

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания

по выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Химия нефти и газа»
для студентов **направления** подготовки 21.03.01 Нефтегазовое дело
направленность (профиль) «Бурение нефтяных и газовых скважин»

Ставрополь 2026 г.

Введение

При изучении дисциплины «Химия нефти и газа» студенты знакомятся с основными свойствами, методами исследования и разделения нефти и нефтепродуктов.

При изучении курса «Химия нефти и газа» происходит освоение основных методов оценки состава и свойств нефти и нефтепродуктов, определения важнейших физических и физико-химических показателей этих нефтепродуктов, методики проведения экспресс-анализа. Успешное выполнение эксперимента требует знание лабораторного оборудования и тщательного изучения методик. Необходимо не только иметь представление во всех подробностях и последовательности тех или иных операций, но и знание ГОСТов и стандартов, предъявляемых к исследуемым образцам топлива или нефтепродуктов. Методические указания к лабораторному практикуму содержат девять лабораторных работ, описание каждой из которых включает краткое теоретическое введение, порядок выполнения экспериментальной методики, контрольные вопросы и список рекомендуемой литературы. В каждой лабораторной работе приведены нормативные документы, позволяющие на основании проведенных экспериментов и расчетов определить качество исследуемого образца и его соответствие стандарту. Таким образом, при выполнении практикума студент получает не только навыки практического анализа, но и учится способности анализировать полученную в результате эксперимента информацию и учиться работе с нормативной документацией. Основу активных знаний при этом, а также контроль качества усвоения материала могут обеспечить контрольные вопросы, предшествующие выполнению каждой конкретной лабораторной работы. Это к тому же способствует самостоятельной работе студентов.

Содержание

Лабораторная работа № 1. Внешний вид и физические свойства нефти, газовых конденсатов и нефтепродуктов.....	4
Лабораторная работа № 2. Определение плотности нефти и нефтепродуктов ареометром (нефтеденсиметром).....	12
Лабораторная работа № 3. Определение плотности нефти и нефтепродуктов пикнометром.....	19
Лабораторная работа № 4. Метод определения кинематической вязкости нефти и нефтепродуктов....	22
Лабораторная работа № 5. Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах методом потрескивания.....	30
Лабораторная работа № 6. Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах по методу Дина и Старка.....	35
Лабораторная работа № 7. Изучение низкотемпературных свойств нефти и нефтепродуктов.	40
Лабораторная работа № 8. Определение механических примесей в нефти и нефтепродуктах.....	46
Лабораторная работа № 9. Определение фракционного состава нефти.	50

Лабораторная работа № 1. Внешний вид и физические свойства нефти, газовых конденсатов и нефтепродуктов.

ЦЕЛЬ: получение общего представления о внешнем виде и физических свойствах разных типов нефти и нефтепродуктов.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ.

При выполнении лабораторной работы происходит формирование следующих компетенций:

способность воспринимать, накапливать и анализировать фундаментальные и прикладные знания в области естественных и технических наук с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий .

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Нефть (от персидского «нефт» - вспыхивать, воспламеняться) - горючая, маслянистая жидкость со специфическим запахом от светло-коричневого (почти бесцветного) до темно-бурого (почти черного) цвета. С позиции химии нефть – сложная многокомпонентная смесь газообразных, жидких и твердых углеводородов различного химического строения с числом углеродных атомов до 100 и более с примесью гетероорганических соединений серы, азота, кислорода и некоторых металлов.

В настоящее время в России действует государственный стандарт Р 51858-2002, в котором прописаны основные характеристики нефтей, добываемых на территории Российской Федерации.

Цвет нефти варьирует в буро-коричневых тонах (от грязно-жёлтого до тёмно-коричневого, почти чёрного), иногда она бывает чисто чёрного цвета, изредка встречается нефть окрашенная в светлый жёлто-зелёный цвет и даже бесцветная, а также насыщенно-зелёная нефть. Имеет специфический запах, также варьирующий от легкого приятного до тяжелого и очень неприятного. Цвет и запах нефти в значительной степени обусловлены присутствием азот-, серо- и кислородсодержащих компонентов, которые концентрируются в смазочном масле и нефтяном остатке. Большинство углеводородов нефти (кроме ароматических) в чистом виде лишено запаха и цвета.

Нефти различных месторождений отличаются друг от друга по химическому, фракционному составу и физико-химическим свойствам. Очень разнообразен и углеводородный состав нефти.

Определение шифра нефти

В связи с тем, что именно свойства нефти определяют направление и условия ее переработки, влияют на качество получаемых нефтепродуктов, целесообразно объединить нефти различного происхождения по определенным признакам, т.е. разработать такую классификацию нефтей, которая отражала бы их химическую природу и определяла возможные направления их переработки. Существуют различные классификации нефтей: по геохимическому

происхождению, по физико-химическим свойствам, по фракционному и химическому составу, что определяет направления их переработки и возможности получения тех или иных нефтепродуктов.

Определение шифра нефти по технологической классификации

В основу технологической классификации положены признаки, имеющие значение для транспорта, переработки нефтей или получения заданного ассортимента продуктов. Классификация нефтей по технологическим признакам позволяет, с учетом физико-химических свойств нефти и ее фракций, определить вариант технологической схемы переработки конкретной нефти.

За рубежом существует большое число разнообразных технологических классификаций. В России для нефтей, поступающих на переработку, пользуются технологической классификацией нефтей в соответствии с ГОСТ 912-66 или ГОСТ 38.1197-80 и техническими требованиями к нефтям в соответствии с ГОСТ 9965-76.

Технологическая классификация распространяется на нефти России, используемые для производства моторных топлив для двигателей и масел. При классификации как индивидуальных нефтей, так и их смесей учитывают содержание серы в нефтях и нефтепродуктах; потенциальное содержание фракций, выкипающих до 350 °С; потенциальное содержание и качество базовых масел; содержание твердого парафина в нефти и возможность получения реактивных, дизельных зимних или летних топлив и дистиллятных базовых масел с депарафинизацией или без нее (нормы ГОСТ 38.1197-80 приведены в таблице 1).

Наибольшие затруднения вызывает деление нефтей на классы в зависимости от содержания сернистых соединений в нефти и ее фракциях и на виды – по содержанию парафиновых углеводородов в этих нефтях.

По содержанию серы нефти делятся на три класса. Если одно или все дистиллятные топлива, получаемые из малосернистой нефти, содержат серу выше указанных в таблице 1 пределов, то эта нефть должна быть отнесена к нефтям класса I. Нефти, содержащие от 0,51 до 2,0 % (масс.) серы, относятся к классу II. Однако и в этом случае учитывается содержание серы в продуктах: если во всех дистиллятных топливах из данной нефти количество серы не превышает норм, установленных для топлив из малосернистой нефти, то эта нефть должна быть отнесена к классу I, т. е. к малосернистой. В случае если при таком же количестве серы в нефти [0,51-2,0 % (масс.)] одно или все топлива содержат серы больше, чем указано в нормах для сернистой нефти, эта нефть должна быть отнесена к классу II, т. е. к высокосернистым нефтям. По аналогии определяются и высокосернистые нефти, содержащие более 2,0 % (масс.) серы.

В зависимости от содержания парафина в нефтях и возможности получения из них топлива для реактивных двигателей, зимних или летних дизельных топлив и дистиллятных базовых масел без депарафинизации или с ее применением нефти делятся на три вида: П₁, П₂, П₃.

П₁ – нефти малопарафинистые, содержащие не более 1,5 % парафина (с

температурой плавления 50 °С), и при условии, что из нефтей без депарафинизации могут быть получены: топливо для реактивных двигателей с температурой начала кристаллизации не выше минус 60 °С; зимние дизельные топлива (240–350 °С) с температурой застывания не выше минус 45 °С и дистиллятные базовые масла определенного уровня кинематической вязкости при 50 °С с температурой застывания для масел с вязкостью от 8 до 14 мм²/с – минус 30 °С, с вязкостью от 14 до 23 мм²/с – минус 15 °С, с вязкостью от 23 до 52 мм²/с – минус 10 °С.

Таблица 1 – Технологическая классификация нефтей.

Класс	Содержание серы, % (мас.)				Тип (Т)	Содержание фр. до 350 °С, % (мас.)	Группа (М)	Потенциальное содержание базовых масел, % (мас.)		Подгруппа (И)	Индекс вязкости базовых масел	Вид (П)	Содержание парафинов в нефти, % (мас.)	Депарафинизация	
	нефть	бензин (н.к. – 180 °С)	реактивное топливо (120–240 °С)	дизельное топливо (240–350 °С)				на нефть	на мазут, выше 350 °С					не требуется	требуется
1	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,2	1 (легкая)	≥ 55,0	1	> 25,0	> 45,0	1	> 95	1	≤ 1,50	Для получения реактивного и дизельного топлив, дистиллятных базовых масел	—
							2	15,0–24,9	< 45,0	2	90–95				
2	0,51–2,0	≤ 0,1	≤ 0,25	≤ 1,00	2 (средняя)	45,0–54,9	3	15,0–24,9	30–44,9	3	85–89,9	2	1,51–6,00	Для получения реактивного и дизельного летнего топлив	Для получения зимнего дизельного топлива и дистиллятных базовых масел
3	> 2,0	> 0,1	> 0,25	> 1,00	3 (тяжелая)	< 45,0	4	< 15,0	< 30,0	4	< 85	3	> 6,00	—	Для получения реактивного и дизельного топлив, дистиллятных базовых масел

П₂ – нефти парафинистые, содержащие от 1,51 до 6,0 % (масс.) парафина, и при условии, что из нефтей без депарафинизации могут быть получены: топливо для реактивных двигателей с температурой начала кристаллизации не выше минус 60 °С и дизельное летнее топливо (фракция 240–350 °С) с температурой застывания не выше минус 10 °С, а дистиллятные базовые масла – с депарафинизацией.

П₃ – нефти высокопарафинистые, содержащие более 6,0 % парафина, и при условии, что из нефтей не может быть получено без депарафинизации дизельное топливо.

Если из нефти, предварительно отнесенной к виду П₁, не может быть получен хотя бы один из указанных нефтепродуктов без депарафинизации, то эта нефть должна быть отнесена к нефтям вида П₂. В том случае, если из нефти, предварительно отнесенной к виду П₂, может быть получено дизельное топливо без депарафинизации, то эта нефть должна быть отнесена к нефтям вида П₁.

Сочетание обозначений класса, типа, группы, подгруппы и вида составляет шифр технологической характеристики нефтей. Шифр нефти является как бы ее технологическим паспортом, определяющим направление ее

переработки (на топлива или масла, для получения парафинов и т. д.), набор технологических процессов (необходимость включения гидрогенизационных процессов или установок депарафинизации) и качество конечных нефтепродуктов.

Определение шифра нефти по технической классификации.

Для определения единого подхода к техническим требованиям к нефти, производимой нефтегазодобывающими организациями при подготовке к транспортировке по магистральным нефтепроводам, наливным транспортом для поставки потребителям Российской Федерации и на экспорт, с 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ Р 51858-2002 «Нефть. Общие технические условия». Этот стандарт распространяется на нефти, подготовленные нефтегазодобывающими предприятиями к транспортировке и для поставки потребителям. В настоящем стандарте дается определение понятий сырой и товарной нефти.

Сырая нефть – жидкая природная ископаемая смесь углеводородов широкого фракционного 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.

Товарная нефть – нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

В соответствии с новым ГОСТ Р 51858–2002 нефть подразделяют по физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов на классы, типы, группы и виды.

В зависимости от массовой доли серы нефть подразделяют на следующие классы.

Таблица 2 – Класс нефти

Класс нефти	Наименование	Содержание серы, % (масс.)
1	Малосернистая	До 0,60 включительно
2	Сернистая	От 0,61 до 1,80
3	Высокосернистая	От 1,81 до 3,50
4	Особо высокосернистая	Свыше 3,50

По плотности нефти подразделяют на пять типов: 0 – особо легкая; 1 – легкая; 2 – средняя; 3 – тяжелая; 4 – битуминозная. С 1 января 2004 г. обязательно определение плотности при 15°C.

Таблица 3 – Тип нефти

Наименование параметра	Норма для нефти типа				
	0	1	2	3	4
Плотность, кг/м ³ , при					

температуре					
20 °С	Не более 830,0	830,1-850,0	850,1-870,0	870,1-895,0	Более 895,0
15 °С	Не более 833,7	833,8-853,6	853,7-873,5	873,6-898,4	Более 898,4

По степени подготовки нефть подразделяют на группы.

Таблица 4 – Группа нефти

Показатель	Норма для группы		
	1	2	3
Содержание воды, % (масс.), не более	0,5	0,5	1,0
Концентрация хлоридов (хлористых солей), мг/дм ³ , не более	100	300	900
Содержание механических примесей, % (масс.), не более	0,05	0,05	0,05
Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.), не более	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)
Содержание хлорорганических соединений, млн ⁻¹ (ppm)	Не нормируется. Определение обязательно		

По массовой доле сероводорода и легких меркаптанов нефти делятся на виды.

Таблица 5 – Вид нефти

Показатель	Норма для группы		
	1	2	3
Содержание сероводорода, млн ⁻¹ (ppm), не более	20	50	100
Суммарное содержание метил- и этилмеркаптанов, млн ⁻¹ (ppm), не более	40	60	100

Условное обозначение нефти состоит из четырех цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида нефти. При поставке нефти на экспорт к обозначению типа добавляется индекс «э». Структура условного обозначения нефти:



Таким образом, по технической классификации в соответствии с ГОСТ Р 51858–2002 условное обозначение нефти состоит из четырех цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида нефти.

Примеры:

1) Нефть с массовой долей серы 0,15 % (класс 1); с плотностью при температуре 20 °С 811,0 кг/м³, при 15 °С 814,8 кг/м³ (тип 0); с массовой долей воды 0,05 %, массовой концентрацией хлористых солей 25 мг/дм³, массовой долей механических примесей 0,02 %, с давлением насыщенных паров 58,7 кПа (440 мм рт. ст.), с массовой долей органических хлоридов во фракции до температуры 204 °С 1 млн-1 (группа 1); с массовой долей сероводорода 5 млн-1, легких меркаптанов 8 млн-1 (вид 1) обозначается «Нефть 1.0.1.1 ГОСТ Р 51858».

2) Нефть, поставляемая для экспорта, с массовой долей серы 1,15 % (класс 2); с плотностью при температуре 20 °С 865,0 кг/м³, при температуре 15 °С 868,5 кг/м³, с выходом фракций до температуры 200 °С 23 % об., до температуры 300 °С 45 % об., с массовой долей парафина 4 % (тип 2э); с массовой долей воды 0,40 %, с массовой концентрацией хлористых солей 60 мг/дм³, с массовой долей механических примесей 0,02 %, с давлением насыщенных паров 57,4 кПа (430 мм рт. ст.), с массовой долей органических хлоридов во фракции до температуры 204 °С 2 млн-1 (группа 1); с массовой долей сероводорода менее 5 млн-1, легких меркаптанов 7 млн-1 (вид 1) обозначается «Нефть 2.2э.1.1 ГОСТ Р 51858».

