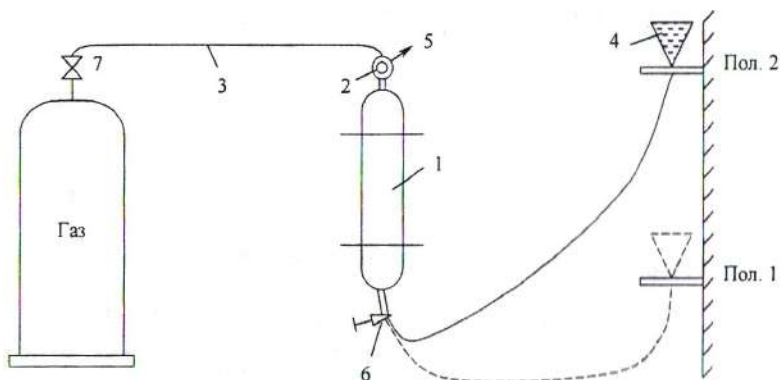


Рис. 1. Установка для определения относительной плотности газа по воздуху

Порядок выполнения работы

1. Подготовить табл.1 для 3-х замеров.
2. Привести прибор в исходное положение 1: напорная воронка с водой в верхнем положении, трехходовой кран 2 сообщает внутреннюю полость пипетки 1 с атмосферой при отключенной линии от напорной воронки 4.
3. Произвести смачивание стенок пипетки водой и заполнить ее воздухом. Для этого переключить трехходовой кран в положение 2, при котором внутренняя полость пипетки сооб-

щается с напорной воронкой и перекрывается линия с атмосферой (в нижней части пипетки).

После полного смачивания внутренней поверхности пипетки водой необходимо опустить напорную воронку в нижнее положение и заполнить пипетку воздухом (за счет создаваемого при опускании напорной воронки разрежения в пипетке).

Таблица 1

Результаты замеров проб газа

№ замера	$t_{\text{в}}, \text{с}$	$t_{\text{г}}, \text{с}$	$t_{\text{в ср}}, \text{с}$	$t_{\text{г ср}}, \text{с}$
1				
2				
3				

4. Привести прибор в положение 1.

5. Взять секундомер и переключить трехходовой кран в положение 2 и произвести замер времени вытеснения воздуха водой от нижней метки пипетки до верхней ($t_{\text{в}}$). Замер времени вытеснения в секундах (с) выполнить не менее трех раз.

6. В исходном положении 2 заполнить пипетку газом. Для этого открыть редуктор 7 баллона с газом 8 (в лаборатории используется баллон с пропан-бутановой смесью).

7. После заполнения пипетки газом закрыть редуктор 7 и переключить трехходовой кран в положении 2.

8. Взять секундомер и произвести замер времени вытеснения газа водой от нижней метки пипетки до верхней ($t_{\text{г}}$). Замер времени вытеснения выполнить не менее 3-х раз.

9. Результаты замеров занести в таблицу 1.

10. Определить относительную плотность газа по воздуху, используя формулу 3.

Определить относительную плотность газа по воздуху в соответствии с данными, приведенными в качестве примера в таблице 2.

Вариант задания для проведения измерений взять у преподавателя.

Таблица 2

Вариант 1 (Пример)

№ замеров	$t_{в}, ^\circ\text{C}$	$t_{г}, ^\circ\text{C}$
1	12	14
2	13	15
3	11	16

Литература

1. Лалазарян Н.В., Омаров П.О. Лабораторный практикум: методические указания к выполнению газовых и газоконденсатных месторождений. – Алматы: КазНТУ, 1994.
2. Коротаев Ю.П., Ширковский А.И. Добыча, транспорт и подземное хранение газов. – М.: Недра, 1984.
3. Требин Ф.А., Макогон Ю.Ф., Басниев К.С. Добыча природного газа. – М.: Недра, 1976.
4. Гвоздев Б.П., Гриценко А.И., Корнилов А.Е. Эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений: справочное пособие. – М.: Недра, 1989.
5. Боровая М.С., Нехамкина Л.Г. Лаборант нефтяной и газовой лаборатории. – М.: Недра, 1990.

