МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный технический университет
имени К. И. Сатпаева

Т. А. Ягудеев

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Рекомендовано Научно-медодическим советом университета в
качестве учебного пособия для химических специальностей

Алматы 2015

УДК 543.5(075.8)
ББК 24.46я73
Я31

Рецензенты:
Каирбеков Ж. К., д-р хим. наук, проф.
Жаксыбаев М. Ж., д-р хим. наук, проф.

Печатается по плану изддания Министерства образования и науки Республики Казахстан на 2015 г.

Я31 Ягудеев Т. А. Физические и физико-химические методы анализа: Учеб. пособие. – Алматы: КазНТУ, 2015. – 189 с. Ил. 27. Табл. 5. Библиогр. – 33 назв.

ISBN 978-601-228-776-9

Книга является учебным пособием по современным методам физических, физико-химических анализов нефти и нефтепродуктов для бакалавров высших учебных заведений по специальности 5В072100 «Химическая технология органических веществ»

Книгу можно также рекомендовать инженерно-техническим работникам заводских лабораторий, занимающимся анализом нефти и нефтепродуктов.

УДК 543.5(075.8)
ББК 24.46я73

ISBN 978-601-228-776-9

© Ягудеев Т. А., 2015
© КазНТУ, 2015

ВВЕДЕНИЕ

Современная нефтеперерабатывающая промышленность вырабатывает самые разнообразные продукты, газообразное и жидкое топливо, смазочные и специальные масла, парафин, нефтяные кислоты, синтетические спирты и другие химические продукты.

Требования ко всем этим продуктам разнообразны и диктуются постоянно изменяющимися условиями применения и эксплуатации того или иного нефтепродукта.

Основная задача книги «Физические и физико-химические методы анализа» – наиболее полно и чётко охарактеризовать необходимые химические, физические и эксплуатационные свойства конечных продуктов производства с учётом специфических особенностей их назначения и применения. Известно, что производственно-технологическая оценка проводится главным образом по физико-химическим показателям, характеризующим состав и свойства сырья. Физические и физико-химические методы анализа предусматривают применение следующих методов и приёмов исследования.

Химические: использующие классические приёмы качественного и главным образом количественного объёмного газометрического и реже весового метода анализа, а также современные методы с применением комплексонов и органических реактивов.

Физические: определение плотности, теплоты сгорания, вязкости, температуры плавления, температуры замерзания, температуры кипения, а также разнообразные методы разделения, базирующиеся на применении экстракции, перегонки, ректификации, кристаллизации и других физических методов.

Физико-химические: калориметрия, потенциометрия, титрование, нефелометрия, рефрактометрия, спектроскопия, газовая и жидкостная хроматография. Для проведения анализов и установления качества нефтепродуктов указанными методами

созданы многочисленные и разнообразные приборы, которые в большинстве требуют ручного управления.

Однако в последние годы в области лабораторного контроля стали широко применяться средства автоматизации как для проведения анализа, так и для фиксации его результатов. Приступая к изучению физических и физико-химических методов анализа, необходимо иметь ясное представление о целях и задачах этой дисциплины и о тех необходимых условиях, которые должны обеспечить получение достоверных и точных результатов при практическом выполнении тех или иных анализов.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБЫ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование нефти начинается с отбора пробы. Это очень важная операция. Необходимо предусмотреть и обеспечить такие условия, чтобы отобранная проба была представительной, т. е. ее состав соответствовал составу исследуемой нефти.

Пробы для исследований могут быть отобраны из резервуаров или трубопроводов.

1.1. Отбор проб из резервуаров

Представительность пробы нефти или нефтепродуктов, отбираемых из резервуаров, зависит от однородности продукта в резервуаре. Если нефть или нефтепродукты однородны по составу, температуре и другим показателям по всему объему резервуара, то отобранная из любой точки объема проба будет представительной.

Из-за изменения температуры окружающей среды в течение суток, а также при нагреве и охлаждении нефти и нефтепродуктов до и после технологических операций подготовки и переработки, которые осуществляются непосредственно в резервуаре, возникает неоднородность состава нефти в объеме резервуара. Установлено, что за счет изменения температуры окружающей среды в течение суток разность температур верхних и нижних слоев нефти может доходить до 15 ^{0}C.

Представительная проба из резервуара должна быть отобрана с уровня, где наблюдается средняя температура по объему жидкости.

Однако даже в изотермических условиях хранимые в резервуарах нефти и нефтепродукты часто бывают неоднородны по составу. Это в первую очередь связано с наличием в нефтях воды и механических примесей. Большая часть воды обычно сравнительно легко выпадает из нефти и отводится из промысловых резервуаров. Другая часть образует с нефтью устойчивые эмульсии. При хранении в резервуарах эмульсия может постепенно разрушаться и выделяющаяся вода оседает вниз. Это в свою очередь вызывает неоднородность нефти по содержанию воды, солей и механических примесей.

Неоднородность состава нефти по объему зависит от многих факторов, таких как концентрация посторонних примесей, продолжительность хранения, температура, вязкость нефти, неполное перемешивание нефтей, имеющих различные плотность и вязкость, и т. д.

Для определения средних показателей нефти или нефтепродуктов, хранимых в резервуарах, приходится определять эти показатели в отдельных точках объема, а затем их усреднять. В производственных условиях для определения показателей хранимой в резервуарах нефти отбирают пробы с нескольких уровней, определяют необходимые показатели и затем эти значения усредняют. Но чаще всего отобранные пробы смешивают в определенной пропорции и анализируют полученную таким смешением среднюю пробу.

Методы отбора проб нефти и нефтепродуктов стандартизованы. Согласно стандарту, действующему в нашей стране (ГОСТ 2517–80), пробы нефти и нефтепродуктов из вертикальных цилиндрических или прямоугольных резервуаров отбирают пробоотборником с трех уровней: верхнего, среднего и нижнего. За верхний принимается уровень, находящийся на 200 *мм* ниже поверхности нефти или нефтепродукта, за средний – середина высоты столба жидкости; за нижний уровень сырой нефти – центр приемораздаточного патрубка, а обессоленной – нижняя образующая внутреннего диаметра приемо-раздаточного патрубка.