Классификация товарных нефтепродуктов

Принято классифицировать нефтепродукты по их назначению, т. е. по направлению их использования в отраслях народного хозяйства. В соответствии с этим различают: моторные топлива, энергетические топлива, нефтяные масла, углеродные и вяжущие материалы, нефтехимическое сырье, нефтепродукты специального назначения.

Моторное топливо в зависимости от принципа работы двигателей подразделяют на: бензины (авиационные и автомобильные), реактивное топливо и дизельное топливо.

Энергетические топлива подразделяют на: газотурбинные, котельные и судовые.

Нефтяные масла подразделяют на смазочные и несмазочные. Смазочные масла подразделяют на моторные для поршневых и реактивных двигателей; и трансмиссионные и осевые, предназначенные для смазки автомобильных и тракторных гипоидных трансмиссий (зубчатых передач различных типов) и шеек осей железнодорожных вагонов и тепловозов.

Индустриальные масла предназначены для смазки станков, машин и механизмов различного промышленного оборудования, работающих в разнообразных условиях и с различной скоростью и нагрузкой. По значению вязкости их подразделяют на легкие (швейное, сепараторное, вазелиновое, приборное, веретенное, велосит и др.), средние (для средних режимов скоростей и нагрузок) и тяжелые (для смазки кранов, буровых установок, оборудования мартеновских печей, прокатных станов и др.).

Энергетические масла (турбинные, компрессорные и цилиндровые) – для смазки энергетических установок и машин, работающих в условиях нагрузки, повышенной температуры и воздействия воды, пара и воздуха.

Несмазочные (специальные) масла предназначены не для смазки, а для применения в качестве рабочих жидкостей в тормозных системах, в пароструйных насосах и гидравлических устройствах, в трансформаторах, конденсаторах, маслонаполненных электрокабелях в качестве электроизолирующей среды (трансформаторное, конденсаторное, гидравлическое, вакуумное), а также такие как вазелиновое, медицинское, парфюмерное, смазочно-охлаждающие жидкости и др.

Углеродные и вяжущие материалы включают: нефтяные коксы, битумы, нефтяные пеки (связующие, пропитывающие, брикетные, волокнообразующие и специальные).

Нефтехимическое сырье. К этой группе можно отнести: арены (бензол, толуол, ксилолы, нафталин и др.), сырье для пиролиза (нефтезаводские и попутные нефтяные газы, прямогонные бензиновые фракции, алкен содержащие газы и др.). А также парафины и церезины. Вырабатываются как жидкие (получаемые карбамидной и адсорбционной депарафинизацией нефтяных дистиллятов), так и твердые (получаемые при депарафинизации масел). Жидкие парафины являются сырьем для получения белкововитаминных концентратов, синтетически жирных кислот и поверхностно-активных веществ.

Нефтепродукты специального назначения подразделяют на:

- Термогазойль (сырье для производства технического углерода).
- Консистентные смазки (антифрикционные, защитные и уплотнительные).
- Осветительный керосин.
- Присадки к топливам и маслам, деэмульгаторы.
- Элементная сера.
- Водород и др.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ: образцы нефти и нефтепродуктов, защитные перчатки.

УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Нефть является природным жидким токсичным продуктом. Контакт с нефтью и нефтепродуктами вызывает сухость кожи, пигментацию или стойкую эритему, приводит к образованию угрей, бородавок на открытых частях тела.

Острые отравления парами нефти и нефтепродуктами вызывают повышение возбудимости центральной нервной системы, снижение кровяного давления и обоняния.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо применять индивидуальные средства защиты. Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефти, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

Запрещается: - глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха; - пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории; - выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Студенты получают задание: изучить 1 вид нефти и 3 вида нефтепродуктов. В соответствии с заданием каждый студент в лабораторном журнале составляет описание нефти и нефтепродуктов по плану: цвет, консистенция, плотность, температура застывания, температура вспышки в закрытом тигле, содержание серы, основные компоненты, основные физико-химические свойства и требования.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА И ЕГО ФОРМА

В отчете к лабораторной работе должно быть отражено:

- Название лабораторной работы
- Цель
- Аппаратура и материалы
- Описание нефти и нефтепродуктов согласно предложенному в соответствии с полученным заданием преподавателя.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое нефть? Приведите классификацию нефтяных месторождений.
2. Технологическая классификация нефтей.
3. Техническая классификация нефтей.
4. Дайте определение понятиям: «сырая нефть», «товарная нефть».
5. Охарактеризуйте компонентный состав нефти.
6. Охарактеризуйте элементный состав нефти.
7. Какие группы углеводородов входят в состав нефти?
8. Что такое «фракция»? Охарактеризуйте фракционный состав нефти. Перечислите основные фракции, выделяемые из нефти на промышленной установке.
9. Какой процесс лежит в основе определения фракционного состава нефти? Охарактеризуйте простую перегону.
10. Можно ли добиться четкого разделения нефтепродуктов на узкие фракции методами простой перегонки? Почему?
11. Охарактеризуйте процессы сложной перегонки нефти.
12. Охарактеризуйте элементарный состав нефти.
13. Приведите классификацию нефтепродуктов.
14. Приведите классификацию нефтяных масел.
15. Перечислите нефтепродукты специального назначения.

ЗАЩИТА РАБОТЫ

Защита работы заключается:

- в выполнении задания и оформлении отчета по лабораторной работе;
- в ответах на контрольные и дополнительные вопросы по лабораторной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2012. - 336 с. : ил., рис.

2. 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.
3. Электронная библиотека Нефть и Газ <http://oilandgas.ucoz.com/>

Лабораторная работа № 2. Определение плотности нефти и нефтепродуктов ареометром (нефтеденсиметром)

ЦЕЛЬ И СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

закрепить понятие о плотности нефти и нефтепродуктов и получить практические навыки по ее определению.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ

При выполнении лабораторной работы происходит формирование следующих компетенций:

способность воспринимать, накапливать и анализировать фундаментальные и прикладные знания в области естественных и технических наук с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий (ОПК-1).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Для нефти и нефтепродуктов плотность является важнейшей физической величиной, определяемой отношением массы вещества к его объему. Единицей измерения плотности в системе СИ служит $1 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$. Например плотность бензинов составляет 730 – и 760 $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, керосинов 780 – 830 $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$, дизельных топлив 840 – 850 $\frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$.

Плотность принято выражать абсолютной и относительной величиной. В практике нефтяного дела чаще определяют относительную плотность. Это безразмерная величина, представляющая отношение плотности нефтепродукта к плотности дистиллированной воды при определенных температурах. В России температура нефтепродукта принята 20°C, плотность воды -4° С, поэтому относительная плотность обозначается ρ_{4}^{20} .

В некоторых зарубежных странах за стандартную принята одинаковая температура нефти (нефтепродукта) и воды, равная 60 °F, что соответствует 15,5 °С. В этом случае, относительная плотность обозначается ρ_{15}^{60} . Взаимный пересчет значений ρ_{4}^{20} и ρ_{15}^{60} производится по формуле:

$$\rho_{15}^{60} = \rho_{4}^{20} + 5\alpha \quad (1)$$

где α - поправка на изменение плотности при изменении температуры на один градус.

В США и других странах широко используется величина плотности, измеряемая в градусах API, связанная с ρ_{40}^t соотношением:

$$\rho_{API} = \frac{141,5}{\rho_{40}^t - 131,5} \quad (2)$$

Плотность нефтей и нефтепродуктов уменьшается с повышением температуры. Эта зависимость имеет линейный характер и хорошо описывается формулой Д. И. Менделеева

$$\rho = \rho^0 - \alpha(t - 20) \quad (3)$$

где ρ – относительная плотность нефтепродукта при заданной температуре t ;

ρ^0 – относительная плотность нефтепродукта при стандартной температуре (20 °C).

Все нефтепродукты представляют собой смеси углеводородов различных групп. Допуская аддитивность их объемов, среднюю плотность нефтепродукта находят по правилу смешения:

$$\rho_{\text{ср}} = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \dots + \rho_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n} \quad (4)$$

или

$$\rho_{\text{ср}} = \frac{m_1 \rho_1 + m_2 \rho_2 + \dots + m_n \rho_n}{m_1 + m_2 + \dots + m_n} \quad (5)$$

где $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ – относительные плотности компонентов смеси;

$V_1, V_2, \dots, V_n$ – соответственно их объемы;

$m_1, m_2, \dots, m_n$ – соответственно их массы.

Расчет по этим формулам не всегда точен, т.к. в одних случаях смешение сопровождается расширением смеси, а в других – сжатием.

Поскольку плотность воды при 4°C равна единице, численные значения относительной и абсолютной плотности совпадают. Умножив значение относительной плотности на 1000, можно получить абсолютную плотность в кг/м³.

Для нефти и нефтепродуктов характерно резкое изменение плотности с изменением температуры. С повышением температуры плотность нефтепродуктов уменьшается, а удельный объем возрастает.

Плотность большинства нефтей в среднем колеблется от 0,80 до 0,90. Высоковязкие смолистые нефти имеют плотность, близкую к единице. На величину плотности нефти оказывает существенное влияние наличие растворенных газов, фракционный состав нефти и количество смолистых веществ в ней. В большинстве случаев чем больше геологический возраст и соответственно больше глубина залегания пласта, тем меньшую плотность имеет нефть. Плотности последовательных фракций нефти плавно

увеличиваются. Плотность узких фракций нефти зависит также от химического состава. Для углеводородов средних фракций нефти с одинаковым числом углеродных атомов плотность возрастает для представителей разных классов в следующем порядке:

нормальные алканы < нормальные алкены < изоалканы < изоалкены < алкилциклопентаны < алкилциклогексаны < алкилбензолы < алкилнафталины

Для бензиновых фракций плотность заметно увеличивается с увеличением количества бензола и его гомологов. Знание плотности нефти и нефтепродуктов необходимо для всевозможных расчетов, связанных с выражением их количества в весовых единицах. Для некоторых нефтепродуктов плотность является нормируемым показателем качества.

Плотность является параметром, характеризующим химическую природу, происхождение и товарное качество нефти или нефтепродукта.

Экспериментально плотность определяют следующими стандартными методами (по ГОСТ 3900): ареометром (плотномер) и пикнометром. Из них наиболее быстрым является ареометрический, а преимуществом пикнометрического метода является использование сравнительно малых количеств анализируемой пробы. Выбор метода зависит от имеющегося количества нефтепродукта, его вязкости, требуемой точности определения и отводимого для анализа времени.

Простейшим прибором для определения плотности жидких нефтепродуктов является ареометр. Градуировка ареометра отнесена к плотности воды при 4 °С, и его показания соответствуют $\rho_{\text{в}}$. Ареометром можно определить плотность только с точностью до 0,001 для маловязких и 0,005 для вязких нефтепродуктов. Для определения плотности высоковязкого (200 мм²/с при 50 °С) нефтепродукта ($\rho_{\text{н}}$) ареометром поступают следующим образом. Нефтепродукт разбавляют равным объемом керосина известной плотности ($\rho_{\text{к}}$) и измеряют плотность смеси ($\rho_{\text{см}}$). Затем рассчитывают плотность нефтепродукта по формуле:

$$\rho_{\text{н}} = \frac{\rho_{\text{см}}(\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{в}})}{\rho_{\text{к}} - \rho_{\text{н}}} \quad (6)$$

Наиболее точный результат достигается при определении плотности пикнометром (до 0,00005). В зависимости от агрегатного состояния нефтепродукта (газ, жидкость и твердое вещество) и его количества применяются пикнометры разной формы и емкости. Пикнометрический метод основан на сравнении массы нефтепродукта, взятого в определенном объеме, с массой дистиллированной воды, взятой в том же объеме и при той же температуре. Единственным недостатком пикнометрического способа является продолжительность определения.

В случае малого количества нефтепродукта для быстрого определения его плотности можно использовать различные эмпирические формулы.

Практическое значение показателя плотности нефти и нефтепродуктов очень велико. В сочетании с другими физико-химическими константами (температура кипения, показатель преломления, молекулярная масса, вязкость

и др.) плотность является параметром, характеризующим химическую природу, происхождение и товарное качество нефти и нефтепродуктов. Так, для фракций с одинаковыми температурами начала и конца кипения плотность наименьшая, если они выделены из парафинистых нефтей, и наибольшая, если они получены из высокоароматизированных нефтей. Фракции, полученные из нафтенно-парафинистых нефтей, занимают по плотности промежуточное положение.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Ареометр, цилиндр стеклянный, нефть или нефтепродукт, термометр.

УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Нефть является природным жидким токсичным продуктом. Контакт с нефтью и нефтепродуктами вызывает сухость кожи, пигментацию или стойкую эритему, приводит к образованию угрей, бородавок на открытых частях тела.

Острые отравления парами нефти и нефтепродуктами вызывают повышение возбудимости центральной нервной системы, снижение кровяного давления и обоняния.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо применять индивидуальные средства защиты. Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефти, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности: - нагревать и перегонять легко воспламеняющиеся жидкости необходимо на водяной бане. Запрещается нагревать указанные вещества на открытом пламени. Склянки с указанными жидкостями не следует оставлять вблизи зажженного огня; - в случае воспламенения жидкости необходимо использовать для тушения сухой песок, кошму (одеяло) или огнетушитель, имеющиеся в лаборатории; - при загорании одежды следует плотно обернуть пострадавшего одеялом (кошмой) и тем самым прекратить доступ воздуха к горящему объекту.

Запрещается: - глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха; - пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории; - выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Ареометром определяют плотность нефти, светлых и темных нефтепродуктов и масел, имеющих вязкость при 50°C не более 200 мм²/с, а также более вязких нефтепродуктов. Определение плотности летучих нефтепродуктов (например, петролейного эфира, газового конденсата) ареометром не рекомендуется.

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

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

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

Отсчет по шкале ареометра дает плотность нефти (нефтепродукта) при температуре анализа. Для приведения найденной плотности к плотности при нормальной температуре пользуются формулой (3). В зависимости от типа ареометра расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,001 - 0,002.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА И ЕГО ФОРМА

В своем журнале каждый студент записывает название лабораторной работы, цель, аппаратуру и материалы, порядок выполнения задания, приводит необходимые ссылки на нормативные документы, описывает вариант выполнения работы и решает задачи, согласно полученному заданию. В лабораторном журнале необходимо привести справочные данные по нефти или нефтепродукту с которым будет проводиться работа.

Вариант 1. Определить плотность различных нефтей и нефтепродуктов при фиксированной температуре.

Вариант 2. Определить плотность нефти или нефтепродукта при заданных температурах.

В лабораторном журнале должны быть представлены данные измерений плотности нефти или нефтепродукта при заданных условиях, при необходимости представлен график изменения плотности в зависимости от температуры.

По окончании лабораторной работы рабочий журнал представляется для проверки преподавателю.

Задачи

1. Определите относительную плотность нефтепродукта $\rho_{20}^{\text{нп}}$, если у него $\rho_{15}^{\text{нп}} = 0,7586$.
2. Относительная плотность нефтепродукта $\rho_{20}^{\text{нп}} = 0,7609$. Определить $\rho_{15}^{\text{нп}}$.
3. Относительная плотность бензиновой фракции $\rho_{20}^{\text{бф}} = 0,7560$. Какова относительная плотность этой фракции при 50°C?