Правила оформления отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе содержит следующие разделы:

- название работы;
- краткое введение в теорию и практику лабораторной работы;
- методика выполнения работы;
- схема установки и ее краткое описание;
- первичные результаты эксперимента в виде таблиц и графиков;
- обработка результатов с анализом погрешностей эксперимента, необходимые расчеты и обсуждение результатов;
- выводы;
- список использованной литературы.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определение понятий «плотность», «абсолютная плотность», «относительная плотность» газа.
2. Раскройте, какие методы используют для определения относительной плотности газа.
3. Объясните, что собой представляет эффузиометр.

4. Сформулируйте закон Грэма о скорости истечения газов через малые сечения.
5. Разъясните, какой природный газ называют «сухим».
6. Разъясните, какой природный газ называют «жирным».
7. Перечислите основные методы определения плотности природного газа.
8. Опишите, как классифицируют горючие газы по их химическому составу.
9. Дайте классификацию промышленных газов по группам.
10. Перечислите основные компоненты, входящие в состав пластового газа.

Задачи

1. Определить вместимость баллона, в который можно закачать 6 м^3 газа, измеренного при нормальных условиях. Максимальное давление в баллоне 15 МПа .
2. Во сколько раз возрастет давление в герметичном газовом резервуаре, если температура окружающего воздуха повысится с 10 до 24°C ?
3. При давлении 360 кПа и температуре 400 К газ занимает объем $1,2 \text{ м}^3$. Найти число молей газа.
4. Газ в количестве 9 кг находится в сосуде вместимостью 3 м^3 при 298 К и 462 кПа . Найти молярную массу газа.
5. Определить объем газа при нормальных условиях, если при температуре 120°C и давлении 790 кПа его объем равен $16,3 \text{ м}^3$.
6. Используя уравнение (2.1), найти плотность метана и этана при нормальных условиях.

Тестовые задания

1. Абсорбция это:

- А) поглощение газов жидкой фазой;
- В) поглощение твердой фазы газовой;
- С) поглощение газов твердой фазой;
- Д) поглощение газов газами;
- Е) нет ответа.

2. Мольная доля газа в жидкой фазе зависит:

- А) от соотношения парциального и общего давления;
- В) от парциального давления;
- С) от общего давления;
- Д) природы газа;
- Е) природы растворителя.

3. Как изменится мольная доля газа в растворителе, если увеличить общее давление:

- А) увеличится;

- В) уменьшится;
- С) не изменится;
- Д) произойдет химическое превращение;
- Е) нет ответа.

4. Как изменится мольная доля газа в растворителе, если увеличить температуру:

- А) уменьшится;
- В) увеличится;
- С) не изменится;
- Д) произойдет химическое превращение;
- Е) нет ответа.

5. Основным компонентом природного газа является:

- А) метан;
- В) этан;
- С) пропан;
- Д) бутан;
- Е) бензол.

6. Основным компонентом попутного газа является:

- А) метан;
- В) этан;
- С) пропан;
- Д) бутан;
- Е) бензол.

Лабораторная работа 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Введение. Значение содержания воды в газопереработке.

В составе природных газов, как правило, всегда содержатся пары воды. Это можно объяснить тем, что залежи газа находятся в контакте со связанной, красной или подошвенной водой.

Количественное содержание влаги в газе характеризуется следующими параметрами:

1. *Точка росы* – это температура, при которой начинается конденсация содержащихся в газе паров воды. Газ при этом содержит максимально возможное количество водяных паров и называется насыщенным. Точку росы можно определить, как температуру, при которой парциальное давление водяного пара, содержащегося во влажном газе, равно давлению насыщенного водяного пара при той же температуре;

2. *Влагоемкость* – это максимально возможное весовое количество водяных паров, содержащееся в единице объема или веса газа при данных давлении и температуре;

3. *Влагосодержание* – это количество водяных паров, фактически содержащееся в единице объема или веса газа при данных давлении и температуре;

4. *Относительная влажность* – это отношение влагосодержания к влагоемкости в процентах или долях единицы.

Содержание водяных паров в газе зависит от давления, температуры и состава газа:

- чем выше температура при неизменном давлении, тем большее количество воды в виде пара содержится в газе;

- с увеличением давления при неизменной температуре количество водяных паров уменьшается;

- чем выше молекулярный вес газа, тем больше водяных паров содержится в единице объема или веса газа;

- присутствие тяжелых углеводородов, углекислого газа и сероводорода в газе увеличивает его влагосодержание;

– наличие азота в газе приводит к уменьшению влагосодержания, так как этот компонент менее растворим в воде и способствует уменьшению отклонения газовой смеси от законов идеального газа;

– наличие в пластовой воде растворенных солей уменьшает влагосодержание газа, так как при растворении в воде солей снижается парциальное давление паров воды.