Для нефтепродуктов за нижний уровень принимается слой, находящийся в 250 *мм* от дна резервуара. Для резервуаров, приемораздаточный патрубок которых находится в приемке, за нижний уровень принимается слой, находящийся на 250 *мм* выше дна резервуара.

Среднюю пробу сырой нефти получают смешением верхней, средней и нижней проб в соотношении 1 : 6 : 1, а среднюю пробу обессоленной нефти и нефтепродуктов – смешением этих проб в соотношении 1 : 3 : 1. Принцип составления средней пробы заключается в том, что нефть в резервуаре условно делят на слои и с середины каждого слоя берут индивидуальную пробу, представляющую этот слой в средней пробе.

Пробы нефти или нефтепродуктов из резервуаров отбирают при помощи стационарных и переносных пробоотборников.

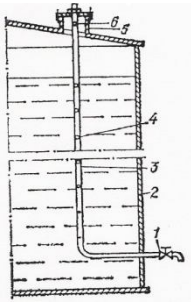


Рис. 1.1. Пробоотборник типа перфорированной трубки:
1 – пробоотборный кран;
2 – резервуар;
3 – перфорированная трубка;
4, 6 – отверстия; 5 – люк

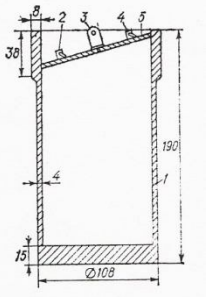


Рис. 1.2. Переносной пробоотборник:
1 – стальной стакан;
2, 4 – кольца для крепления тросика;3 – втулка; 5 – крышка пробоотборника

Стационарные пробоотборники монтируют на резервуаре, они предназначены для отбора индивидуальной или средней пробы нефти или нефтепродукта. В нашей стране используют следующие виды стационарных пробоотборников:

- порционные, позволяющие отбирать пробу из нескольких точек по высоте столба нефти или нефтепродукта;
- интегральные, образующие среднюю пробу отбором продукта из всех слоев;
- порционно-интегральные, в которых отбор проб осуществляется из нескольких точек по высоте, а затем плотность пробы в пробоотборнике автоматически выравнивается с плотностью продукта в резервуаре.

Стационарные пробоотборники выполняют обычно в виде труб внутри резервуара, снабженных пробозаборными устройствами. Из стационарных пробоотборников наибольшее распространение получили пробоотборники типа ПСР, разработанные Всесоюзным научно-исследовательским институтом по сбору, подготовке и транспорту нефти (ВНИИСПТНефть), а также стационарные пробоотборники типа перфорированной трубки (рис. 1.1).

Такой пробоотборник состоит из вертикальной трубки *3,* закрепленной в люке *5* на крыше резервуара *2*. Нижний конец трубки *3* выходит через стенку резервуара и заканчивается пробоотборным краном *1*. Отверстие *6* служит для сообщения полости пробооборотника с газовым пространством резервуара. На трубке *3* через одинаковые расстояния просверлены отверстия *4*.

Переносные пробоотборники по назначению делят на следующие типы:

- для отбора индивидуальной пробы;
- интегральные – для отбора средней пробы в один прием;
- для отбора донной пробы или пробы нижнего слоя;
- изотермические – для отбора проб подогретой нефти или нефтепродуктов.

Один из наиболее распространенных переносных пробоотборников изображен на рис. 1.2. Он представляет собой стальной стакан *1* с утолщенным дном. Крышка *5* имеет овальную форму и закреплена на оси наклонно. Края крышки притерты к стенкам цилиндра. При отборе крышкой управляют при помощи тросика, прикрепленного к кольцам *2* и *4*. Втулка *3* служит для закрепления мерной ленты, с помощью которой определяют уровень отбора пробы. Объем пробоотборника – 1,3 *л.*

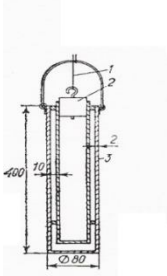


Рис. 1.3. Изотермический пробоотборник:
1 – тросик; 2 – пробка; 3 – корпус пробоотборника

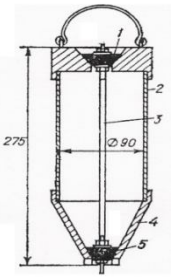


Рис. 1.4. Донный пробоотборник:
1, 5 – клапаны; 2 – стальной цилиндр;3 – шток; 4 – нижняя часть пробоотборника

Пробоотборник опускают в резервуар на тросике, закрепленном на кольце *2*. После достижения заданного уровня

конец тросика, закрепленного на кольце *2*, ослабляют, и пробоотборник повисает на кольце *4*, что приводит к открытию крышки *5* и заполнению пробоотборника. Спустя некоторое время пробоотборник поднимают за конец тросика, прикрепленного к кольцу *2*. Для определения давления насыщенных паров и фракционного состава легкоиспаряющегося продукта этим пробоотборником пользоваться не рекомендуется, так как при переливе пробы в другой сосуд на месте отбора происходит потеря легких углеводородов, что искажает результаты анализа.

Широкое распространение для отбора индивидуальной пробы нашла стеклянная бутылка в стальном каркасе. Стальной каркас изготовливают из толстой проволоки. Пробоотборник спускают в резервуар на мерной ленте, затем на заданном уровне пробку выдергивают при помощи тросика, и продукт заполняет бутылку. После подъема пробоотборника бутылку освобождают от каркаса, а в каркасе устанавливают другую бутылку для отбора следующей пробы.