4. Определить относительную плотность смеси, состоящей из 250 кг бензина плотностью $\rho_1^0 = 0,756$ и 375 кг керосина плотностью $\rho_2^0 = 0,826$.
5. Определить относительную плотность смеси следующего состава (объёмн.%); 25 бензина ($\rho_1^0 = 0,756$); 15 лигроина ($\rho_3^0 = 0,785$); и 60 керосина ($\rho_2^0 = 0,837$).
6. Смесь состоит из трёх компонентов, масса которых 459, 711 и 234 кг, а относительная плотность (ρ^0) равна 0,765; 0,790 и 0,780 г/мл, соответственно. Определите относительную плотность этой смеси ρ^0 .
7. Плотность керосина при температуре 20°C равна 800 кг/м³. Вычислить плотность этого же керосина при температуре 5 С.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАЩИТА РАБОТЫ

1. Какие виды плотности вы знаете? В каких единицах измеряется абсолютная плотность? Как изменяется плотность от температуры?
2. Какие методы определения плотности вы знаете?
3. Суть экспериментального метода определения плотности нефти ареометром.
4. Какие требования предъявляются к температуре нефти при экспериментальном определении ее плотности ареометром?
5. Как меняется плотность нефтей в зависимости от: а) возраста нефти; б) количества растворённых в ней газов; в) фракционного состава?
6. Как плотность зависит от: а) температуры; б) от присутствия углеводородов разветвлённого строения; в) от присутствия ароматических углеводородов?
7. Можно ли для расчета плотности смеси воспользоваться правилом аддитивности?

ЗАЩИТА РАБОТЫ

Защита работы заключается:

- в выполнении задания и оформлении отчета по лабораторной работе;
- в ответах на контрольные и дополнительные вопросы по лабораторной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2012. - 336 с. : ил., рис.
2. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – М.: Недра, 1962 (1970, 1986)
3. Хорошко С.И., Хорошко А.Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа. - Минск.: Высшая школа, 1989. - 122 с.
4. Электронная библиотека Нефть и Газ <http://oilandgas.ucoz.com/>

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Средняя температурная поправка относительной плотности

ρ_4^{20}	α	ρ_4^{20}	α
0,7000-0,7099	0,000897	0,8500-0,8599	0,000699
0,7100-0,7199	0,000884	0,8600-0,8699	0,000686
0,7200-0,7299	0,000870	0,8700-0,8799	0,000673
0,7300-0,7399	0,000857	0,8800-0,8899	0,000660
0,7400-0,7499	0,000844	0,8900-0,8999	0,000647
0,7500-0,7599	0,000831	0,9000-0,9099	0,000633
0,7600-0,7699	0,000818	0,9100-0,9199	0,000620
0,7700-0,7799	0,000805	0,9200-0,9299	0,000607
0,7800-0,7899	0,000792	0,9300-0,9399	0,000594
0,7900-0,7999	0,000778	0,9400-0,9499	0,000581
0,8000-0,8099	0,000765	0,9500-0,9599	0,000567
0,8100-0,8199	0,000752	0,9600-0,9699	0,000554
0,8200-0,8299	0,000725	0,9700-0,9799	0,000541
0,8300-0,8399	0,000725	0,9800-0,9899	0,000522
0,8400-0,8499	0,000712	0,9900-1,0000	0,000515

Приложение 2

Пример решения задачи

1. Рассчитать плотность газа, имеющего среднюю молекулярную массу 64, при 60°C и давлении 3 атм.

Решение.

Дано:

$$M = 64$$

$$T = 60 + 273 = 333 \text{ K}$$

$$P = 3 \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 3,039 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Ход решения.

Относительную плотность газа находим по уравнению (4б) с учетом примечания:

$$\rho_{\text{г.м}} = \frac{273}{22,4} \cdot \frac{42 \cdot 3,039 \cdot 10^5}{333 \cdot 10} = 4,67 \text{ кг/м}^3$$

2. Относительная плотность нефтепродукта $d_4^{20} = 0,7609$. Определить d_{15}^{15} .

Решение: $d_{15}^{15} = d_4^{20} + 5 \cdot \alpha = 0,7609 + 5 \cdot 0,000818 = 0,765$.

Лабораторная работа № 3. Определение плотности нефти и нефтепродуктов пикнометром

ЦЕЛЬ И СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

закрепить понятие о плотности нефти и нефтепродуктов и получить практические навыки по ее определению.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ

При выполнении лабораторной работы происходит формирование следующих компетенций:

способность воспринимать, накапливать и анализировать фундаментальные и прикладные знания в области естественных и технических наук с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий (ОПК-1).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Плотность принадлежит к числу наиболее распространенных показателей, применяемых при исследовании нефтей и нефтепродуктов. Особое значение этот показатель имеет при расчете массы нефтепродуктов, занимающих данный объем, и, наоборот, объема нефтепродуктов, имеющих определенную массу. Это очень важно как для конструктивно-расчетных исследований, так и для практической работы на местах производства, транспортировки и потребления нефтепродуктов. Если принять во внимание, что основная масса нефтепродуктов падает на долю углеводородов, а последние в подавляющей части состоят из трех основных классов — парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов, заметно различающихся по величине плотности для соединений с одинаковым числом атомов в молекуле, то можно сделать вывод, что величина плотности будет до известной степени характеризовать не только состав и происхождение продукта, но также и его качество. В самом деле, при прочих равных показателях качества нефтепродуктов можно считать, что более высокая плотность указывает на большее содержание ароматических компонентов, а более низкая — на большее содержание углеводородов и с этим

положением приходится считаться не только в процессе производства, но и в процессе потребления нефтепродуктов.

Стандартной температурой, при которой определяется плотность нефти и нефтепродукта, является 20°C. Для определения плотности применяют стеклянные пикнометры с меткой и капиллярной трубкой различной емкости. Каждый пикнометр характеризуется так называемым «водным числом», т. е. массой воды в объеме данного пикнометра при 20°C. Перед определением водного числа пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушат. Чистый и сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г. С помощью пипетки наполняют пикнометр дистиллированной водой (выше метки). Затем пикнометр с водой термостатируют при 20±0,1°C в течение 30 минут, удерживая пикнометр в термостате на пробковом поплавке. Когда уровень воды в шейке пикнометра перестанет изменяться, отбирают избыток воды пипеткой или фильтровальной бумагой, вытирают шейку пикнометра внутри и закрывают пробкой. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему мениску. Пикнометр с установленным уровнем воды тщательно вытирают снаружи и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число m пикнометра вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1, \quad (7)$$

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

Плотность нефти (нефтепродукта) определяют следующим образом. Сухой и чистый пикнометр наполняют с помощью пипетки анализируемой нефтью (нефтепродуктом) немного выше метки, стараясь не замазать стенки пикнометра. Затем пикнометр с нефтью (нефтепродуктом) закрывают пробкой и термостатируют при 20°C 30 минут, пока уровень нефти (нефтепродукта) не перестанет изменяться. Избыток нефти (нефтепродукта) отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой. Уровень нефти (нефтепродукта) в пикнометре устанавливают по верхнему мениску. Пикнометр с установленным уровнем вынимают из термостата, тщательно вытирают и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Плотность нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

$$\rho_4^{20} = \frac{(\rho_3 - \rho_1)}{\rho_1} \quad (8)$$

где m_3 , - масса пикнометра с нефтью

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

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

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

УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Нефть является природным жидким токсичным продуктом. Контакт с нефтью и нефтепродуктами вызывает сухость кожи, пигментацию или стойкую эритему, приводит к образованию угрей, бородавок на открытых частях тела.

Острые отравления парами нефти и нефтепродуктами вызывают повышение возбудимости центральной нервной системы, снижение кровяного давления и обоняния.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо применять индивидуальные средства защиты. Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефти, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности: - нагревать и перегонять легко воспламеняющиеся жидкости необходимо на водяной бане. Запрещается нагревать указанные вещества на открытом пламени. Склянки с указанными жидкостями не следует оставлять вблизи зажженного огня; - в случае воспламенения жидкости необходимо использовать для тушения сухой песок, кошму (одеяло) или огнетушитель, имеющиеся в лаборатории; - при загорании одежды следует плотно обернуть пострадавшего одеялом (кошмой) и тем самым прекратить доступ воздуха к горящему объекту.

Запрещается: - глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха; - пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории; - выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА И ЕГО ФОРМА

В своем журнале каждый студент записывает название лабораторной работы, цель, аппаратуру и материалы, порядок выполнения задания. В отчете необходимо привести справочные данные по нефти или нефтепродукту с которым будет проводиться работа. В отчете должны быть представлены данные измерений плотности нефти или нефтепродукта при заданных условиях.

По окончании лабораторной работы рабочий журнал представляется для проверки преподавателю.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАЩИТА РАБОТЫ

1. Какие виды плотности вы знаете? В каких единицах измеряется абсолютная плотность? Как изменяется плотность от температуры?
2. Как определяется водное число пикнометра?
3. Почему при определении плотности пикнометр с нефтепродуктом термостатируют при температуре 20°C?
4. С какой точностью производят взвешивание пустого и полного пикнометра и почему?
5. Почему испытываемая проба нефти или нефтепродукта не должна содержать воду и механических примесей?

6. Как меняется плотность нефтей в зависимости от: а) возраста нефти; б) количества растворённых в ней газов; в) фракционного состава ?
7. Как плотность зависит от: а) температуры; б) от присутствия углеводородов разветвлённого строения; в) от присутствия ароматических углеводородов?

ЗАЩИТА РАБОТЫ

Защита работы заключается:

- в выполнении задания и оформлении отчета по лабораторной работе;
- в ответах на контрольные и дополнительные вопросы по лабораторной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2012. - 336 с. : ил., рис.
2. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – М.: Недра, 1962 (1970, 1986)
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. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – М.: Недра, 1962 (1970, 1986)

Лабораторная работа № 4. Метод определения кинематической вязкости нефти и нефтепродуктов.

ЦЕЛЬ И СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ:

закрепить знания о вязкости нефти и нефтепродуктов и получить практические навыки по ее определению.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ

При выполнении лабораторной работы происходит формирование следующих компетенций:

способность воспринимать, накапливать и анализировать фундаментальные и прикладные знания в области естественных и технических наук с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий (ОПК-1).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Вязкостью, или внутренним трением жидкости, называется свойство, проявляющееся в сопротивлении, которое жидкость оказывает перемещению ее частиц под влиянием действующей на них силы. Внутреннее трение слоев

данной жидкости – ее характерное физическое свойство, в котором проявляются силы межмолекулярного взаимодействия.

Вязкость является одной из важнейших характеристик нефти и нефтепродуктов, который характеризует их физико-химические свойства. Она характеризует прокачиваемость нефти при транспортировании ее по трубопроводам, прокачиваемость топлив и двигателей внутреннего сгорания, поведение смазочных масел в механизмах и т. д.

Вязкость пластовой нефти всегда значительно отличается от вязкости сепарированной вследствие большого количества растворенного газа, повышенной пластовой температуры и давления. При этом все нефти подчиняются следующим общим закономерностям: вязкость их уменьшается с повышением количества газа в растворе, с увеличением температуры; повышение давления вызывает некоторое увеличение вязкости. Увеличение вязкости нефти с ростом давления заметно лишь при давлениях выше давления насыщения. Вязкость нефти также зависит от состава и природы растворенного газа. При растворении азота вязкость увеличивается, а при растворении углеводородных газов она понижается тем больше, чем выше их молекулярная масса. Вязкость нефти в пластовых условиях различных месторождений изменяется от многих сотен $\text{мПа} \cdot \text{с}$ до десятых долей $\text{мПа} \cdot \text{с}$. В пластовых условиях вязкость нефти может быть в десятки раз меньше вязкости сепарированной нефти.

Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость.

Динамическая вязкость измеряется в пуазах.

Один пуаз равен вязкости жидкости, оказывающей сопротивление силой в 1 дину взаимному перемещению двух слоев жидкости площадью 1 см^2 , находящихся на расстоянии 1 см друг от друга и взаимно перемещающихся с относительной скоростью 1 см/с .

$$1 \text{ П} = \text{г} / (\text{см} \cdot \text{с}) = 0,1 \text{ Н} \cdot \text{с} / \text{м}^2$$

Пуаз имеет аналог в системе СИ - паскаль-секунда ($\text{Па} \cdot \text{с}$):

$$1 \text{ П} = \text{Н} \times \text{с} / \text{м}^2 \quad \text{или} \quad \text{Па} \times \text{с} = 0,1 \text{ Па} \cdot \text{с}$$

То есть единицей измерения динамической вязкости в системе СИ является сила, необходимая для поддержания разности скоростей, равной 1 м/с , между двумя параллельными слоями жидкости площадью 1 м^2 находящимися друг от друга на расстоянии 1 м .

В технологических расчетах чаще пользуются **кинематической** вязкостью, численно равной отношению динамической вязкости нефтепродукта к его плотности, взятых при одной и той же температуре.

Единицей кинематической вязкости является стокс (ст), размерность стокса, $\text{см}^2/\text{сек}$.

Единицей кинематической вязкости в системе СГС является один стокс (Ст).

$1 \text{ Ст} = 1 \text{ см}^2/\text{с}$. В системе СИ размерность кинематической вязкости – $\text{м}^2/\text{с}$.

$1 \text{ Ст} = 100 \text{ сСт} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$.

Величина, обратная вязкости, называется текучестью:

$$\square 1/\square$$

Динамическая и кинематическая вязкости связаны соотношением:



- ☐ динамическая вязкость,
- ☐ кинематическая вязкость
- ☐ плотность нефти или нефтепродукта.

Для сравнительной оценки высоковязких нефтепродуктов и подобных им жидкостей пользуются также условной вязкостью (ВУ), под которой понимают отношение времени истечения из стандартного вискозиметра определенного объема испытуемой жидкости ко времени истечения такого же количества дистиллированной воды при 20°C. Условная вязкость может быть выражена также временем истечения (в секундах) определенного объема жидкости из стандартных вискозиметров Сейболта, Редвуда. Для взаимного пересчета различных единиц вязкости пользуются формулами, таблицами и номограммами.

На вязкость нефти влияют: температура; давление; количество растворенного газа; содержание и состояние асфальто-смолистых веществ; содержание и состояние высокомолекулярных парафиновых углеводородов; структурный состав; полярность компонентов; молекулярная масса углеводородов.

Вязкость жидких нефтепродуктов определяется их температурами выкипания, т. е. химическим составом. Чем выше температура выкипания нефтяной фракции, тем больше ее вязкость. Наивысшей вязкостью обладают остатки от перегонки нефти и асфальто-смолистые вещества. Среди различных групп углеводородов наименьшую вязкость имеют парафиновые, наибольшую - нафthenовые, ароматические углеводороды занимают промежуточное положение.

С понижением температуры вязкость нефтепродуктов возрастает. Зависимость между температурой нефтепродукта и его вязкостью описывается формулой Вальтера:

$$\lg (nt + 0,8) = A - B \lg T,$$

где nt – вязкость, сСт; T – температура, К; A и B – константы, которые определяются, если известны значения вязкости при двух различных температурах.

Измерение вязкости нефтяных смазочных масел в зависимости от температуры имеет большое значение при эксплуатации механизмов в широком интервале температур. Для характеристики этой зависимости предложен показатель - индекс вязкости.