Одной из главных причин осложнений при транспорте природного газа является наличие в нем парообразной и жидкой влаги. Эта влага может вызвать коррозию металла и привести к образованию гидратов. В связи с этим необходимо постоянно контролировать влагосодержание газа в процессе добычи и транспорта газа.

Существует много методов для определения влагосодержания природных газов. Определить количество влаги в газе можно следующими методами:

- 1) по номограмме;
- 2) расчетным путем по формулам;
- 3) экспериментально (в данном случае весовым методом).

Анализ газовых смесей и количественное определение содержания отдельных газообразных веществ, а также определение основных свойств газа имеют большое практическое значение во многих отраслях промышленности. Газовый анализ применяют при контроле и регулировании производственных процессов, связанных с переработкой, выделением или поглощением газов. Его используют для технологического контроля процессов горения, металлургических производств, почти всех процессов химической, газовой и нефтяной промышленности. Методы анализа газов разнообразны и основаны на химических или физических свойствах газов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Цель работы: обучение студентов наиболее распространенным методам определения влагосодержания газа, применяемым в газовой промышленности с последующим сопоставлением результатов, полученных различными методами.

Определение влагосодержания газа расчетным путем.
Влагосодержание природных газов можно рассчитать по следующим формулам:

$$W = 804 \cdot \frac{q}{P - q};$$

$$W = \left(\frac{A}{P} + B \right) \cdot C_p \cdot C_t \cdot C_s,$$

где: W – влагосодержание, кг/1000м³; q – упругость насыщенных паров при данной температуре, МПа; P – общее давление влажного газа, МПа; A – коэффициент, равный влагосодержанию идеального газа и определяемый по таблице 1; B – коэффициент, зависящий от температуры газа; C_p – коэффициент, учитывающий отклонения плотности данного газа от плотности $\bar{\rho}=0.6$, т.е. поправка на плотность; C_t – поправка на температуру; C_s – поправка на минерализацию. Значения A , B , C_p , C_t , C_s определяются по таблицам 1-5 в зависимости от температуры, плотности газа и минерализации пластовой воды, контактирующей газом.

Таблица 1

**Поправочный коэффициент к влажности в зависимости
от содержания солей C_s**

Содержание солей, г/л	Поправка на содержание солей, C_s
0	1,000
5	0,989
10	0,977
15	0,966
20	0,954
25	0,973
30	0,931
35	0,920
40	0,908

Таблица 2

**Поправочный коэффициент к влажности в зависимости
от температуры C_t**

Темпе- ратура, C^0	Поправка на температуру при давлении, МПа						
	0,1	0,5	1	2	3	4	5
0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
-5	0,930	0,946	0,955	0,961	0,965	0,968	0,970
-10	0,875	0,885	0,900	0,912	0,922	0,938	0,945
-15	0,838	0,855	0,870	0,884	0,898	0,910	0,920
-20	0,800	0,824	0,845	0,862	0,875	0,887	0,897
-25	0,755	0,805	0,826	0,842	0,860	0,877	0,891
-30	0,750	0,790	0,812	0,830	0,849	0,868	0,885
-35	0,739	0,755	0,800	0,820	0,836	0,863	0,879
-40	0,727	0,767	0,790	0,813	0,825	0,860	0,875

Таблица 3

**Поправочный коэффициент к влажности в зависимости
от плотности газа C_p**

Плот- ность газа	Поправка на плотность при температуре, 0C					
	10	50	60	90	120	150
0,6	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
0,8	0,996	0,992	0,986	0,978	0,97	0,962
1,0	0,995	0,991	0,983	0,971	0	0,948
1,2	0,994	0,990	0,980	0,964	0,96	0,933
1,4	0,990	0,975	0,953	0,923	0	0,852
1,6	0,976	0,968	0,920	0,892	0,95	0,805
1,8	0,935	0,925	0,890	0,850	0	0,752
					0,90	
					0	
					0,86	
					5	
					0,82	
					5	