При необходимости отбора пробы из резервуаров с существенной температурной неоднородностью используют изотермические пробоотборники. На рис. 1.3 показан изотермический пробоотборник с двойными стенками, между которыми имеется воздушная прослойка. Пробоотборник опускают в резервуар на мерной ленте до заданной глубины, а затем при помощи тросика *1* выдергивают пробку *2*, и пробоотборник заполняется продуктом.

Для отбора пробы нижнего слоя или донной пробы используют пробоотборники специальной конструкции. Один из таких пробоотборников показан на рис. 1.4. Он представляет собой стальной цилиндр *2* с конусообразной нижней частью *4*. В резервуар пробоотборник опускают на тросике, и когда он достигает дна резервуара, конец штока *3* упирается в дно, и клапаны *1* и *5* открываются. Пробоотборник заполняется продуктом. При подъеме клапаны *1* и *5* закрываются. Отобранная проба является средней пробой слоя высотой 250 *мм* от дна резервуара.

Нашел применение ряд других переносных пробоотборников различной конструкции.

1.2. Отбор проб из трубопроводов

При транспортировке, подготовке и переработке нефти и нефтяных фракций возникает необходимость отбора пробы непосредственно из трубопроводов. Значение такого отбора пробы возрастает в связи с широким использованием безрезервуарной сдачи и приемки перекачиваемых нефти и нефтепродуктов, строительством и эксплуатацией комбинированных установок подготовки нефти без промежуточных емкостей между отдельными ее частями.

Среднюю пробу нефти или нефтепродукта из трубопровода получают путем двойного усреднения: по сечению трубопровода и по времени перекачки определенного количества продукта.

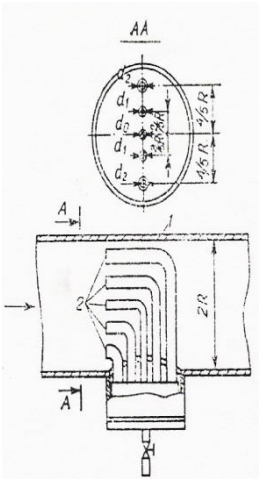


Рис. 1.5. Пятислойный пробоотборник:
1 – нефтепровод; 2 – пробозаборные трубки

Для отбора средней пробы по сечению трубы используют пятислойный пробоотборник (рис. 1.5). Пробозаборные трубки *2* такого пробоотборника открытыми концами обращены навстречу потоку. Диаметры этих трубок должны удовлетворять соотношению $d_0 : d_1 : d_2 = 6 : 10 : 13$. Такое соотношение диаметров пробозаборных трубок обусловлено распределением скоростей по сечению трубы

при турбулентном режиме. В соответствии с ГОСТ 2517–80 пробоотборник может быть установлен на горизонтальном участке трубопровода, однако для устранения влияния гравитационных сил при отборе пробы желательно устанавливать его на вертикальном участке трубопровода.

Несмотря на значительное разнообразие конструкций пробоотборников для трубопроводов, все они состоят из трех основных узлов: пробозаборного устройства, запорного органа и сосуда для накопления средней пробы. В качестве пробозаборного устройства используют штуцер, врезанный в стенку трубы; трубки, расположенные в сечении трубы; прямоугольную или фигурную щель, сопло, отверстие в плунжере. Запорным органом служат кран, вентиль и некоторые другие устройства. В зависимости от привода запорного органа пробоотборники подразделяют на ручные и автоматические.

Для автоматического отбора проб нефти и нефтепродуктов из трубопроводов стандартом предусмотрена типовая схема (рис. 1.6).

Автоматические пробоотборники регулируют на отбор пробы не менее 4 и не более 150 *л* в течение определенного периода. По конструкции они бывают периодического действия и изокинетические. С помощью

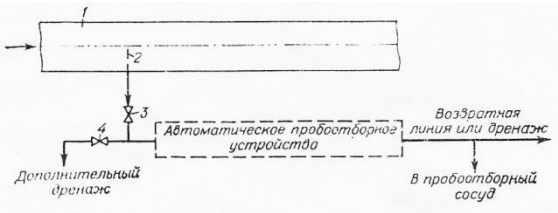


Рис. 1.6. Схема для автоматического отбора проб:
1 – трубопровод; 2 – пробозаборная трубка; 3 – клапан; 4 – запорный кран

пробоотборников периодического действия пробу отбирают небольшими порциями через определенные промежутки времени, которые смешивают в пробоотборном сосуде. Эти пробоотборники не обеспечивают отбора представительной пробы, так как нет постоянного потока нефти или нефтепродукта через отверстие или щель пробозаборного органа.

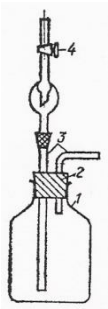


Рис. 1.7. Приспособление для отбора проб нефтей и нефтепродуктов: *1 – стеклянная бутыль; 2 – резиновая пробка; 3 – стеклянные трубки; 4 – кран*

Отбор представительной (истинной) пробы могут обеспечить изокинетические пробоотборники, в которых линейная скорость потока продукта через устье пробозаборного органа должна быть равна линейной скорости потока в трубе перед устьем. Однако пока эти пробоотборники широкого распространения не получили.

Автоматические пробоотборники для маловязких нефтей и нефтепродуктов можно заменить на приспособление, которое просто изготовить в лаборатории (рис. 1.7).

Оно представляет собой стеклянную бутыль *1*, снабженную резиновой пробкой *2*, в которую вставлены две стеклянные трубки *3*. С помощью резиновой трубки верхний конец длинной стеклянной трубки присоединяют к штуцеру нефтепровода. Количество отбираемой пробы регулирют краном *4* или винтовым зажимом на соединительной резиновой трубке.

Если пробу отбирают из емкости, имеющей мерную стеклянную трубку, то сначала ее промывают, для чего сначала перекрывают краны, соединяющие трубку с емкостью, а затем выпускают содержимое мерной трубки в дренажную воронку. После этого нижний кран снова переключают на соединение с емкостью и выливают некоторое количество нефти и нефтепродукта в дренажную воронку (или в запасную склянку) для промывки трубки, соединяющей мерное стекло с емкостью. После промывки отбирают пробу, а затем с помощью кранов мерное стекло снова соединяют с емкостью.