Индекс вязкости (ИВ)— это относительная величина, показывающая степень изменения вязкости масла в зависимости от температуры в градусах Цельсия и определяющая пологость кривой кинематической вязкости от температуры.

Известна система Дина и Дэвиса оценки индекса вязкости. За эталоны принимают два масла: одно с очень пологой характеристикой, а другое — с очень крутой. У первого масла степень изменения вязкости условно принимают за 100, у второго — за 0. Сравнивая характеристику зависимости кинематической вязкости от температуры исследуемого масла с кривыми

изменения вязкости у эталонных масел расчетным путем по специальным формулам определяют ИВ. Необходимо иметь в виду, что чем выше значение ИВ, тем более пологая характеристика зависимости вязкости от температуры, другими словами чем выше численное значение индекса вязкости, тем меньше вязкость масла зависит от температуры.

Масло с более высоким индексом вязкости имеет лучшую текучесть при низкой температуре (запуск холодного двигателя) и более высокую вязкость при рабочей температуре двигателя. Высокий индекс вязкости необходим для всесезонных масел и некоторых гидравлических жидкостей. Индекс вязкости определяется (по стандартам ASTM D 2270, DIN ISO 2909) при помощи двух эталонных масел. Вязкость одного из них сильно зависит от температуры (индекс вязкости принимается равным нулю, $VI=0$), а вязкость другого мало зависит от температуры (индекс вязкости принимается равным 100 единиц, $VI=100$). При температуре 100°C вязкость обоих эталонных масел и исследуемого масла должна быть одинаковой. Шкала индекса вязкости получается делением разницы вязкостей эталонных масел при температуре 40°C на 100 равных частей. Индекс вязкости исследуемого масла находят по шкале после определения его вязкости при температуре 40°C , а если индекс вязкости превышает 100, его находят расчетным путем.

Наибольшим индексом вязкости обладают парафиновые углеводороды, наименьшим - полициклические ароматические с короткими боковыми цепями. Вязкость жидких нефтепродуктов с повышением давления возрастает. Характер изменения вязкости масел с повышением давления имеет большое практическое значение, так как в некоторых узлах трения возникают высокие давления.

Индекс вязкости сильно зависит от молекулярной структуры соединений, составляющих базовые минеральные масла. Наивысший индекс вязкости бывает у парафиновых базовых масел (около 100), у нафтенных масел – значительно меньший (30-60), а у ароматических масел – даже ниже нуля. При очистке масел их индекс вязкости, как правило, повышается, что в основном связано с удалением из масла ароматических соединений. Высоким индексом вязкости обладают масла гидрокрекинга. Гидрокрекинг является одним из основных методов получения масел с высоким индексом вязкости. Высокий индекс вязкости у синтетических базовых масел: у полиальфаолефинов – до 130, у полиалкиленгликолей – до 150, у сложных полиэфиров – около 150. Индекс вязкости масел можно повысить введением специальных присадок – полимерных загустителей.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Вискозиметр стеклянный типа ВПЖ-2, термостат, резиновая трубка, водоструйный насос или груша, секундомер.

УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Нефть является природным жидким токсичным продуктом. Контакт с нефтью и нефтепродуктами вызывает сухость кожи, пигментацию или стойкую эритему, приводит к образованию угрей, бородавок на открытых частях тела.

Острые отравления парами нефти и нефтепродуктами вызывают повышение возбудимости центральной нервной системы, снижение кровяного давления и обоняния.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо применять индивидуальные средства защиты. Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефти, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности: - нагревать и перегонять легко воспламеняющиеся жидкости необходимо на водяной бане. Запрещается нагревать указанные вещества на открытом пламени. Слянки с указанными жидкостями не следует оставлять вблизи зажженного огня; - в случае воспламенения жидкости необходимо использовать для тушения сухой песок, кошму (одеяло) или огнетушитель, имеющиеся в лаборатории; - при загорании одежды следует плотно обернуть пострадавшего одеялом (кошмой) и тем самым прекратить доступ воздуха к горящему объекту.

Запрещается: - глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха; - пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории; - выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

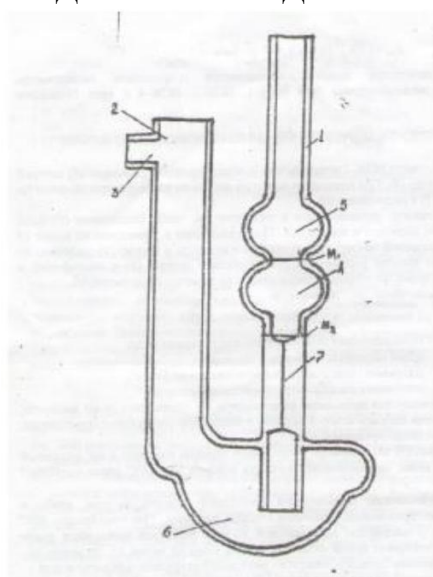


Рис. 1. Вискозиметр типа ВПЖ-2
1, 2 – колена; 3 – отводная трубка; 4 – резервуар;
5, 6 – расширение; 7 – капилляр

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. В лабораторной практике наиболее распространен вискозиметр ВПЖ-2 (рис. 1).

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого на отводную трубку надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колена 2 и перевернув вискозиметр, опускают колена 1 в сосуд с нефтью (нефтепродуктом) и засасывают нефть (нефтепродукт) с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом до метки m_2 , следя за тем, чтобы в нефти (нефтепродукте) не образовалось пузырьков воздуха. Вынимают вискозиметр из сосуда и быстро возвращают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца

колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и наливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 4 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают нефть (нефтепродукт) в колено 1 примерно до 1/3 высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время перемещения мениска нефти (нефтепродукта) от метки m_1 до m_2 (с погрешностью не более 0,2 с). Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2%, кинематическую вязкость вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

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

η – кинематическая вязкость

ν – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$

ρ – среднее время истечения нефти в вискозиметре, с.

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

Температура измерения, С	- 60 $\square$ -30	-30 $\square$ 15	15 $\square$ 150
Допускаемое расхождение, %	$\square$ 2,5	$\square$ 1,5	$\square$ 1,2

Если неизвестна постоянная вискозиметра, то определяют ее по жидкости, кинематическая вязкость которой хорошо известна, обычно по дистиллированной воде.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА И ЕГО ФОРМА

Отчет к лабораторной работе должен содержать название и цель работы, аппаратуру и материалы, описан порядок выполнения работы, приводит необходимы ссылки на нормативные документы, описывает вариант выполнения работы и решает задачи, согласно полученному заданию. В лабораторном журнале необходимо привести справочные данные по нефти или нефтепродукту с которым будет проводиться работа.

Результаты измерения заносятся в таблицу 2.

№ опыта	$\eta_{\text{ср}}'$	$\eta_{\text{ср}}, \text{с}$	A	$\eta(\text{сСт})$
1				
2				
3				
4				
5				
6				

Вариант 1. Определить вязкость различных нефтей и нефтепродуктов при фиксированной температуре.

Вариант 2. Определить вязкость нефти или нефтепродукта при заданных температурах.

В лабораторном журнале должны быть представлены данные измерений плотности нефти или нефтепродукта при заданных условиях, при необходимости представлен график изменения плотности в зависимости от температуры.

Задачи

1. Рассчитайте динамическую вязкость н-декана при 40°C, если его кинематическая вязкость при этой температуре составляет 7,3 мм²/с.
2. Динамическая вязкость толуола при 20°C составляет 0,584·10⁻³ Па·с. Рассчитайте его кинематическую вязкость при 0°C и 20°C.
3. Масляная фракция имеет при 60°C условную вязкость 3,81°. Определите кинематическую и динамическую вязкость фракции при этой температуре.
4. Условная вязкость сураханской нефти при 50°C равна 1,63°. Определить кинематическую и динамическую вязкость нефти при той же температуре, если плотность её $\rho = 879$ кг/м³.
5. Кинематическая вязкость калинской нефти при 20 и 50°C соответственно равна 65 и Найти условную вязкость нефти при тех же температурах.
6. Фракция нефти имеет вязкость при 50 °C равную 18,00 сСт, а при 100 °C - равную 4,6 сСт. Чему равна её вязкость при 87 °C?
7. Определить вязкость узкой нефтяной фракции при давлении 2,08 атм и 20 °C, если вязкость этой фракции при атмосферном давлении и той же температуре была 46,67 сСт.
8. Вычислить вязкость смеси, состоящей из 29% (масс) фракции с вязкостью 100 сСт и 71% (масс) фракции с вязкостью 190 сСт.
9. Определить кинематическую и динамическую вязкость паров этилена при 330 °C и атмосферном давлении и при 330 °C и давлении 3,0 атм.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАЩИТА РАБОТЫ

1. Что понимают под вязкостью? Какие виды вязкости вы знаете?
2. Чем отличается вязкость пластовой и сепарированной нефти?
3. В каких единицах измеряется кинематическая вязкость?
4. Какие факторы влияют на вязкость нефти?
5. Как изменяется вязкость с изменением температуры?
6. Для каких товарных нефтепродуктов является обязательным определение кинематической вязкости?
7. От каких факторов зависят вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов?
8. Каким нефтепродуктам определяют индекс вязкости (ИВ)?
9. Какие углеводороды имеют наименьшую (наибольшую) вязкость ?
10. Какие углеводороды обладают наименьшим (наибольшим) индексом вязкости?

11. В чем сущность определения вязкости нефти вискозиметром?

ЗАЩИТА РАБОТЫ

Защита работы заключается:

- в выполнении задания и оформлении отчета по лабораторной работе;
- в ответах на контрольные и дополнительные вопросы по лабораторной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2012. - 336 с. : ил., рис.
2. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – М.: Недра, 1962 (1970, 1986)
3. Хорошко С.И., Хорошко А.Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа. - Минск.: Высшая школа, 1989. - 122 с.
4. 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.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1.

Формулы для пересчета вязкости в условных единицах в вязкость кинематическую

Условная единица вязкости	Обозначение	Формула для пересчета в кинематическую вязкость, выраженную в стоксах
Градусы Энглера	$^{\circ}E_t$	$n_t = 0,07319E_t - 0,0631 / E_t$
Секунды Сейболта универсального	SU_t	$n_t = 0,0022 SU_t - 1,8 / SU_t$
Секунды Сейболта смоляного (Фурол)	SF_t	$n_t = 0,022 SF_t - 2,03 / SF_t$
Секунды Редвуда торгового стандартный)	R_t	$n_t = 0,00260 R_t - 1,71 / R_t$
Секунды Редвуда адмиралтейского	RA_t	$n_t = 0,0239 RA_t - 0,403 / RA_t$

Лабораторная работа № 5. Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах методом потрескивания

ЦЕЛЬ И СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

приобретение практических навыков по определению содержания воды в нефти и нефтепродуктах методом потрескивания.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ

При выполнении лабораторной работы происходит формирование следующих компетенций:

способность воспринимать, накапливать и анализировать фундаментальные и прикладные знания в области естественных и технических наук с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий (ОПК-1).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Вода является обычным спутником сырой нефти, которую добывают из недр. В нефти она может находиться в трёх формах: свободная, диспергированная и растворенная.

Свободные нефтяные воды – это воды нефтяных месторождений, они сопровождают нефть в геологических слоях. Классификация свободных нефтяных вод в зависимости от условий залегания водоносных горизонтов в нефтеносной толще сводится к следующему:

- верхние воды, приуроченные к верхней (головной) части нефтеносного пласта залегают в слоях, расположенных над нефтеносной толщей;
- краевые (синклинальные) воды залегают в пониженных местах нефтяного пласта;
- подошвенные воды, находятся в нижней части водоплавающей залежи;
- связанные воды, обволакивают поверхность пор и насыщают мельчайшие капиллярные каналы в нефтеносном пласте;
- искусственно введенные воды, закачивают для поддержания давления при разработке нефтяных пластов

При движении нефти и воды в ходе её добычи по стволу скважины, нефтесборным и нефтенапорным трубопроводам до объектов подготовки нефти происходит взаимное перемешивание (диспергирование) нефти и воды с образованием водонефтяных эмульсий. Под эмульсией понимают смесь двух взаимно нерастворимых (или очень мало растворимых) жидкостей, одна из которых диспергированная в другой в виде мелких капелек (глобул). Диспергированную жидкость называют внутренней, или дисперсной фазой, а жидкость, в которой она находится, – дисперсионной, или внешней средой. По характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды различают эмульсии двух типов: гидрофильные и гидрофобные. Размеры капель эмульсий колеблются от

1 до 300 мкм. Эмульсии прямого типа нефть в воде возникают в том случае, когда нефть (неполярная жидкость) диспергированная в воде (полярной жидкости). Это эмульсии, в которых дисперсной средой служит вода, а дисперсной фазой является нефть. Эмульсии обратного типа (второго рода или гидрофобные) возникают, когда вода (полярная жидкость) диспергированная в нефти (неполярной жидкости). Это эмульсии, в которых дисперсной средой является нефть, а дисперсной фазой является вода.

По содержанию дисперсной фазы прямые и обратные нефтяные эмульсии подразделяют на разбавленные (до 0,2 %), концентрированные (до 74 %) и высококонцентрированные (свыше 74 %). По цвету эмульсий судят о количестве воды содержащейся в нефти: эмульсии, содержащие до 10 % воды по цвету не отличаются от безводной нефти, эмульсии, содержащие 15–20 % воды имеют цвет от коричневого до желтого, эмульсии, содержащие более 25 % воды жёлтого цвета.

Важным показателем эмульсий является их агрегатная устойчивость, которая характеризуется способностью эмульсий существовать в течение длительного времени.

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

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

В процессе деэмульсации (разрушения эмульсий) нефти, на границе раздела фаз нефть-вода образуется множественная эмульсия – это система, когда в крупных каплях воды могут находиться мелкие глобулы нефти, или в крупных каплях нефти находятся мелкие глобулы воды. Изучение нефтяных вод имеет важное практическое значение, так как они содержат в больших количествах минеральные соли (хлориды, сульфаты, карбонаты и т.д.), а так же ценные химические элементы (йод, бром, радий, стронций) и служат источником для их извлечения. Повышение концентрации солей в пластовой воде, образующей с нефтью водонефтяную эмульсию, приводит к уменьшению стойкости эмульсии, так как увеличивается разность плотности воды и нефти.

Содержание растворенной воды в нефти зависит от температуры и химического состава нефти и нефтепродуктов. С повышением температуры растворимость воды в нефти увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды, содержащиеся в нефти. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше растворимость воды в нефти. Содержание воды в нефтепродуктах значительно ниже, чем в нефтях. Большинство нефтепродуктов по отношению к воде обладает низкой растворяющей способностью.

Наибольшей способностью растворять воду обладает ароматический углеводород – бензол. Растворимость воды в бензине значительно ниже, чем растворимость воды в трансформаторном масле, что связано с различным содержанием ароматических углеводородов в указанных нефтепродуктах.

При снижении температуры растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается, и вода может выделяться в виде дисперсных частиц, образуя водонефтяные эмульсии. В монодисперсных эмульсиях содержание воды может достигать до 74 %. В реальных условиях водонефтяные эмульсии являются полидисперсными. В нефтях, поступающих со сборных пунктов на установки обезвоживания и обессоливания, размеры глобул воды находятся в пределах от 3 - 5 до 7 - 10 мкм. Эти размеры зависят от гидродинамических и других условий добычи нефти, а также степени обводненности пласта. Размеры глобул в течение года для одной и той же скважины могут меняться в пределах 5 - 12 мкм. Содержание воды в нефтях 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.