Таблица 4

**Значение коэффициентов А и В для расчета влагосодержания
в газе с относительной плотностью $\bar{\rho}=0.6$, находящегося
в контакте с пресной водой**

Темпера- тура, К	А	В	Темпера- тура, К	А	В
233	0,0145	0,0035	285	1,0720	0,0767
235	0,0178	0,0040	295	2,0150	0,1227
237	0,0219	0,0047	301	2,8700	0,1595
239	0,0267	0,0054	315	6,2700	0,2850
245	0,0472	0,0081	325	10,3000	0,4220
251	0,0803	0,0117	335	16,650	0,599
255	0,1144	0,0151	345	26,000	0,841
263	0,2188	0,0229	355	39,400	1,148
271	0,4030	0,0377	365	58,250	1,377
275	0,5400	0,0464	373	77,600	1,530
279	0,7150	0,0571	383	109,300	2,620

Таблица 5

**Упругость насыщенных паров воды в зависимости
от температуры**

Темпера- тура, К	Q, МПа	Темпера- тура, К	Q, МПа
233	0,0000193	285	0,00143
235	0,0000237	295	0,0027
237	0,0000292	301	0,0038
239	0,0000366	315	0,0084
245	0,000063	325	0,0137
251	0,000107	335	0,022
255	0,000153	345	0,045
263	0,000292	355	0,053
271	0,000538	365	0,078
275	0,000721	373	0,103
279	0,000955	383	0,145

Необходимо отметить, что при повышенных давлениях ($P > 2 \text{ МПа}$) влагосодержание газа, найденное по номограмме (рисунк 2) выше, чем полученное по формуле (9). Это объясняется

значительно большим отклонением водяного пара от законов идеального газа по сравнению с природным газом.

Определение влагосодержания природных газов по номограмме. На рисунке 1 приведена номограмма, построенная в результате обобщения экспериментальных данных по определению влагосодержания газов в широком диапазоне изменения давления и температур равновесного содержания паров в кг на 100 м^3 природного газа с относительной плотностью $\bar{\rho}=0.6$, не содержащего азот и находящегося в контакте с пресной водой. Погрешность определений газов с относительной плотностью 0.6 по данной номограмме не превышает $\pm 10 \%$, что допустимо для технологических целей. Ошибки в основном зависят от состава газа.

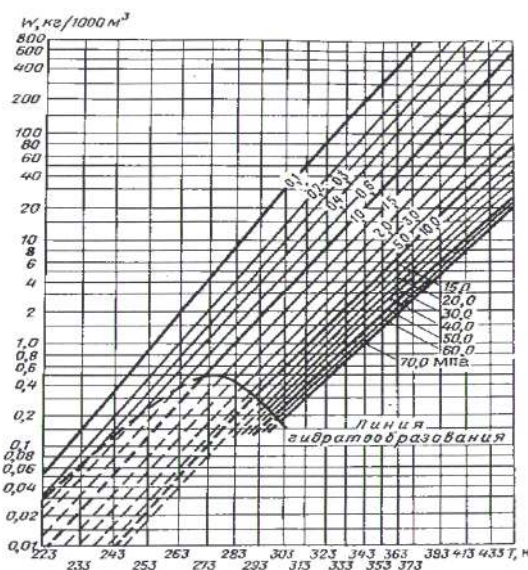


Рис. 1. Номограмма равновесного содержания паров воды для газа, находящегося в контакте с пресной водой

Экспериментальное определение влаго-содержания в природных газах. Для получения достоверных данных рекомендуется влагосодержание природных газов определить экспе-

риментально. Одним из экспериментальных методов, получивших широкое применение, является весовой метод. Он применяется при давлении газа, близком к атмосферному давлению. Метод заключается в пропускании определенного количества газа, очищенного от механических примесей, через трубку, заполненную одним из осушителей (хлористый кальций). Привес, полученный в трубках, принимается за вес воды. По привесу рассчитывают содержание паров в газе.