ГЛАВА 2. СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ, СОЛЕЙ, МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

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

Содержащаяся в нефтях вода может быть в трех формах: растворенная, диспергированная и свободная. Содержание растворенной воды зависит в основном от химического состава нефти и нефтепродуктов и температуры. С повышением температуры растворимость воды увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше в ней растворимость воды [1–4].

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 доходить 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 доходить 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, имеющиеся 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 [5–7].

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, постоянно затухает, и скорость бронирующих оболочек стабилизируются. Время, необходимое для такой стабилизации, называется *временем старения эмульсии*. Время старения эмульсии зависит от многих факторов и для большинства нефтей изменяется от двух–трех до десятков часов. Во время старения повышается и устойчивость эмульсий к расслоению.

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

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

В нефтепродуктах содержание воды значительно меньше, чем в нефтях. Большинство нефтепродуктов по отношению к воде обладают очень низкой растворяющей способностью. Кроме того, нефтяные дистиллятные топлива обладают и меньшей, чем нефть, эмульгирующей способностью, так как в процессе переработки удаляется значительная часть смолистых веществ, нафтеновых кислот и их солей, серосодержащих соединений, которые, как сказано выше, играют роль эмульгаторов [8, 9].

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 взаймодействием молекул воды и вещества. По этой причине математическую зависимость обычно находят, используя экспериментальные данные.

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

Существующие количественные методы определения воды в жидких продуктах, кроме того, делят на прямые и косвенные. К прямым методам относят метод Дина и Старка, титрование реактивом Фишера, гидридкальциевый метод и центрифугирование, к косвенным – диэлькометрический, ИК-спектрофотометрический, кондуктометрический, колориметрический и др. [9].

2.1. Качественный метод определения содержания воды в нефтях и нефтепродуктах

2.1.1. Проба на потрескивание

Приборы

Пробирка диаметром 10–15 и высотой 120–150 *мм*

Термометр

Термостат

При нагревании нефти или нефтепродукта до 150 ^0C, содержащаяся в них вода вскипает и образует пену, вызывая треск и помутнение продукта. По этим признакам делают заключение о наличии или отсутствии воды в продукте.

В стеклянную пробирку диаметром 10–15 и высотой 120–150 *мм* наливают испытуемый продукт до высоты 80–90 *мм*. Пробирку закрывают пробкой, снабженной термометром и имеющей отверстие для прохождения образующихся паров. Шарик термометра должен находиться на расстоянии 20–30 *мм* от дна пробирки. Пробирку с испытуемым продуктом вставляют вертикально в термостат, нагретый до 170 ^0C, и наблюдают за ней в течение нескольких минут, пока температура в пробирке не достигнет 150 ^0C. При наличии в продукте влаги он начинает пениться, слышится треск. Наличие влаги считается установленным, если явственный треск слышен не менее двух раз.

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

2.1.2. Проба Клиффорда

Это испытание, служащее для определения наличия следов воды, не заметных для глаза (если в продукте имеется примесь спирта, ацетона, эфира и т. п.), может быть рекомендовано только для светлых нефтепродуктов (бензины, керосины, реактивные и дизельные топлива, бензол и т. д.). Заключается оно в том, что испытуемый продукт встряхивают в делительной воронке с порошком марганцевокислого калия. При наличии влаги образуется быстро исчезающая слабо-розовая окраска. Этот метод определения довольно чувствителен к наличию суспензированной воды и менее чувствителен к определению наличия растворенной воды.

2.1.3. Проба на прозрачность

Пробу на прозрачность применяют главным образом при анализе светлых смазочных масел, дизельных топлив и других продуктов, однако она применима для различных светлых нефтепродуктов.

Эта проба служит для определения наличия растворенной воды и воды, находящейся в виде тончайшей суспензии (или эмульсии).

Определение проводят следующим образом. В толстенный стаканчик высотой 90–100 *мм* и диаметром 35–40 *мм* (а для некоторых продуктов в пробирку диаметром 18–20 *мм*) заливают на ¾ высоты испытуемое масло, затем вставляют термометр на плотно пригнанной пробке так, чтобы ртутный шарик находился на высоте 20–25 *мм* от дна, и помещают в баню с холодильной смесью. Нужно обратить внимание на то, чтобы термометр плотно сидел в пробке. Для этого испытания рекомендуется пользоваться термометром, принятым для определения температуры застывания. Холодильную смесь приготовливают с таким расчетом, чтобы температура ее была на 2^0 ниже (или выше) той температуры, при которой проводят испытание на прозрачность. После того как испытуемое масло приняло требуемую температуру, вынимают стаканчик из бани и определяют степень помутнения на рассеянном свету, а не на

солнечном, так как в последнем случае при определении прозрачности слегка мутного продукта легко ошибиться.

В том случае, если масло полностью помутнело, оно считается мутным, если же масло только слегка потускнело (лишилось блеска), то в зависимости от степени блеклости продукта находят или «следы мути», или «слабую муть». Если же масло остается совсем чистым и блестящим, то считается, что оно при этой температуре прозрачно и выдерживает испытание.

Очень часто продукт мутнеет при 0^0 или другой температуре не от влаги, а от выпадающих мелких кристаллов парафина. Для того чтобы убедиться в этом, некоторое количество нефтепродукта помещают в водяную баню с температурой 80^0 и продувают струей воздуха в течение 2 *часов*. После этого вновь проверяют помутнение масла: если оно стало прозрачным, то, очевидно, причиной помутнения являлась влага, в противном случае – парафин.