В нефтепродуктах содержание воды значительно меньше, чем в нефти. Большинство нефтепродуктов по отношению к воде обладает очень низкой растворяющей способностью. 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.

Присутствие воды в моторных топливах может привести при низких температурах к прекращению подачи топлива в двигатель внутреннего сгорания, так как происходит закупорка топливных фильтров кристаллами льда. Содержание воды в смазочных маслах усиливает их склонность к окислению и ускоряет коррозию металлических поверхностей, соприкасающихся с маслом. Наличие солей в воде вредно сказывается на работе нефтеперерабатывающего завода. При большом содержании воды в нефти повышается давление в аппаратуре установок перегонки нефти, снижается производительность ректификационной колонны и теплообменных аппаратов, расходуется дополнительное количество тепла на подогрев нефти. Высокое содержание солей в воде в процессе перекачки и переработки нефти вызывает коррозию трубопроводов и оборудования на нефтеперерабатывающем заводе. Продукты коррозии способствуют закупориванию теплообменной аппаратуры. Содержание воды в нефти, направляемой на нефтеперерабатывающий завод должно быть минимальным и не превышать 0,1 % – 0,5 %.

В зависимости от количества и формы нахождения воды в нефти используют различные способы удаления воды из нефти (обезвоживания) и разрушения эмульсий (деэмульгирования): механический, термический, химический, термохимический и электрический. Механический способ основан на использовании процесса отстаивания свободной воды в нефти. Термический

способ связан с разрушением нефтяных эмульсий с использованием тепла. Химический способ разрушения эмульсий основан на использовании разрушающих эмульсии веществ – деэмульгаторов. Термохимический способ основан на введении в подогретую нефть деэмульгаторов. Электрический способ связан с влиянием на эмульсию электрического поля, созданного высоким напряжением переменного тока. Обессоливание нефти проводят на нефтяных промыслах (попутно с обезвоживанием) перед сдачей нефти потребителю на экспорт. Содержание солей в нефти, поступающей на экспорт не должно превышать 100 мг/л. Перед подачей нефти на нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) нефть подвергают вторичному (глубокому) обессоливанию на электро- обессоливающих установках (ЭЛОУ) в две или три ступени. Содержание солей в нефти после электрообессоливающих установок снижается до 3–5 мг/л.

Методы определения воды в нефти и нефтепродуктах можно разбить на две группы: качественные и количественные.

Качественные испытания позволяют определять не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этому методу относится проба на потрескивание.

Наиболее распространенным и точным методом определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах является метод Дина и Старка. Определение воды по этому методу проводят по ГОСТ 2477.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Пробирка диаметром 10 - 15 и высотой 120 - 150 мм, термостат, термометр.

УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Нефть является природным жидким токсичным продуктом. Контакт с нефтью и нефтепродуктами вызывает сухость кожи, пигментацию или стойкую эритему, приводит к образованию угрей, бородавок на открытых частях тела.

Острые отравления парами нефти и нефтепродуктами вызывают повышение возбудимости центральной нервной системы, снижение кровяного давления и обоняния.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо применять индивидуальные средства защиты. Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефти, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности: - нагревать и перегонять легко воспламеняющиеся жидкости необходимо на водяной бане. Запрещается нагревать указанные вещества на открытом пламени. Склепки с указанными жидкостями не следует оставлять вблизи зажженного огня; - в случае воспламенения жидкости необходимо использовать для тушения сухой песок, кошму (одеяло) или огнетушитель, имеющиеся в лаборатории; - при загорании

одежды следует плотно обернуть пострадавшего одеялом (кошмой) и тем самым прекратить доступ воздуха к горящему объекту.

Запрещается: - глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха; - пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории; - выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

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

В стеклянную пробирку наливают испытуемый продукт до высоты 80 -90 мм. Пробирку закрывают пробкой, снабженной термометром и имеющей отверстие для прохождения образующихся паров. Шарик термометра должен находиться на расстоянии 20 - 30 мм от дна пробирки. Пробирку с испытуемым продуктом вставляют вертикально в термостат, нагретый до 170°С, и наблюдают за ней в течение нескольких минут, пока температура в пробирке не достигнет 150°С. При наличии в продукте влаги он начинает пениться, слышится треск. Наличие влаги считается установленным, если явственный треск слышен не менее двух раз.

Если при первом испытании наблюдались только однократный треск и вспенивание, или только вспенивание, то опыт повторяют. Наличие влаги в испытуемом продукте считается установленным, если при повторном испытании обнаруживается хотя бы однократный треск и вспенивание. Результат опыта записывают в протокол.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА И ЕГО ФОРМА

В отчете к лабораторной работе должны содержаться: название работы, цель, аппаратура и материалы, методика выполнения работы в соответствии с полученным заданием, приведены необходимые справочные данные по исследуемой нефти. В отчете должны быть представлены данные, полученные в процессе проведения исследования, схема прибора для определения воды в нефти, формулы, расчеты и вывод.

Результаты лабораторной работы анализируются студентом самостоятельно, делаются выводы, которые также отражаются в рабочем журнале. По окончании лабораторных работ рабочий журнал представляется для проверки преподавателю.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАЩИТА РАБОТЫ

1. Приведите классификацию нефтяных вод в зависимости от условий залегания.
2. Что такое эмульсия? Приведите виды эмульсий по характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды.

3. Что такое «агрегативная устойчивость эмульсий»? С чем она связана?
4. От каких факторов зависит содержание растворенной воды в нефти?
5. Каковы нежелательные последствия содержания воды в нефти?
6. Какие негативные явления вызывают соли, содержащиеся в нефтяных водах?
7. Какие соли, содержащиеся в промысловой воде, могут вызывать коррозию металлов?
8. Перечислить и охарактеризовать методы удаления воды из нефти.

ЗАЩИТА РАБОТЫ

Защита работы заключается:

- в выполнении задания и оформлении отчета по лабораторной работе;
- в ответах на контрольные и дополнительные вопросы по лабораторной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2012. - 336 с. : ил., рис.
2. 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.
3. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – М.: Недра, 1962 (1970, 1986)

Лабораторная работа № 6. Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах по методу Дина и Старка

ЦЕЛЬ И СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

приобретение практических навыков по определению содержания воды в нефти и нефтепродуктах методом потрескивания и по методу Дина и Старка.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ

При выполнении лабораторной работы происходит формирование следующих компетенций:

способность воспринимать, накапливать и анализировать фундаментальные и прикладные знания в области естественных и технических наук с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий (ОПК-1).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Диапазон содержания воды в нефтях весьма широк и может изменяться от десятых долей до 60 % и более. Содержащаяся в нефтях вода может быть в трех формах: растворенная, диспергированная и свободная. Содержание растворенной воды зависит в основном от химического состава нефти, нефтепродуктов и температуры.

С повышением температуры растворимость воды увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше в ней растворимость воды. При снижении температуры растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается и вода может выделяться в виде дисперсных частиц, образуя водонефтяные эмульсии.

В монодисперсных эмульсиях содержание воды может достигать до 74 %. В реальных условиях водонефтяные эмульсии являются полидисперсными. В нефтях, поступающих со сборных пунктов на установки обезвоживания и обессоливания, размеры глобул воды находятся в пределах от 3—5 до 7—10 мкм. Эти размеры зависят от гидродинамических и других условий добычи нефти, а также степени обводненности пласта. Размеры глобул в течение года для одной и той же скважины могут меняться в пределах 5—12 мкм. Содержание воды в нефти может достигать до 97 %, однако большинство нефтей образуют с водой достаточно устойчивые эмульсии с содержанием воды не более 60 %. Остальная часть воды находится в свободном состоянии и легко отстаивается. Важным показателем нефтяных эмульсий является их устойчивость, т. е. способность в течение длительного времени не разрушаться.

Агрегативная устойчивость нефтяных эмульсий измеряется продолжительностью их существования и для различных нефтяных эмульсий колеблется от нескольких секунд до нескольких часов и даже месяцев. Устойчивость водонефтяных эмульсий зависит от ряда факторов, в том числе от наличия в них веществ, называемых эмульгаторами. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, снижают межфазное поверхностное натяжение и таким образом повышают ее устойчивость. Известны десятки подобных веществ, содержащихся в нефтях. Большая их часть принадлежит к классу поверхностно-активных веществ. Такими компонентами нефти являются различные нефтяные кислоты, смолистые соединения.

В процессе образования и стабилизации водонефтяных эмульсий наряду с поверхностно-активными веществами важную роль играют тонкодисперсные нерастворимые твердые продукты, находящиеся в нефти в коллоидном состоянии. К ним относятся асфальтены, микрокристаллы парафина, сульфид железа и другие механические примеси. Эти продукты образуют на поверхности капель механически прочные оболочки, препятствующие их коалесценции. Стабилизация водонефтяных эмульсий определяется закономерностями адсорбции на поверхности капель различных эмульгирующих веществ. Вначале этот процесс идет быстро, а затем, по мере заполнения

свободной поверхности капель, постепенно затухает и скорость его стремится к нулю. В этот период состав и структура бронирующих оболочек 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 эмульсий к расслоению. Стойкость эмульсий существенно зависит от фракционного состава нефтей. Чем больше содержание в нефти светлых фракций, тем менее устойчивы водонефтяные эмульсии, так как при этом увеличивается разность плотностей воды и нефти. Эмульсии высоковязких нефтей имеют более высокую стойкость, так как более высокая вязкость дисперсной среды препятствует столкновению частиц воды и их укрупнению, т.е. коалесценции. Повышение концентрации солей в пластовой воде, которая образует с нефтью водонефтяную эмульсию, приводит к уменьшению стойкости эмульсии, так как в этом случае возрастает разность плотности воды и нефти. В нефтепродуктах содержание воды значительно меньше, чем в нефтях. Большинство нефтепродуктов по отношению к воде обладает очень низкой растворяющей способностью.

Кроме того, нефтяные дистиллятные топлива обладают и меньшей, чем нефть, эмульгирующей способностью, так как в процессе переработки удаляется значительная часть смолистых веществ, нафтеновых кислот и их солей, серосодержащих соединений, которые, как сказано выше, играют роль эмульгаторов. Наличие воды в моторных топливах, смазочных маслах крайне нежелательно. Содержание воды в смазочных маслах усиливает их склонность к окислению и ускоряет коррозию металлических поверхностей, соприкасающихся с маслом. Присутствие воды в моторных топливах может привести при низких температурах к прекращению подачи топлива из-за забивки топливных фильтров кристаллами льда. Методы определения воды в нефти и нефтепродуктах могут быть разбиты на две группы: качественные и количественные. Качественные испытания позволяют определять не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этим методам относятся пробы на прозрачность, Клиффорда, на потрескивание и на реактивную бумагу. Первые два из этих методов используют для определения воды в прозрачных нефтепродуктах. Наиболее часто применяемым методом качественного определения воды является проба на потрескивание. Для количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах можно использовать различные их свойства, функционально связанные с содержанием в них воды: плотность, вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическую проницаемость, электропроводимость, теплопроводность и т. д.

Заранее рассчитать вид функции, как правило, невозможно из-за неаддитивного вклада воды в измеряемый параметр. Неаддитивность обусловлена химическим взаимодействием молекул воды и вещества. По этой причине математическую зависимость обычно находят, используя экспериментальные данные. Другая группа методов основана на использовании химических и физико-химических свойств самой воды. К ним, например,

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

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

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

УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо применять индивидуальные средства защиты. Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефти, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности: - нагревать и перегонять легко воспламеняющиеся жидкости необходимо на водяной бане. Запрещается нагревать указанные вещества на открытом пламени. Склянки с указанными жидкостями не следует оставлять вблизи зажженного огня; - в случае воспламенения жидкости необходимо использовать для тушения сухой песок, кошму (одеяло) или огнетушитель, имеющиеся в лаборатории; - при загорании одежды следует плотно обернуть пострадавшего одеялом (кошмой) и тем самым прекратить доступ воздуха к горящему объекту.

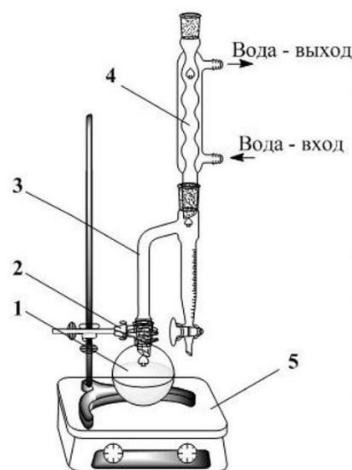
Запрещается: - глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха; - пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории; - выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Этот метод основан на азеотропной перегонке пробы нефти и нефтепродукта с растворителями. По этому методу в качестве растворителя используют бензин-растворитель для резиновой промышленности, выкипающий при 80 – 120 °С и содержащий не более 3% ароматических углеводородов. Пробу нефти тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40 - 50° С. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта берут навеску 100 г в чистую сухую, предварительно

взвешенную колбу. Затем в нее приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают.

Маловязкие нефтепродукты допускается брать в колбу по объему. В этом случае верным цилиндром отмеряют 100 мл испытуемого нефтепродукта и выливают в колбу. Затем этим же цилиндром отмеряют 100 мл растворителя и также выливают в колбу. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора.



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

Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плите.

Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2 - 4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения 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 и горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры.

После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления. Массовую долю воды $X\%$, определяют по формуле:

$$X = 100 \frac{\square}{\square}$$

где V – объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, мл

$\square$ – навеска нефти, взятая для испытания, г.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами. Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должны превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки. Результат опыта записывается в протокол.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА И ЕГО ФОРМА

В отчете к лабораторной работе должны содержаться: название работы, цель, аппаратура и материалы, методика выполнения работы в соответствии с полученным заданием, приведены необходимые справочные данные по исследуемой нефти. В отчете должны быть представлены данные, полученные

в процессе проведения исследования, схема прибора для определения воды в нефти, формулы, расчеты и вывод.

Результаты лабораторной работы анализируются студентом самостоятельно, делаются выводы, которые также отражаются в рабочем журнале. По окончании лабораторных работ рабочий журнал представляется для проверки преподавателю.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАЩИТА РАБОТЫ

1. В каких пределах может содержаться вода в нефти и нефтепродуктах? С какими факторами это связано? Охарактеризуйте форму существования воды в нефти.
2. Как изменяется растворимость воды в углеводородах?
3. Охарактеризуйте водонефтяные эмульсии.
4. Что понимают под агрегативной устойчивостью водонефтяных эмульсий? В каких единицах она измеряется? Охарактеризуйте агрегативную устойчивость водонефтяных эмульсий.
5. Какие вещества влияют на агрегативную устойчивость водонефтяных эмульсий?
6. Охарактеризуйте основные методы определения воды в нефти и нефтепродуктах.

ЗАЩИТА РАБОТЫ

Защита работы заключается:

- в выполнении задания и оформлении отчета по лабораторной работе;
- в ответах на контрольные и дополнительные вопросы по лабораторной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2012. - 336 с. : ил., рис.
2. Беянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – М.: Недра, 1962 (1970, 1986)

Лабораторная работа № 7. Изучение низкотемпературных свойств нефти и нефтепродуктов.