Описание лабораторной установки. Установка для определения влагосодержания газа весовым методом состоит из двух U-образных трубок, заполненных хлористым кальцием, осушку которого рекомендуется проводить при температуре $+200^{\circ}\text{C}$ в течение 4-6 часов (рис. 2). Вторая трубка (2) является контрольной и служит для проверки полноты поглощения влаги в первой рабочей трубке 1. Для измерения расхода газа применяется барабанный газовый счетчик 4 типа ГСБ. Все элементы соединены резиновыми трубками 5. Трехходовой кран 3 предназначен для подачи газа и продувки трубок сухим воздухом.

Методика проведения работы. U-образные трубки, заполненные хлористым кальцием, взвешивают на аналитических весах с точностью до $0,0001\text{ г}$. Результаты записывают в таблицу 6. После этого собирают установку по схеме (рис. 2) и проверяют ее на герметичность. Далее записывают показания барабанного газового счетчика 4 открывают кран газа 3 и одновременно включают секундомер.

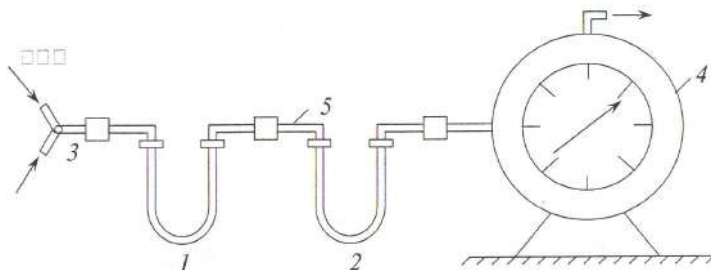


Рис. 2. Установка для определения влагосодержания

Таблица 6

Вес трубки до опыта, г A_1	Вес трубки после опыта, г A_2	Темпера- тура опыта, $^{\circ}\text{C}$	Давле- ние газа, МПа P	Объем пропущен- ного газа, дм^3 V	Плот- ность га- за, кг/м^3 ρ

Через установку пропускают от 10 до 50 см^3 газа с заданной скоростью, а также измеряют температуру в помещении. Газ пропускают в течение 5-10 мин. По окончании закрывают доступ газа и снимают показание счетчика. Затем трубки продувают сухим воздухом в объеме 0,2-0,5 дм^3 , отсоединяют трубки и каждую из них взвешивают на аналитических весах. Определение считается успешным, если вес контрольной трубки не изменился. Все результаты записываются в таблицу 7.

Содержание воды в газе рассчитывают по формулам:

$$W_1 = \frac{(A_2 - A_1)1000K}{V} \text{ г/м}^3$$

$$W_2 = \frac{(A_2 - A_1)100K}{V\rho} \%$$

где W – содержание паров воды в граммах на кубометр газа; A_1 – вес трубки до опыта, г; A_2 – вес трубки после опыта, г; V – объем пропущенного газа, дм^3 ; ρ – плотность газа, кг/м^3 ; K – коэффициент приведения газа к н.у. ($K = P_0 T / (P T_0)$).

Задание

Определить влагосодержание газа при различных давлениях и температурах по номограмме и сопоставить результаты с полученными по номограмме (рис. 1). Результаты свести в табл. 7

в соответствии с вариантами, приведенными в табл. 8. Объяснить отклонения результатов, полученных разными методами.

Таблица 7

Давле- ние, МПа	Влагосодержание газа					
	При температуре 20 °С		При температуре 60 °С			
	По формулам		Поно- мограм- ме	По форму- лам		По номо- грамме
	1	2		1	2	
0,1						
0,5						
1,0						
1,5						
2,0						
2,5						
5.0						

Таблица 8

Варианты заданий

№ варианта	Относительная плотность газа, доли единицы	Содержание солей, г/л
1	0,6	0
2	0,6	5
3	1,0	10
4	0,6	15
5	0,8	0
6	0,8	5
7	0,8	10
8	1,0	15
9	1,2	25
10	1,0	0
11	1,2	5
12	0,6	10
13	0,8	15
14	1,0	20
15	1,2	0
16	1,0	5
17	1,2	10
18	1,2	20

Литература

1. Лалазарян Н.В., Омаров П.О. Лабораторный практикум: методические указания к выполнению газовых и газоконденсатных месторождений. – Алматы: КазНТУ, 1994.
2. Коротаев Ю.П., Ширковский А.И. Добыча, транспорт и подземное хранение газов. – М.: Недра, 1984.
3. Требин Ф.А., Макогон Ю.Ф., Басниев К.С. Добыча природного газа. – М.: Недра, 1976.
4. Гвоздев Б.П., Гриценко А.И., Корнилов А.Е. Эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. Справочное пособие. – М.: Недра, 1989.
5. Боровая М.С., Нехамкина Л.Г. Лаборант нефтяной и газовой лаборатории. – М.: Недра, 1990.