2.1.4. Проба на реактивную бумажку

Для точного определения присутствия следов суспензированной и растворенной воды, которое можно рекомендовать при анализе трансформаторных масел, 50 *мл* испытуемого продукта нагревают до 120^0 на небольшом пламени газовой горелки в маленькой, совершенно сухой перегонной колбе с отводной трубочкой и термометром. Если в масле имеется вода, то она конденсируется в виде росы на верхней холодной части колбы, в которой при помощи пробки укреплена реактивная бумажка, пропитанная цианистым железом и солью закиси железа (реактив Скриба).

Реактивную бумажку готовят из фильтровальной бумаги, пропитывая 5 %-м раствором сернокислой железисто-аммонийной соли и покрывая сухим, тонко измельченным цианистым железом. Малейшие следы воды окрашивают такую бумажку в темно-голубой цвет.

Порошкообразное цианистое железо и полоски бумаги хранят в банке с хорошо притертой пробкой.

При определении наличия воды под слоем нефтепродукта (при проверке влажности цистерн, резервуаров и других хранилищ) удобно пользоваться полоской пропускной бумаги, пропитанной сульфитными щелоками и укрепленной на измерительном лотке. Бумага, окрашенная в темно-коричневый цвет, под действием воды становится светлой. Нефтепродукт не действует на бумагу, поэтому высота светлой части полосы соответствует уровню воды.

2.2. Количественный метод определения содержания воды в нефти и нефтепродуктах

2.2.1. Определение содержания воды по методу Дина и Старка

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями и применяется во многих странах [10–12]. В нашей стране определение воды по этому методу проводят по ГОСТ 2477–65.

Приборы, лабораторная посуда, реактивы, материалы

Колбонагреватель или электроплитка

Приемник-ловушка

Обратный холодильник

Колба круглодонная вместимостью 0,5 *л*

Мерный цилиндр на 1 *л*

Бензин марки БР–1

Кипелки (кусочки пемзы, фарфора, стеклянных капиллярных трубок)

Подготовка к анализу. По этому методу в качестве растворителя используют бензин-растворитель для резиновой промышленности марки БР–1, выкипающий при 80–120 ^0C и содержащий не более 3 % ароматических углеводородов.

Пробу нефти тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 *минут*. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40–50 ^0C. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта берут навеску

100 *г* в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу *1* (рис. 2.1). Затем в колбу *1* приливают 100 *мл* растворителя и содержимое перемешивают.

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

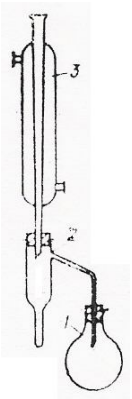


Рис. 2.2.1. Прибор Дина и Старка

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

Проведение анализа. Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2–4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться, и верхний слой растворителя станет

совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 *минут*. 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* в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую долю воды X, %, рассчитывают по формуле

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

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

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

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

2.2.2. Определение содержания воды по методу Фишера

Метод основан на взаимодействии йода с сернистым ангидридом в присутствии воды в среде метанола или метилцеллозольва и пиридина. Определение воды проводят в соответствии с ГОСТ 24629–91.

Реактив Фишера представляет собой раствор обезвоженного метанола или метилцеллозольва, ода и пиридина, насыщенный сухим сернистым ангидридом при температуре не выше 20 ^{0}C.

Приборы, лабораторная посуда, реактивы

Микроамперметр
Электроды платиновые
Бюретка
Стакан для титрования
Метиловый спирт

Реактив Фишера

Подготовка к испытанию. Для проведения анализа собирают прибор (рис. 2.2.2) и определяют титр реактива Фишера в соответствии с ГОСТ24629–91.

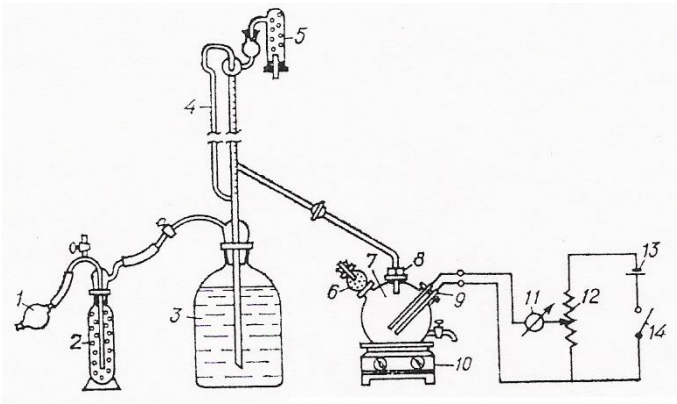


Рис. 2.2.2. Схема установки для определения воды по методу Фишера

Массу навески анализируемого нефтепродукта берут из такого расчета, чтобы на титрование расходовалось 3–8 *мл* реактива Фишера. В качестве растворителя используют метиловый спирт.

Проведение испытания. В стакан для титрования вводят обезвоженный метанол в объеме, необходимом для погружения платиновых электродов, и оттитровывают реактивом Фишера воду, содержащуюся в обезвоженном метиловом спирте, а также адсорбированную стенками колбы и электродами. В начале титрования реактив Фишера подают по каплям со скоростью одна капля в секунду. При этом стрелка микроамперметра незначительно отклоняется от нулевого деления. Когда стрелка начнет сильно колебаться, реактив Фишера добавляют со скоростью одна капля за 5 *с*, а при приближении к точке эквивалентности – со скоростью одна капля за 10 *с*.

Титрование проводят до тех пор, пока стрелка микроамперметра не установится на определенном делении шкалы и не продержится на этом делении в течение 30 *с*. Такое положение стрелки свидетельствует о конце титрования.

После этого в оттитрованную смесь вносят взвешенную массу или отмеренный объем анализируемого продукта и снова титруют реактивом Фишера до эквивалентной точки.

Необходимая для анализа масса навески нефтепродукта зависит от содержания воды:

Массовая доля воды, *%*	Масса навески, *г*
< 0,05	не менее 20
0,05–0,1	20–15
0,1–0,5	15–5
0,5–1,0	5–2
1,0–3,0	2–0,5
3,0	<0,5

Одновременно проводят контрольный опыт определения воды в растворителе, взятом для растворения нефтепродукта. При обнаружении воды в растворителе в результаты определения вносят поправку.