ЦЕЛЬ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ:

закрепить знания о низкотемпературных свойствах нефти и нефтепродуктов, изучение методик и получение практических навыков по их определению (температуры застывания).

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ

При выполнении лабораторной работы происходит формирование следующих компетенций:

способность воспринимать, накапливать и анализировать фундаментальные и прикладные знания в области естественных и технических наук с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий (ОПК-1).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Нефть и нефтепродукты представляют собой сложную смесь органических соединений, поэтому не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое. Влияние температуры на агрегатное состояние нефти и нефтепродуктов имеет важное значение при их транспортировке и эксплуатации.

К низкотемпературным характеристикам нефтей и относят температуры помутнения, начала кристаллизации, фильтруемости, застывания, плавления. Низкотемпературные свойства нефти, дизельных и котельных топлив, а также нефтяных масел характеризуются температурой застывания. Карбюраторные, реактивные и дизельные топлива характеризуются температурой помутнения. Карбюраторные и реактивные топлива, содержащие ароматические углеводороды, характеризуются температурой начала кристаллизации. Указанные характеристики не являются физическими константами, однако достаточно четко определяют температурный диапазон практического применения соответствующих нефтепродуктов.

Предельная температура фильтруемости. За предельную температуру фильтруемости принимают ту температуру, при которой прохождение топлива через фильтр прекращается. Это связано с тем, что при определенной температуре образуется достаточно много кристаллов парафина, которые, осаждаясь на поверхности фильтра, прочно его забивают. Обычно предельная температура фильтруемости ниже температуры помутнения на несколько градусов (3 - 8 °C).

Предельная фильтруемость на холодном фильтре для определяется по ГОСТ 22254-92. Этот метод распространяется на дизельные топлива без присадок и с присадками, а также на топлива, применяемые в домашних отопительных системах. Метод заключается в постепенном охлаждении испытуемого топлива с интервалами в 1 °C и стекании его через проволочную фильтрационную сетку при вакууме 1961 Па (200 мм вод. ст.). Определение ведут до температуры, при которой кристаллы парафина, выделенного из раствора на фильтр, вызывают прекращение или замедление протекания в такой степени, что время наполнения пипетки превышает 60 с, или топливо не стекает полностью обратно в измерительный сосуд.

Температура помутнения. Температурой помутнения считается та максимальная температура, при которой в проходящем свете топливо меняет прозрачность (мутнеет) при сравнении с эталонным (параллельным) образцом.

Помутнение дизельных топлив вызывается выпадением кристаллов парафиновых углеводородов. При дальнейшем охлаждении дизельное топливо

полностью застывает и теряет текучесть. Температура помутнения указывает на склонность топлива поглощать при низких температурах влагу из воздуха. По этому показателю судят о гигроскопичности карбюраторных и реактивных топлив и о возможности выпадения кристаллов льда, засоряющих топливopодающую систему.

Температура помутнения для авиабензинов, авиакеросинов и дизельных топлив определяют стандартным методом (ГОСТ 5066-91). Для этого в две стандартные пробирки с двойными стенками заливают образец испытуемого топлива (до метки) и закрывают корковой пробкой, в которую вставлены термометр и проволоочная мешалка. Первую пробирку устанавливают в бане с охлаждающей смесью, а вторую (контрольную) – на штативе для пробирок. Первую пробирку охлаждают при постоянном перемешивании и за 5 0С до ожидаемой температуры помутнения быстро вынимают из бани, опускают в стакан со спиртом и вставляют в штатив рядом со второй контрольной пробиркой. Если в проходящем свете прозрачность топлива в первой пробирке не изменилась, то ее вновь устанавливают в баню и продолжают охлаждение. Дальнейшие контрольные наблюдения проводят через каждый градус, и та температура, при которой появится мутность в первой пробирке по сравнению с контрольной, принимается за температуру помутнения.

Температурой помутнения для дизельных топлив составляет от 0 С до минус 35 0С. Помутнение дизельных топлив очень часто обусловлено присутствием в них какого-то количества н-алканов и примеси воды, которые при охлаждении первыми образуют по всему объему топлива мелкие кристаллы.

Температура начала кристаллизации. За температуру начала кристаллизации принимают максимальную температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы ароматических углеводородов, прежде всего бензола. Эти кристаллы, хотя и не приводят к потере текучести топлив, тем не менее опасны для эксплуатации двигателей, поскольку забивают их топливные фильтры и нарушают подачу топлива. Поэтому по ТУ температура начала кристаллизации авиационных и реактивных топлив не должна превышать минус 60 °С.

Температура начала кристаллизации определяется, так же как и температура помутнения по ГОСТ 5066-91. По достижении температуры помутнения топливо продолжают охлаждать до появления первых кристаллов.

Температура застывания. Температурой застывания называется температура, при которой налитый в пробирку стандартных размеров испытуемый нефтепродукт при охлаждении застывает настолько, что при наклоне пробирки с испытуемой жидкостью под углом 45° уровень жидкости остается неподвижным в течение 1 мин.

Температура застывания нефти и вмeняется в довольно широких пределах: от - 62 до +35°С. От температуры застывания нефти и нефтепродуктов зависят условия их транспортировки, хранения и эксплуатации. Потеря подвижности может быть вызвана либо повышением вязкости, либо образования множества кристаллов парафинов и церезинов, которые образуют сетку – кристаллический

каркас. Скорость роста кристаллов прямо пропорциональна концентрации парафиновых углеводородов и обратно пропорциональна вязкости среды. Внутри кристаллической решетки удерживаются загустевшие жидкие углеводороды. Существуют вещества, которые при добавлении к топливам и маслам понижают их температуру застывания. Такие вещества называются депрессорными присадками (депрессаторами). К природным депрессаторам относятся смолисто-асфальтовые вещества.

С увеличением молекулярной массы углеводородов (особенно н-алканов) их ассоциирующая способность возрастает, соответственно с утяжелением нефтяных фракций (бензиновая - дизельная - масляная - остаточная) повышается его 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.

Температуру застывания рекомендуется определять только после термообработки 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, проводя термообработку, мы приводим исходные пробы нефтяных дисперсных систем в одинаково стабильное состояние.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Стеклянная пробирка высотой 160 ± 10 мм и внутренним диаметром 20 ± 1 мм; стеклянная пробирка высотой 130 ± 10 мм и внутренним диаметром 40 ± 2 мм; термометры, водяная баня, штатив, серная кислота или олеум, этиловый спирт, твердый диоксид углерода.

УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо применять индивидуальные средства защиты. Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефти, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности: - нагревать и перегонять легко воспламеняющиеся жидкости необходимо на водяной бане. Запрещается нагревать указанные вещества на открытом пламени. Слянки с указанными жидкостями не следует оставлять вблизи зажженного огня; - в случае воспламенения жидкости необходимо использовать для тушения сухой песок, кошму (одеяло) или огнетушитель, имеющиеся в лаборатории; - при загорании одежды следует плотно обернуть пострадавшего одеялом (кошмой) и тем самым прекратить доступ воздуха к горящему объекту.

Запрещается: - глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха; - пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории; - выливать в раковину органические вещества, а также сильно

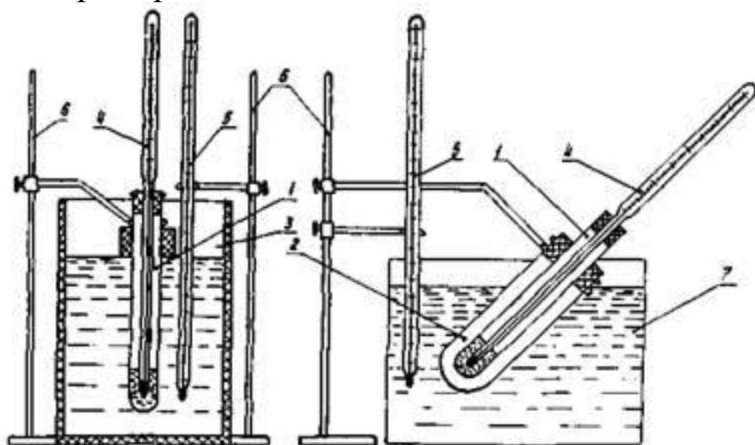
пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Определение температуры застывания нефти и нефтепродуктов.

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 сухую чистую стеклянную 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 растекалась 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 - находиться на расстоянии 8 -10 мм от дна пробирки.



Пробирку с анализируемой пробой и термометром помещают в водяную баню и термостатируют при 50 ± 1 , пока проба нефти (нефтепродукта) не примет эту температуру. Затем пробирку вынимают из бани, вытирают насухо и вставляют с помощью корковой пробки

в пробирку - муфту, высотой 130 ± 1 мм к внутренним диаметром 40 ± 2 мм. Если температура застывания анализируемой пробы ниже 0°C , то в пробирку - муфту предварительно наливают 0,5 - 1,0 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 $35 \pm 5^\circ\text{C}$, 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 $\pm 1^\circ\text{C}$.

Когда проба 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) сме-

стится, то 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 ниже предыдущей. Исследование продолжают до тех пор, пока при некоторой, температуре мениск нефти (нефтепродукт) 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 изменяться. Установив границу температуры застывания анализируемой нефти (нефтепродукта) с точностью до 4°С, определение повторяют, снижая или повышая температуру испытания на 2°С. Исследования продолжают до тех пор, пока мениск нефти (нефтепродукта) не перестанет смещаться. Зафиксированная при этом температура и есть температура застывания анализируемой пробы. При повторном (проверочном) испытании три 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 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.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА И ЕГО ФОРМА

В своем журнале каждый студент записывает название лабораторной работы, цель, аппаратуру и материалы, порядок выполнения задания, приводит необходимые ссылки на нормативные документы.

В лабораторном журнале должны быть представлены данные проведенных измерений по температуре застывания пробы нефти и выполнен рисунок прибора для определения температуры застывания.

По окончании лабораторной работы рабочий журнал представляется для проверки преподавателю.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1.Классификация парафиновых углеводородов. Влияние их строения и содержания в нефтепродуктах на низкотемпературные свойства.
- 2.Перечислите низкотемпературные свойства нефтей и нефтепродуктов.
- 3.Что понимают под предельной температурой фильтруемости?
- 4.Что понимают под температурой начала кристаллизации?
- 5.Что понимают под температурой помутнения? Чем вызывается помутнение дизельных топлив?
- 6.В чем состоит суть метода определения предельной температуры фильтруемости?
- 7.Охарактеризуйте метод определения температуры помутнения по ГОСТ.

8. Что такое температура застывания ☐ От чего она главным образом зависит ☐

9. Почему в топливах, используемых при низких температурах, недопустимо заметное присутствие парафинов?

10. Зачем проводят термообработку испытываемой пробы нефти (нефтепродукта)?

11. Для каких нефтепродуктов определяют температуру застывания?

12. Какие вещества называются депрессорами?

13. Какие углеводороды влияют на температуру застывания нефти (нефтепродуктов)?

14. Для какой цели применяется серная кислота при определении температуры застывания нефти или нефтепродукта?

15. Почему при определении температуры застывания нефти и нефтепродукта проба должна быть обезвожена?

ЗАЩИТА РАБОТЫ

Защита работы заключается:

- в выполнении задания и оформлении отчета по лабораторной работе;
- в ответах на контрольные и дополнительные вопросы по лабораторной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2012. - 336 с. : ил., рис.
2. Беянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – М.: Недра, 1962 (1970, 1986)
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.

Лабораторная работа № 8. Определение механических примесей в нефти и нефтепродуктах.

ЦЕЛЬ:

закрепить у студентов знания о механических примесях в нефти и нефтепродуктах и получить практические навыки по их определению.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ

При выполнении лабораторной работы происходит формирование следующих компетенций:

способность воспринимать, накапливать и анализировать фундаментальные и прикладные знания в области естественных и технических наук с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий (ОПК-1).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

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

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

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

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

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

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Бензин марки б-70; этиловый спирт-ректификат, смесь этилового спирта и этилового эфира в соотношении 4:1 (по объему), стаканчик с крышки, стакан высокий с носиком, воронка стеклянная, палочка стеклянная с оплавленным концом, промывалка с резиновой грушей, бумажные фильтры беззольные.

УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Нефть является природным жидким токсичным продуктом. Острые отравления парами нефти и нефтепродуктами вызывают повышение возбудимости центральной нервной системы, снижение кровяного давления и обоняния.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо применять индивидуальные средства защиты. Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефти, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности: - нагревать и перегонять легко воспламеняющиеся жидкости необходимо на водяной бане. Запрещается нагревать указанные вещества на открытом пламени. Склянки с указанными жидкостями не следует оставлять вблизи зажженного огня; - в случае воспламенения жидкости необходимо использовать для тушения сухой песок, кошму (одеяло) или огнетушитель, имеющиеся в лаборатории; - при загорании одежды следует плотно обернуть пострадавшего одеялом (кошмой) и тем самым прекратить доступ воздуха к горящему объекту.

Запрещается: - глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха; - пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории; - выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

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

Вязкость нефти при 100 °C, мм ² /с	до 20	120
Масса навески, г	100	25
Массовое отношение	2 - 4	4 - 6
Растворитель/нефть		

Навеску берут с погрешностью до 0,05 г и разбавляют подогретым на водяной бане растворителем. Горячий раствор навески фильтруют через высушенный до постоянной массы фильтр, который помещают в стеклянную воронку, укрепленную в штативе. Воронку наполняют не более чем на 1/3 высоты фильтра. Раствор наливают на фильтр по стеклянной палочке с опла-

ленным концом, стакан ополаскивают горячим растворителем и сливают на фильтр.

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

Массовую долю механических примесей, %, рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{m_1 - m_2}{m_3} 100,$$

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

m_2 – масса стаканчика с чистым фильтром, г;

m – масса навески нефти, г.

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

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

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА И ЕГО ФОРМА

В своем рабочем журнале каждый студент записывает порядок выполнения того или иного задания, в необходимых случаях по результатам выполнения задания составляет таблицу по форме, рекомендуемой к конкретному заданию. Результаты лабораторной работы анализируются студентом самостоятельно, делаются выводы, которые также отражаются в рабочем журнале. По окончании лабораторной работы рабочий журнал представляется для проверки преподавателю.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАЩИТА РАБОТЫ

1. К чему могут привести механические примеси в топливе?
2. В виде чего содержатся механические примеси в нефти?
3. Могут ли влиять механические примеси на определение показателей нефти?
4. Какие методы определения механических примесей вы знаете?
5. Какие растворители могут быть применены при определении механических примесей фильтрованием?

ЗАЩИТА РАБОТЫ

Защита работы заключается:

- в выполнении задания и оформлении отчета по лабораторной работе;
- в ответах на контрольные и дополнительные вопросы по лабораторной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2012. - 336 с. : ил., рис.
2. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – М.: Недра, 1962 (1970, 1986)

Лабораторная работа № 9. Определение фракционного состава нефти.

ЦЕЛЬ И СОДЕРЖАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ:

ознакомиться с методикой перегонки нефти при атмосферном давлении и получить навыки работы с лабораторной установкой для перегонки нефти.