Правила оформления отчета по лабораторной работе

Отчет по лабораторной работе содержит следующие разделы:

- название работы;
- краткое введение в теорию и практику лабораторной работы;
- методика выполнения работы;
- схема установки и ее краткое описание;
- первичные результаты эксперимента в виде таблиц и графиков;
- обработка результатов с анализом погрешностей эксперимента, необходимые расчеты и обсуждение результатов;
- выводы;
- список использованной литературы.

Вопросы для самоконтроля

1. Объясняется, чем обусловлена необходимость постоянного контроля и количеством влаги.
2. Дайте определение понятий «точка росы», «влагоемкость», «влагосодержание», «относительная влажность».
3. Объясните, как меняется влагосодержание газа с изменением температуры, давления, минерализации пластовой воды и состава газа.
4. Перечислите методы определения влагосодержания в газах.
5. Объясните, чем объясняется отклонение значений влагосодержания газов, определенных по формулам, от истинных значений?
6. Объясните сущность гравиметрического метода определения влагосодержания.
7. Опишите расчетные формулы для определения влагосодержания газа.

Задачи

1. Определить плотность пропана при 150 кПа и 80°C.
2. Средняя молярная масса водородсодержащего газа, применяемого в процессе каталитического риформинга, равна 3,5 г/моль. Рассчитать плотность этого газа при 450°C и 3 МПа.
3. Газовая смесь состоит из метана и водорода, парциальные давления которых равны $p_{\text{CH}_4} = 78 \text{ кПа}$, $p_{\text{H}_2} = 479 \text{ кПа}$. Определить содержание (в молярных долях) компонентов смеси.
4. Рассчитать плотность газовой смеси, состоящей из 14 кг пропана, 11 кг этана и 8 кг этилена. Плотности индивидуальных газов взять в справочнике.
5. Смешали 3 моля пропана и 7 молей пропилена. Какова плотность полученной смеси?
6. Относительная плотность газовой смеси по воздуху равна 1,3. При какой температуре абсолютная плотность станет равной 7 кг/м³, если давление в системе составляет 640 кПа?
7. Природный газ имеет следующий состав (в объемных процентах): CH₄ – 47,48; C₂H₆ – 1,92; C₃H₈ – 0,93; C₄H₁₀ – 0,56; C₅H₁₂ – 3,08; N₂ – 1,98; CO₂ – 21,55; H₂S – 22,5. Определить плотность газа при нормальных условиях.

Тестовые задания

1. Газовый конденсат это:

- A) раствор углеводородов в газе;
- B) раствор газа в углеводородах;
- C) пропан и бутан;
- D) бутан;
- E) нет ответа.

2. Термическая устойчивость метана связана:

- A) в метане нет связи C-C;
- B) метан инертный газ;
- C) в метане нет связи C-H;
- D) метан атмосферное вещество;
- E) нет ответа.

3. Основное различие природных газов от попутных:

- A) природный газ содержит в основном метан, 93-98%;
- B) природный газ содержит в основном метан, 90-95%;
- C) природный газ содержит большое количество парафинов;
- D) природный газ содержит большое количество газоводного бензина;
- E) природный газ содержит в основном масла, 91-94%.

4. Отношение С:Н в газе (природный газ):

- А) 3:1;
- В) 6.5:1;
- С) 13:1;
- Д) 9.17:1;
- Е) 16:1.