Массовую долю воды X, *%*, вычисляют по формуле

$$X = TV_1/V_2\rho \cdot 10,$$

где T – титр реактива Фишера, *мг/см*^{3}; V_1 – объем реактива Фишера, израсходованный на титрование анализируемого продукта, *мл*; V_2 – объем анализируемого продукта, *мл*; ρ – плотность анализируемого продукта, *г/см*^{3}.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

2.3. Определение содержания воды хроматографическим методом

Содержание воды определяют методом газоадсорбционной хроматографии на насадочной колонке. В качестве сорбентов используют пористые полимеры типа полисорба–1. После выхода пика воды проводят обратную продувку хроматографической колонки.

Приборы, реактивы, материалы

Хроматограф с детектором по теплопроводности

Микрошприц
Этиловый спирт-ректификат
Гелий
Полисорб–1
Пробка резиновая

Подготовка к анализу. Включают хроматограф в сеть и проверяют его герметичность согласно инструкции по эксплуатации прибора. Если хроматографическая колонка загружена свежеприготовленным адсорбентом, то ее продувают гелием в течение 10–12 *ч* со скоростью 3 л/ч при температуре около 200 ^0C. Используют колонку длиной 4 *м* и внутренним диаметром 4 *мм*. При анализе нефти необходимо соблюдать следующие условия:

Температура колонки, ^0C	70
Температура детектора, ^0C	125–150
Температура испарителя, ^0C	280
Чувствительность детектирования, *мВ*	2
Скорость гелия, *л/ч*	6
Скорость движения ленты диаграммы, *м/ч*	360
Объем анализируемой пробы, *мл*	0,05–0,2

Проведение анализа. Определение количества воды в нефти чаще всего проводят способом абсолютной калибровки.

После установления заданных условий анализа микрошприцем вводят в испаритель точное количество (1 *мкл*) калибровочной смеси. В качестве калибровочной смеси используют этиловый спирт – ректификат, содержащий от 0,1 до 6 *%* воды. При расчете хроматограмм используют массовые коэффициенты чувствительности для воды и этилового спирта – $1/К_в$ и $1/К_{эт}$ соответственно:

$$1/К_в = 1{,}256;\ \ 1/К_{эт} = 0{,}936.$$

Количество воды в калибровочной смеси рассчитывают как среднее 3–4 параллельных определений.

После этого пробу нефти тщательно перемешивают и отбирают на анализ хорошо просушенным чистым шприцем в количестве 0,05–0,2 *мл*. Для герметизации на конец иголки

насаживают кусочек резиновой пробки и взвешивают на аналитических весах. Результат взвешиваний записывают в рабочую тетрадь. Затем, сняв с иголки кусочек пробки, пробу вводят в испаритель, снова кусочек пробки насаживают на иголку и взвешивают шприц. По разности взвешиваний определяют массу введенной в колонку пробы. Когда на хроматограмме появится пик воды, осуществляют обратную продувку колонки.

Массовую долю воды *A, %*, при абсолютной калибровке рассчитывают по формуле

$$A = \frac{SV_k gp}{MS_k \cdot 1000},$$

где S – площадь пика воды в анализируемой пробе, *мм*^{2}; V_k – объем калибровочной смеси, использованной для анализа, *см*^{3}; g – массовая доля воды в калибровочной смеси, *%*; ρ – плотность калибровочной смеси, *г/см*^{3}; S_k – площадь пика воды в калибровочной смеси, *мм*^{2}; M – масса навески анализируемой пробы, *г*.

2.4. Обезвоживание нефтей

Присутствие воды в пробе нефти, подлежащей исследованию, крайне нежелательно, так как она влияет на точность определения состава и свойств и затрудняет проведение исследований. Поэтому перед исследованием воду из нефти следует удалить.

В зависимости от количества присутствующей воды и того, в какой форме (эмульсионной, растворенной) она находится в нефти, используют различные способы обезвоживания.

Если подлежащая исследованию проба нефти содержит много воды, то сначала ее отстаивают в делительной воронке, и нижний водный слой сливают. Затем нефть обезвоживают прокаленным хлоридом кальция. При обезвоживании хлоридом кальция легких нефтей в течение 2–3 *сут.* удаляется 97 *%* содержащейся в них воды.

Для обезвоживания тяжелой нефти ее нагревают на водяной бане в круглодонной колбе с обратным холодильником. Для повышения эффективности обезвоживания в колбу

добавляют хлорид кальция. Выделяющаяся вода конденсируется в верхней части колбы и ее удаляют фильтровальной бумагой после охлаждения колбы. Эту операцию повторяют до тех пор, пока вода не перестанет выделяться на стенках колбы. По окончании обезвоживания нефть фильтруют через стеклоткань.

В последние годы в нефтяных лабораториях обезвоживание нефти проводят в автоклаве, где водонефтяная эмульсия разрушается при повышенных температурах. Автоклав представляет собой стальной цилиндрический сосуд с завинчивающейся крышкой, снабженный манометром, хромель-алюмелевой термопарой и потенциометром. Обогрев автоклава осуществляется электропечью, снабженной трансформатором.

Температуру в автоклаве поднимают постепенно, чтобы не было резкого повышения давления. Медленное нагревание продолжают до тех пор, пока не установится постоянное давление, не превышающее 1 *МПа*. При этом максимально допустимая температура нагрева 200–220 ^0C .

В процессе нагрева в рабочую тетрадь записывают температуру и давление через каждые 10 мин по следующей форме:

Время, *мин*	Температура		Давление, МПа, $кгс/см^2$
	показания потенциометра	^0C	

Установившуюся при давлении 1 МПа (10 $кгс/см^2$) температуру поддерживают в течение 2 *ч*, регулируя ее с помощью автотрансформатора. После этого нагрев прекращают, и автоклав оставляют на ночь для охлаждения и отстаивания воды. На следующий день отвинчивают крышку, нефть и воду переливают в делительную воронку и отстаивают в течение 24 *ч*, после чего сливают воду.