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ

При выполнении лабораторной работы происходит формирование следующих компетенций:

способность воспринимать, накапливать и анализировать фундаментальные и прикладные знания в области естественных и технических наук с использованием информационных, компьютерных и сетевых технологий (ОПК-1).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

Нефть представляет собой сложную смесь органических веществ, главным образом углеводородов. Перегонка нефти - процесс разделения ее на фракции по температурам кипения лежит в основе переработки нефти в моторное топливо, смазочные масла и другие ценные химические продукты. С перегонки нефти начинают также изучение ее химического состава.

Фракционным составом называют зависимость количества выкипающего продукта от повышения температуры кипения. Такая зависимость имеет место для любых смесей веществ, имеющих разные температуры кипения. Для индивидуальных веществ с определенной температурой кипения такой зависимости нет, так как вещество начинает кипеть и полностью выкипает при одной и той же температуре, называемой температурой кипения. Знание фракционного состава нефти необходимо для квалифицированного выбора направления переработки нефтяного сырья. Показатели фракционного состава нефти, такие как выход фракций, перегоняющихся до 350 °С и потенциальное содержание базовых масел, входят в технологическую классификацию нефтей.

Фракционный состав нефти определяется обычно методами перегонки или ректификации. В основе всех методов определения фракционного состава нефти лежит дистилляция – физический метод разделения сложной смеси углеводородов нефти на отдельные фракции с различными температурными интервалами кипения путем испарения нефти и последующей дробной конденсацией образовавшихся паров.

В зависимости от числа ступеней конденсации паров различают три варианта дистилляции нефти: простая дистилляция (перегонка) – образующиеся при испарении нефти пары полностью конденсируют; дистилляция с дефлегмацией – из образовавшихся при испарении нефти паров конденсируют часть высококипящих фракций, возвращая их в виде жидкой флегмы в кипящую нефть, а оставшиеся пары, обогащенные низкокипящими компонентами, полностью конденсируют; ректификация – дистилляция с многократно повторяющейся дефлегмацией паров и одновременным испарением низкокипящих компонентов из образующейся флегмы, чем достигают максимальной концентрации низкокипящих фракций в парах перед их полной конденсацией. Эти три варианта дистилляции нефти положены в основу большинства лабораторных методов определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов, причем в первом из них достигается наименьшая четкость выделения фракции из кипящей нефти, а в последнем – наибольшая.

Простая дистилляция. Эти методы могут быть периодическими и непрерывными.

Схема установки для периодической простой дистилляции представлена на рис. 1. Для ее проведения в колбу 1 помещают определенный (обычно 100 или 200 мл) объем нефти и постепенным нагреванием испаряют эту нефть, конденсируя образующиеся пары в холодильнике 3. Сконденсированные пары собирают в приемнике 5. Интенсивность испарения («скорость перегонки») регулируют интенсивностью подогрева колбы.

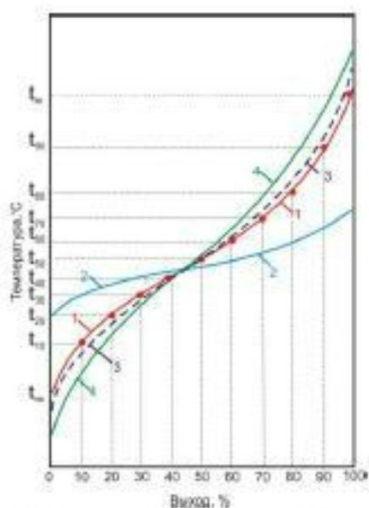


Рис. 2. Кривые фракционного состава нефти:
1 – простая перегонка; 2 – однократное испарение; 3 – дистилляция с дефлегмацией; 4 – ректификация (кривая ИТК); выход в % об. – 1; в % мас. – 2, 3, 4

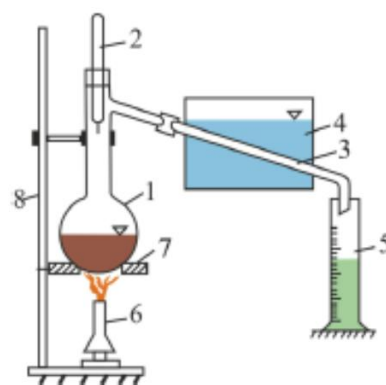


Рис. 1. Схема установки для определения фракционного состава простой перегонкой: 1 – колба; 2 – термометр; 3 – трубка холодильника; 4 – ванночка с проточной водой; 5 – мерный приемник; 6 – нагреватель колбы; 7 – защитное кольцо; 8 – штатив

В процессе дистилляции фиксируют температуру паров t термометром 2 и объем жидкости V в приемнике 5 в следующие моменты: в момент падения первой капли в приемник (температура начала кипения – $t_{нк}$), когда $V = 0$; когда объем жидкости в приемнике составляет 10 мл, 20 мл, 30 мл и т. д. до 90 мл (V_{10} , V_{20} , V_{30} и т. д. до V_{90}) фиксируют t_{10} , t_{20} , t_{30} , и т. д. до t_{90} ; когда температура по термометру достигнет максимума (после t_{90}) и начнет снижаться – температура конца кипения ($t_{кк}$). После этого нагрев колбы прекращают и через некоторое время фиксируют общий выход фракций в мл – V_k .

Полученные результаты измерений представляют в виде таблицы или кривой 1 (рис. 2) фракционного состава, где по оси абсцисс откладывают выход фракций в % (об.): 0, 10, 20, 30 и т. д. до 90 % (об.), а по оси ординат – температуры $t_{нк}$, t_{10} и т. д.

Такой метод определения фракционного состава наиболее прост в реализации, он стандартизирован практически во всех странах: в России – ГОСТ 2177-99, в США – ASTM D-86. Это позволяет иметь сопоставимые результаты при определении фракционного состава нефти и продуктов ее переработки независимо от страны и места его проведения.

Этим методом состав нефти может быть определен в интервале температур от начала кипения (обычно 30–35 °С) до температуры кипения не выше 320–340 °С, поскольку при атмосферном давлении более высококипящие углеводороды нефти подвергаются термической деструкции и нарушается природный химический состав нефти.

Фракционный состав тяжелой (высококипящей) части нефти (выше 320–340 °С) определяют при пониженных давлениях, с тем чтобы выкипание тяжелых фракций происходило при температурах не выше 340–350 °С. Затем эти температуры пересчитывают на нормальное атмосферное давление.

Дистилляция с дефлегмацией

Схема аппарата с дефлегматором приведена на рис. 3.

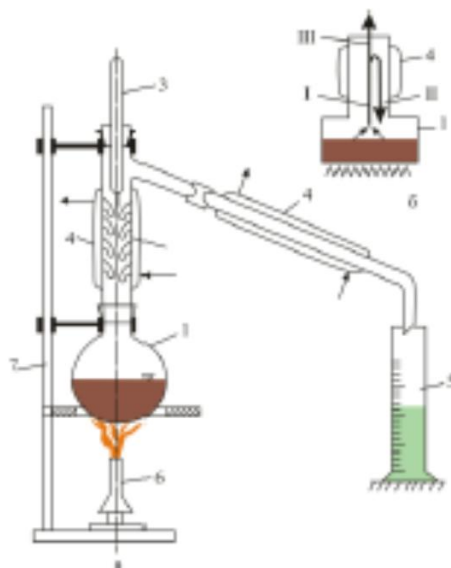


Рис. 3. Схема установки с дефлегматором (а) и принцип его работы (б): 1 – колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – мерный приемник;

6 – нагреватель; 7 – штатив; I – поток выкипающих паров; II – сконденсированная флегма; III – поток пара на конденсацию

В отличие от простой перегонки (рис. 1) в этом случае пары из колбы 1 до выхода их на конденсацию проходят охлаждаемый участок горловины (дефлегматор), где в первую очередь частично конденсируются высококипящие углеводороды, и образовавшаяся жидкость – флегма II – стекает обратно в колбу. За счет этого покидающие колбу пары III обогащаются легкокипящими компонентами, что повышает четкость разделения углеводородов при таком способе дистилляции.

Методика дистилляции и интерпретация ее результатов аналогичны описанным для простой перегонки, однако получаемая кривая фракционного состава будет иметь несколько больший наклон по сравнению с кривой, полученной простой перегонкой (кривая 3 на рис. 2).

Четкость разделения зависит от высоты дефлегматора: чем она больше, тем больше доля сконденсировавшихся паров II и тем больше обогащение паров III легкокипящими компонентами.

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

При периодической перегонке содержимое перегонного аппарата частично или полностью отгоняется. В этом процессе происходит непрерывное изменение состава паровой и жидкой фаз, а также температуры отбора паров. При непрерывной перегонке продукт непрерывно вводят в перегонный аппарат. При этом обычно разделение паровой и жидкой фаз происходит однократно, поэтому такой процесс называется однократной перегонкой или однократным испарением (кривая 2 на рис. 2). В этом процессе образующаяся паровая фаза остается в равновесии в смеси с жидкой до установления конечной (заданной) температуры.

Ректификация

Методы лабораторной ректификации могут быть периодические и непрерывные.

При периодической ректификации, так же как и при простой периодической перегонке, разовая загрузка куба постепенно испаряется при нагревании, но образующиеся при этом пары многоступенчатой (многократной) дефлегмацией обогащаются легкокипящими для данного момента испарения углеводородами.

В отличие от дистилляции с дефлегмацией, где это обогащение идет только за счет конденсации высококипящих компонентов пара внешним источником охлаждения, при ректификации (рис. 4) этот процесс идет более эффективно.

В каждом сечении колонны (например, в–в) поток поднимающегося пара I встречает стекающий поток жидкости V, имеющей углеводородный состав, схожий с составом паров (но с большим содержанием тяжелых углеводородов), и температуру на 5–10 °С ниже температуры паров. За счет этой разности температур и составов часть высококипящих углеводородов VI конденсируется в поток жидкости, а выделяющаяся теплота их конденсации способствует испарению низкокипящих углеводородов VII, попадающих в поток пара. Таким

образом, в этом случае происходит двойное (за счет потоков VI и VII) обогащение потока пара низкокипящими компонентами, а жидкости – высококипящими.

Такой процесс происходит по всей высоте колонны (в сечениях а–а, б–б и т. д.), и наверху колонны поток паров II, выходящий на конденсацию ректификат, максимально обогащен низкокипящими углеводородами и имеет температуру значительно ниже, чем у аналогичной смеси в колбе при простой дистилляции (рис. 1) и даже дистилляции с дефлегмацией (рис. 3).

После конденсации в конденсаторе 6 часть ректификата III возвращается в колонну, создавая встречный поток жидкости (орошение), а другая часть IV выводится как отбираемый ректификат.

Отношение количества потока III к количеству IV называют кратностью орошения, и чем она выше, тем лучше степень разделения углеводородов смеси (четкость ректификации).

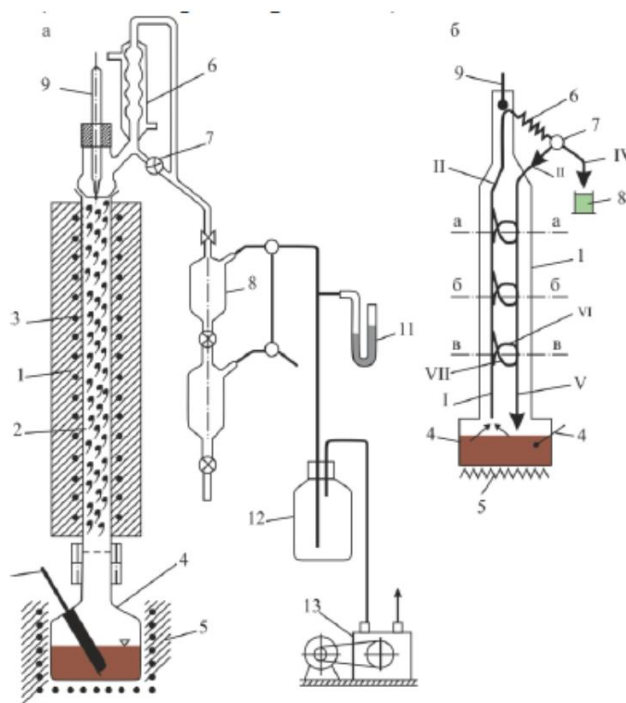


Рис. 4. Схема аппарата разгонки нефти АРН-2 (а) и принцип его работы (б): 1 – колонна; 2 – насадка; 3 – обогрев и изоляция колонны; 4 – куб; 5 – печь; 6 – конденсационная головка; 7 – кран для отбора фракций; 8 – приемник; 9, 10 – термопары; 11 – манометр; 12 – буферная емкость; 13 – вакуумный насос; I – пары из куба; II – пары ректификата на конденсацию; III – ректификат на орошение; IV – отбираемая часть ректификата; V – флегма, стекающая в куб; VI и VII – конденсируемая часть паров и испаряемая часть – орошение на каждом уровне контакта (а–а, б–б, в–в и т. д.)

На рис. 4, а схематично показано устройство лабораторной установки периодической ректификации нефти.

Нефть, помещенная в куб 4, испаряется, и образующийся поток паров углеводородов (меняющийся по составу по мере испарения нефти) поднимается по колонне 1 вверх. Колонна заполнена насадкой 2 для увеличения поверхности

и длительности контакта паров с флегмой. Наверху колонны пары попадают в конденсатор 6, и образовавшийся конденсат (ректификат) возвращается в колонну на верх насадки. Стекая по ней, флегма контактирует с паровым потоком и за счет описанной выше многократной частичной конденсации паров и частичного испарения жидкости оба потока обогащаются, концентрируя низкокипящие (пары) и высококипящие (орошение) компоненты. Часть обогащенных паров в сконденсированном виде через регулировочный кран 7 отбирают в приемник 8, а остальное возвращается на орошение. В этом случае отбор ведут по температуре наверху колонны. Например, от начала кипения до 80 °С отбирают и взвешивают первую фракцию, затем от 80 до 100 °С – вторую, от 100 до 120 °С – третью, и т. д. При атмосферном давлении перегонку ведут до 220–240 °С, после чего систему герметизируют и продолжают перегонку при 1,3 кПа (10 мм рт. ст.) до 320–340 °С, а затем давление понижают до 0,1–0,15 кПа и ведут ее до появления первых признаков термического разложения остатка в кубе. Обычно это наблюдается при температуре кипения фракции (приведенной к нормальному давлению) – около 480–500 °С.

Полученные значения температур кипения отбираемых фракций и их выходов (в % мас. от загрузки куба) представляют в виде таблицы или кривой и называют фракционным составом по ИТК (истинным температурам кипения). Термин «истинные температуры» употребляется здесь условно, так как даже при ректификационном обогащении пары состоят из десятков углеводородов, и температура, фиксируемая термометром 9, есть усредненная для этой гаммы углеводородов величина. «Истинной» эту температуру считают относительно температур, фиксируемых при простой перегонке, где состав отбираемых фракций значительно шире по числу входящих в них углеводородов.

Строят кривую ИТК нефти (нефтепродукта) на основании зависимости температуры конца кипения отдельной фракции от ее суммарного выхода. Типичная кривая ИТК, полученная для той же нефти, что и остальные кривые, показана на рис. 2 (кривая 4). Она имеет наибольший из всех наклон, т. е. наибольшую четкость разделения углеводородов при испарении и соответственно наименьшую температуру начала кипения и наибольшую – конца кипения.