5. Охлаждение газа на 120-140 °С ниже температуры окружающей среды называют:

- А) глубоким охлаждением
- В) процессом замерзанием
- С) процессом кристаллизацией
- Д) процессом абсорбцией
- Е) ионным обменом

6. Для хранения газов используют:

- А) газгольдеры
- Б) сифоны
- В) резервуары
- Г) эксгаустеры
- Д) циклоны

7. В качестве сушильного агента используют:

- А) воздух, газ, перегретый пар
- Б) дымовые газы, восстановительные газы
- В) метан, водород, кислород
- Г) воздух, кислород, водород
- Д) дымовые газы, оксид углерода

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ ПО КЛАССИФИКАЦИИ НЕФТИ И ГАЗА.....	5
Лабораторная работа 1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В НЕФТЕПРОДУКТАХ	8
Лабораторная работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛЬНОСТИ НЕФТЕПРОДУКТОВ	26
Лабораторная работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ	34
Лабораторная работа 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	44
Лабораторная работа 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ	63
Лабораторная работа 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЗАСТЫВАНИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	74
Лабораторная работа 7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	83
Лабораторная работа 8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ГАЗА ПО ВОЗДУХУ	98
Лабораторная работа 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ.....	110

Учебное издание

Каирбеков Жаксынтай
Аубакиров Ермек Айтказынович
Ташмухамбетова Женета Халиловна
Мылтыкбаева Жаннур Каденовна
Смагулова Назым Тлеутаевна

ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА

Редактор *Г. Байшукурова*
Компьютерная верстка *У. Абдикаймовой*
Дизайн обложки *Г. Калиевой*

В оформлении обложки использованы
фото с сайтов www.oil-and-gas.com

ИБ №8470

Подписано в печать 26.08.2015. Формат 60х84 1/16. Бумага офсетная.

Печать цифровая. Объем 7,68. Тираж 150 экз. Заказ №2408.

Издательский дом «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби
050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71.

Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті»

НОВЫЕ КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСКОГО ДОМА «ҚАЗАҚ УНИВЕРСИТЕТІ»

Досжанов Е.О. Бионанотехнология: учебное пособие. – 2015. – 134 с.
ISBN 978-601-04-1294-1

В данном учебном пособии рассмотрены механизмы создания структур и функциональных комплексов на атомно-молекулярном уровне, с помощью биологических прототипов, содержатся материалы по основным вопросам потенциального и реального экологического риска, возникающие при взаимодействии наноматериалов с окружающей средой, а также исследований в области токсикологии и экотоксикологии наноматериалов при их взаимодействии с живыми организмами.

Мансуров З.А. Химическая физика: учебное пособие. – 2015. – 418 с.
ISBN 978-601-04-1024-4

В пособии изложены теоретические представления элементарных процессов в химии, методы исследования элементарных реакций, основные понятия о цепных реакциях, рассмотрены природа и свойства электронно-возбужденных состояний, кинетика фотохимических реакций.

Пособие предназначено для студентов, магистрантов и PhD-докторантов химических факультетов университетов, специализирующихся в области химической физики, нанотехнологии, также оно может быть использовано для ознакомления студентами и специалистами смежных областей науки.

Под ред. проф. Мансурова З.А. СВС-композиционные материалы: монография. – 2015. – 402 с.

ISBN 978-601-04-1247-7

В коллективной монографии опубликованы труды ученых Института проблем горения и зарубежных партнеров, работающих в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Подводятся итоги того, что сделано в том или ином направлении исследований и разработок, обсуждается современное состояние вопроса.

Предназначена специалистам и научным работникам в области химической промышленности, технологии материалов и материаловедения, преподавателям, магистрантам и студентам химических и физических факультетов высших учебных заведений, а также всем, кто интересуется последними достижениями в области самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Литвиненко Ю.А., Умбетова А.К. Хроматографический анализ природных веществ и материалов: учебное пособие. – 2015. – с. 168.

ISBN 978-601-04-1134-0

В учебном пособии приведены сведения о классификации хроматографических методов анализа и области применения каждого из них при идентификации структур веществ органического и природного происхождения; рекомендации при идентификации веществ по значениям R_f , данным газо-жидкостных и жидкостно-жидкостных хроматограмм и т.д. А также даны задачи на закрепление материала.

Учебное пособие к практическим и лабораторным работам рекомендовано для студентов 3-4 курсов специальностей «5B072100 – Химическая технология органических веществ», «5B072000 – Химическая технология неорганических веществ», «5B060600 – Химия» и магистрантов специальности «6M072100 – Химическая технология органических веществ» факультета химии и химической технологии бакалавриата и магистратуры вузов.

По вопросам приобретения обращаться в отдел продаж и маркетинга издательского дома «Қазақ университеті». Контактные тел.: 8 (727) 377-34-11. E-mail: baspa@kaznu.kz, сайт: www.magkaznu.com.