Полноту обезвоживания нефти проверяют пробой на потрескивание.

При обезвоживании нефти для последующих исследований обычно деэмульгаторы может оставаться в составе нефти, что приводит к искажению результатов физико-химических исследований.

2.5. Методы определения содержания солей в нефти

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

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

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

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

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

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

Точность потенциометрического титрования примерно такая же, что и индикаторного.

Из **физических** методов наиболее распространены кондуктометрический и спектральный методы.

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

Для измерения электропроводимости контактным методом применяют измерительные электролитические ячейки, состоящие из двух электродов, установленных на определенном расстоянии в сосуде с контралируемым раствором.

Контактные кондуктрометрические приборы, как правило, применяют лабораторные. Примером кондуктометрического прибора является солемер ИОН–П2 с пределами измерения до 5 000 *мг/л*. Процесс измерения солесодержания нефти солемером ИОН–П2 заключается в следующем. Разбавленный дистиллированной водой этиловый спирт смешивают в определенном соотношении с двумя органическими растворителями, обеспечивающими растворение нефти и гомогенизацию растворителя с нефтью. Растворитель смешивают с нефтью с помощью циклического дозирующего устройства. Электропроводимость полученной пробы измеряют на переменном токе.

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

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

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

измерения концентрации солей сводится к измерению величины тока, наведенного в жидкостном витке.

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

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

Спектральные приборы используют в лабораторных исследованиях.

2.5.1. Определение содержания хлоридов методом индикаторного титрования

Реактивы, лабораторная посуда, материалы

Толуол или *ксилол*

Дифенилкарбазид, 1%-й спиртовый раствор

Нитрат ртути, 0,01 н. раствор

Деэмульгатор, 2 %-й водный раствор

Серная кислота, раствор 6 *моль/л*

Гидроксид натрия, 5 %-й раствор

Азотная кислота, раствор 0,2 *моль/л*

Дистиллированная вода

Воронка делительная стеклянная вместимостью 500 *мл* с мешалкой

Пипетки вместимостью 10, 25, 50 и 100 *мл*

Бюретки

Колба коническая вместимостью 250 *мл*

Мерные колбы вместимостью 500 и 1000 *мл*

Воронка стеклянная конусообразная

Бумага фильтровальна, пропитанная раствором ацетата свинца

Бумага фильтровальная, проверенная на отсутствие ионов хлора

Бумага лакмусовая

Определение хлоридов осуществляется титрованием водной вытяжки раствором нитрата ртути.

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

Содержание хлоридов, *мг/л*	До 50	50–100	100–200	> 200
Объем нефти, *мл*	100	50	25	10
Масса пробы, *г*	100	50	25	10
Погрешность, *мл* или *г*, не более	0,1	0,05	0,02	0,01

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

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

Объем нефти, *мл*	10–25	25–50	50–100
Объем растворителя, *мл*	20	40	80–100

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

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

дистиллированной воды. Всего на промывку используют 50 *мл* воды.

Для проверки полноты извлечения хлоридов готовят несколько водных вытяжек, при этом каждую экстракцию проводят не менее 5 *минут*.

Полученные водные вытяжки титруют раствором нитрата ртути в присутствии 10 капель раствора дифенилкарбазида и 2 *мл* раствора азотной кислоты (0,2 *моль/л*).

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

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

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

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

Содержание хлоридов, *мг/л*	Подготовка к титрованию
До 500	На титрование берут всю вытяжку
от 500– до 2000	

Водную вытяжку переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 *мл* и дистиллированной водой доводят объем

раствора до метки. Перемешивают содержимое колбы,отбирают от нее пипеткой 100 *мл*

раствора в коническую колбы вместимостью 250 *мл.*

Содержание хлоридов, *мг/л*	Подготовка к титрованию
от 2000– до 5 000	больше 5 000

Водную вытяжку переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 *мл* и дистиллированной водой доводят объем раствора до метки.

Перемешивают содержимое колбы, отбирают от нее пипеткой 50 *мл* раствора в коническую колбу и добавляют 50 *мл* дистиллированной воды

Водную вытяжку переносят количественно в мерную колбу вместимостью 1 *л* и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Перемешивают содержимое колбы, отбирают от нее пипеткой 10 *мл* раствора и коническую колбу и добавляют 90 *мл* дистиллированной воды

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

Цвет анализируемого раствора сравнивают с цветом дистиллированной воды.

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

Содержание хлоридов X_1, *мг/л*, в расчете на NaCl, вычисляют по формуле

$$X_1 = (V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000 \cdot A/V_3,$$

где V_1 – объем раствора нитрата ртути (0,005 *моль/л*), израсходованного на титрование водной вытяжки, *мл*; V_2 – объем раствора нитрата ртути (0,005 *моль/л*), израсходованной на титрование раствора в контрольном опыте (без пробы нефти), *мл*; V_3 – объем нефти, взятой для анализа,

мл; Т – титр раствора нитрата ртути (0,005 *моль/л*), *мг* NaCI на 1 $см^3$ раствора; 1000 – коэффициент для пересчета содержания хлоридов в 1 *л* нефти; А – коэффициент, выражающий отношение объема, до которого была разбавлена водная вытяжка анализируемой нефти, к объему раствора, взятому из мерной колбы для титрования (при титровании всей водной вытяжки А = 1).

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

$$X_2 = X_1 \cdot 100/BC\rho,$$

где Х – содержание хлоридов в нефти, *мг* NaCI на 1 *мл* нефти; *В* и *С* – коэффициенты пересчета *л* в *мл* (1000) и в *мг* (1000); ρ – плотность анализируемой нефти, $г/см^3$.