Описанный метод определения состава нефти по ИТК стандартизован (ГОСТ 11011-85) и выполняется в аппарате для ректификации нефти АРН-2. Аналогичный стандарт США – ASTM D-2892.

Допускаемые расхождения между параллельными перегонками не должны превышать: 1 % при отборе фракций до 320 °С, 1,5 % при отборе фракций выше 320 °С.

Для приведения температур кипения в вакууме к температурам кипения при атмосферном давлении существуют специальные пересчетные формулы (Дюринга, Рамзая–Юнга, Ашворта и др.) и номограммы (АзНИИ, Билла, UOP и др.). Следует иметь в виду, что они дают разноречивые результаты, поэтому при проведении работ рекомендуется пользоваться какой-либо одной из

перечисленных формул или номограмм. Номограмма UOP в табулированном виде приведена в ГОСТе 10120-71.

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

Состав по ИТК является одной из важных и широко используемых характеристик нефти и нефтепродуктов. Для выполнения технологических расчетов и технологического моделирования с помощью программных средств любую сложную смесь веществ (в данном случае углеводородов) необходимо представлять в виде смеси конечного числа компонентов с присущими им свойствами. Состав нефти по ИТК выражается в виде дискретных точек, представляемых затем монотонной кривой (рис. 2, 5). Поэтому для представления сложного состава нефти в виде дискретной смеси конечного числа компонентов кривую ИТК делят на отрезки (фракции), называемые условными компонентами. Это деление можно осуществлять тремя способами:

- ☐ по экспериментальным точкам отбора фракций при ректификации;
- ☐ по температурным пределам кипения фракций, обусловленным заранее (если они не совпадают с экспериментальными);
- ☐ по выходу фракций, температурные пределы кипения фракций получаются в этом случае как функция.

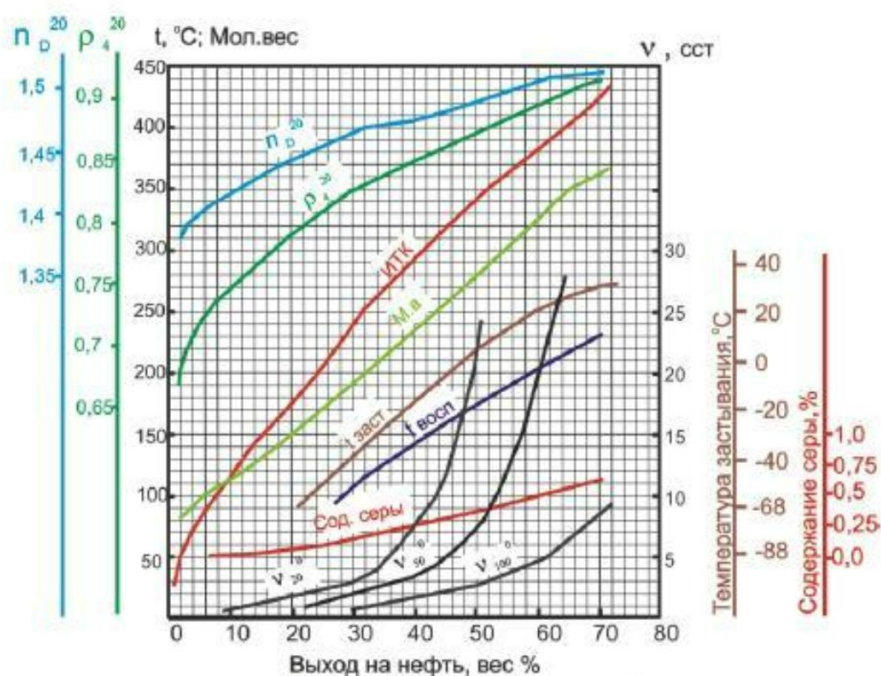


Рис. 5. Кривые разгонки нефти Соболиного месторождения

Для каждого условного компонента определяют среднюю температуру кипения (например, как среднеарифметическую температур начала и конца кипения такого компонента по кривой ИТК), и эта температура служит в дальнейшем базовым физическим параметром во всех технологических расчетах, где используется фракционный состав.

На рис. 5 представлены кривые разгонки нефти Соболиного месторождения Томской области, открытого в апреле 1967 г.

Нефть относится к легким: относительная плотность при 20 °С – 0,8611, характеризуется значительным содержанием парафина, 3,30 %, смолистых и асфальтеновых веществ, 6,18 и 2,21 %, соответственно; характеризуется невысоким выходом бензиновых фракций – 24 %, отгон до 300 °С составляет 42 % (рис. 5 и табл. 1).

По кривой ИТК (рис. 5) устанавливают потенциальное содержание в нефти отдельных фракций (табл. 1).

Данные по ИТК являются наиболее часто используемой информацией о составе нефти или нефтепродуктов. Однако их экспериментальное определение на лабораторных ректификационных установках очень трудоемко и продолжительно: 10–20 часов и требует значительных количеств анализируемого продукта: от 100 мл до 5 л.

Таблица 1. Потенциальное содержание фракций в нефти месторождения Соболиное

Температурные пределы отбора фракций, °С	Выход фракций на нефть, %		Температурные пределы отбора фракций, °С	Выход фракций на нефть, %	
	суммарно	отдельных		отдельных	суммарно
Газ до С4:			200–210	1,6	25,6
пропан	–	–	210–220	1,6	27,2
изо-бутан	0,2	0,2	220–230	1,6	28,8
н-бутан	0,4	0,6	230–240	1,6	30,4
28–60	2,0	2,6	240–250	1,6	32,0
60–62	0,1	2,7	250–260	1,8	33,8
62–70	1,0	3,7	260–270	2,0	35,8
70–80	1,2	4,9	270–280	2,2	38,0
80–85	0,7	5,6	280–290	2,0	40,0
85–90	0,6	6,2	290–300	2,0	42,0
90–95	0,7	6,9	300–310	2,2	44,2
95–100	0,7	7,6	310–320	2,2	46,4
100–105	0,7	8,2	320–330	2,0	48,4
105–110	0,8	9,0	330–340	1,9	50,3
110–120	1,5	10,5	340–350	2,0	52,3
120–122	0,3	10,8	350–360	2,3	54,6
122–130	1,4	12,2	360–370	2,6	57,2
130–140	1,6	13,8	370–380	2,6	59,8
140–145	0,8	14,6	380–390	2,7	62,5
145–150	1,0	15,6	390–400	2,5	65,0
150–160	1,8	17,4	400–410	2,4	67,4
160–170	1,6	19,0	410–420	2,3	69,7
170–180	1,6	20,6	420–430	2,0	71,7
180–190	1,7	22,3	430–432	0,3	72,0
190–200	1,7	24,0	остаток	28,0	100,0

Это стимулировало поиск методов экспериментального определения состава по ИТК, лишенных указанных недостатков. Одним из таких методов является имитированная дистилляция с помощью газовой хроматографии. Хроматография дает возможность исследовать малые дозы вещества (до 1 мл) и получить информацию о его составе за 5–30 мин.

Метод имитированной дистилляции получил широкое распространение. Высокая воспроизводимость результатов обеспечивается применением капиллярных хроматографических колонок и поддержанием стабильности режима хроматографического анализа.

Основные фракции и продукты, которые получают при прямой перегонке нефти:

1. Бензиновая фракция (от начала кипения до 180 °С) - смесь легких (C5-C9) парафиновых, ароматических и нафтеновых углеводородов.

2. Керосиновая фракция (180-270 °С) - содержит углеводороды C10-C15, используется в качестве компонента моторного топлива для реактивных и дизельных двигателей, для бытовых нужд (осветительный керосин).

3. Газойлевая фракция (270-350 °С) содержит углеводороды C16-C20, может быть использована в качестве компонента дизельного топлива, а также в качестве сырья для крекинга.

Мазут - нефтяной остаток, кипящий выше 350 °С. Разгонка мазута на фракции осуществляется в вакууме для предотвращения его термического разложения. При этом получают следующие масла: соляровое, трансформаторное, веретенное, машинное и др.

Фракции, выкипающие до 200 °С, называют легкими или бензиновыми, от 200 до 300 °С – средними или керосиновыми, выше 300 °С – тяжелыми или масляными.

Все фракции, выкипающие до 300–350 °С, называют светлыми. Остаток после отбора светлых дистиллятов (выше 350 °С) – называется мазутом.

Мазут разгоняют под вакуумом. При этом получают следующие фракции в зависимости от направления переработки нефти:

для получения топлива:

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

более 500 °С – вакуумный остаток (гудрон);

для получения масел:

300–400 °С – легкая фракция;

400–450 °С – средняя фракция;

450–490 °С – тяжелая фракция;

более 490 °С – гудрон.

АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Колба Вюрца, холодильник, алонж, колба- приемник, штативы, сырая нефть.

УКАЗАНИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

Нефть является природным жидким токсичным продуктом. При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо применять индивидуальные средства защиты. Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефти, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности: - нагревать и перегонять легко воспламеняющиеся жидкости необходимо на водяной бане. Запрещается нагревать указанные вещества на открытом пламени. Слянки с указанными жидкостями не следует оставлять вблизи зажженного огня; - в случае воспламенения жидкости необходимо использовать для тушения сухой песок, кошму (одеяло) или огнетушитель, имеющиеся в лаборатории; - при загорании одежды следует плотно обернуть пострадавшего одеялом (кошмой) и тем самым прекратить доступ воздуха к горящему объекту.

Запрещается: - глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха; - пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории; - выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

МЕТОДИКА И ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В колбу Вюрца объемом 100 мл наливают 50 мл сырой нефти. Колбу закрывают пробкой с термометром и через отводную трубку соединяют с холодильником, к концу которого присоединяют алонж. Массу взятой нефти вычисляют по формуле:

$$m = V \rho$$

где: V - объем нефти, ρ - плотность нефти

В качестве приемника используют 3 небольшие конические колбы, которые предварительно взвешивают. Колбу Вюрца осторожно нагревают на песчаной бане или на асбестовой сетке. Отмечают начало кипения (н.к.) первой фракции и отбирают продукт, выкипающий до 180°C. При достижении температуры отгоняющихся паров 135°C прекращают подачу воды в холодильник. При температуре отгоняющихся паров 180°C колбу-приемник меняют. Во второй приемник отбирают керосиновую фракцию с интервалом температуры кипения 180-270 °C. Газойлевую фракцию (270-350°C) отбирают в третий приемник.

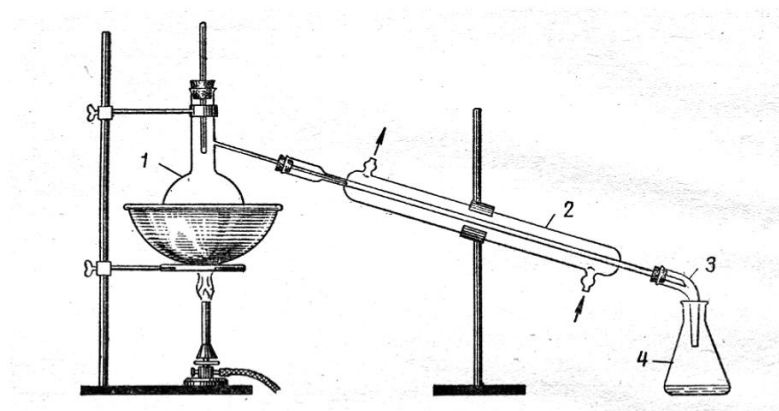


Рис.3 Установка для перегонки нефти

1- перегонная колба (колба Вюрца); 2- холодильник; 3- алонж; 4- приемник.

Приемники с отобранными дистиллятами взвешивают и по разности определяют массу каждой фракции. Затем при помощи мензурок определяют объем каждой фракции и вычисляют их плотность (вычисленная плотность). Убеждаются, что плотность фракций растет с увеличением температуры их кипения.

После этого аналогичные фракции от всех опытов сливают в одну мензурку, и плотность всех фракций определяется с помощью ареометров (экспериментальная плотность). Полученные данные сравниваются с вычисленными. Результаты перегонки заносятся в таблицу 1 и составляется материальный баланс перегонки.

СОДЕРЖАНИЕ ОТЧЕТА И ЕГО ФОРМА

В отчете к лабораторной работе должны содержаться: название работы, цель, аппаратура и материалы, методика выполнения работы, приведены необходимые справочные данные по исследуемой нефти. В отчете должны быть представлены данные, полученные в процессе проведения исследования, схема прибора и таблица материального баланса фракционной перегонки нефти.

Результаты лабораторной работы анализируются студентом самостоятельно, делаются выводы, которые также отражаются в рабочем журнале. По окончании лабораторной работы рабочий журнал представляется для проверки преподавателю.

Таблица 1. Материальный баланс фракционной перегонки нефти

Название продукта (фракции)	Пределы кипения, °C	Объем, см ³ , мл	Масса , г	Плотность		Выход в %	
				выч.	эксп	объем .	вес.
Взято: Нефть		50				100	100
Получено:							
1. Бензин	н.к.-180						
2. Керосин	180-270						
3. Газойль	270-350						
Остаток (мазут)	выше 350						
Всего получено						100	100

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ И ЗАЩИТА РАБОТЫ

1. Охарактеризуйте компонентный фракционный и элементарный состав нефти.

2. Что называется фракционным составом нефти?
3. Для каких целей необходимо знание фракционного состава нефти?
4. Фракционный состав – характеризует смесь веществ или индивидуальное вещество?
5. Какими методами определяют фракционный состав нефти?
6. Какой процесс лежит в основе большинства лабораторных методов определения фракционного состава нефти?
7. Чем отличаются методы перегонки и ректификации?
8. Чем отличаются методы непрерывной и периодической перегонки?
9. Какой метод позволяет наиболее четко разделять компоненты нефти по фракциям в зависимости от температур кипения?
10. Какой метод разделения нефти позволяет получить сведения о количестве фракций, выкипающих при температурах выше 320–350 °С?
11. Какими температурами характеризуется фракция нефти?
12. Какова максимальная температура отбора нефтяных фракций?
13. Как называются фракции нефти, выкипающие до 200 °С?
14. Как называются фракции нефти, выкипающие в интервале температур 200–300 °С?
15. Как называются фракции нефти, выкипающие выше 300 °С?
16. Как называется остаток после отбора светлых фракций нефти?
17. Укажите температурные пределы выкипания бензиновой фракции.
18. Укажите температурные пределы выкипания керосиновой фракции.
19. Укажите температурные пределы выкипания дизельной фракции.
20. Что такое кривая ИТК?
21. Что такое условный компонент нефти?

ЗАЩИТА РАБОТЫ

Защита работы заключается:

- в выполнении задания и оформлении отчета по лабораторной работе;
- в ответах на контрольные и дополнительные вопросы по лабораторной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В. Д. Химия нефти и газа : учеб. пособие / В. Д. Рябов. - М. : ИД "ФОРУМ", 2012. - 336 с. : ил., рис.
2. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – М.: Недра, 1962 (1970, 1986)
3. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. – М.: Химия, КолосС, 2012. - 400 с.
4. Сафиева Р.З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть 1): Учебное пособие – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 109 с.