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

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

Этот метод имеет невысокую точность из-за неполного извлечения солей при промывке дистиллированной водой. В Уфимском нефтяном институте предложен метод интенсификации экстракции солей из водонефтяной эмульсии. Сущность метода заключается в том, что для создания большей поверхности контакта эмульсию подают в фазу экстрагирующей воды специальной форсункой.

2.6. Механические примеси в нефти и нефтепродуктах и методы их определения

Механические примеси содержатся в сырой нефти в виде песка, глинистых минералов и различных солей, которые находятся

во взвешенном состоянии. При иследованиях нефтей большое содержание механических примесей может в значительной степени повлиять на правильность определения таких показателей, как плотность, молекулярная масса, коксуемость, содержание серы, азота, смолисто-асфальтеновых веществ и микроэлементов. Поэтому нефть перед поступлением на анализ необходимо освободить от них отстаиванием или фильтрованием.

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

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

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

Требования к чистоте нефтепродуктов предусмотрены соответствующими стандартами и техническими условиями. Стандартизованные в СНГ методы оценки чистоты нефтепродуктов позволяют контролировать содержание твердых примесей в широких пределах (ГОСТ 10577–78, ГОСТ 6370–83). Однако эти методы дают возможность оценивать лишь общее массовое содержание твердых примесей. В настоящее время этого недостаточно для принятия правильных решений по применению топлив и масел, так как кроме общего содержания важна дисперсность твердых частиц. В СНГ введен ГОСТ 17216–71, которым определены 19 классов чистоты жидкостей в зависимости от дисперсного состава твердых загрязнений. Введение этого стандарта дает возможность выбирать степень чистоты нефтепродуктов для машин и механизмов в соответствии с допусками, посадками и чистотой обработки рабочих поверхностей.

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 примесей.

2.7. Определение механических примесей весовым методом

Реактивы, лабораторная посуда, материалы

Бензол или *бензин* марки Б–70 или БР–1

Этиловый спирт-ректификат

Смесь этилового спирта и *этилового эфира* в соотношении 4 : 1 (по объему)

Стаканчик с крышкой

Стакан высокий с носиком

Воронка стеклянная

Палочка стеклянная с оплавленным концом

Промывалка с резиновой грушей

Бумажные фильтры беззольные

Бумажный фильтр предварительно высушивают в стаканчике до постоянной массы при 105–110 ^0C. Перед взятием навески пробу нефти хорошо перемешивают встряхиванием в течение 5 *минут*. Если нефть высоковязкая, то предварительно ее нагревают на водяной бане до 40–80 ^0C. Масса навески и соотношение растворитель : нефть зависят от вязкости нефти следующим образом:

Вязкость нефти при 100 ^{0}C,	До 20	> 20 $мм^2/с$
Масса навески, *г*	100	25
Массовое отношение растворитель : нефть	2 ÷ 4	4 ÷ 6

Навеску берут с погрешностью до 0,05 *г* и разбавляют подогретым на водяной бане растворителем. Горячий раствор навески фильтруют через высушенный до постоянной массы фильтр, который помещают в стеклянную воронку, укрепленную в штативе. Воронку наполняют не более чем на ¾ высоты фильтра. Раствор наливают на фильтр по стеклянной

палочке с оплавленным концом. Стакан ополаскивают горячим растворителем и сливают на фильтр.

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

Массовую долю механических примесей, %, рассчитывают по формуле

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

где m_1 – масса стаканчика с фильтром после фильтрования, *г*; m_2 – масса стаканчика с чистым фильтром, *г*; m_3 – масса навески нефти, *г*.

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

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

ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

3.1. Плотность

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

В исследовательской практике определяется относительная плотность. *Относительной плотностью* называется отношение плотности нефти или нефтепродукта при 20 ^0C к плотности дистиллированной воды (эталонного вещества) при 4 ^0C, т. е. отношение массы нефти или нефтепродукта при 20 ^0C к массе такого же объема дистиллированной воды при 4 ^0C. Относительную плотность обозначают ρ_4^{20}. Умножив значение относительной плотности на 1000, можно получить плотность в *кг/м*^{3}.

Плотность нефти и нефтепродукта зависит от температуры. С повышением температуры их плотность снижается [1–12]. Зависимость плотности от температуры основана на линейном законе

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

где ρ_4^t – относительная плотность при температуре анализа; ρ_4^{20} – относительная плотность при 20 ^0C; γ – средняя температурная поправка плотности на 1 ^{0}C; t – температура, при которой проводится анализ, ^0C.

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

Температурную поправку рассчитывают по формуле

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

Плотность ρ_t нефтепродуктов в пределах температур t = 20–250 ^0C можно определить по формуле

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

В США и Англии относительную плотность определяют при одинаковой температуре анализируемого вещества и воды, равной 15,56 ^0C. Относительную плотность при 20 ^0C в этом случае рассчитывают по формуле

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

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

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

Плотность является важным химотологическим нормируемым показателем, определяющим эксплуатационные свойства топлив и масел. Топлива для реактивных двигателей должны иметь плотность при 20 ^0C не более 755–840 *кг/м*^{3}, для быстроходных дизелей – 830–860 *кг/м*^{3}, для среднеоборотных и малооборотных двигателей – 930–970 *кг/м*^{3}, для газотурбинных установок – 935 *кг/м*^{3}, для котельных установок – 955–1015 *кг/м*^{3}.

Плотность нефтей и дистиллятных фракций можно рассчитать по следующим формулам:

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

$$\rho_4^{20} = 1{,}9851\, n_D^{20} - 2{,}0666 \qquad \text{(для фракции).}$$

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

Для фракций, обогащенных ароматическими соединениями, справедлива зависимость

$$\rho_4^{20} = 1{,}1885\, n_D^{20} - 0{,}8775.$$

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

Для расчета плотности узких нефтяных фракций БашНИИНП предложена формула

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

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

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

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

Определение плотности пикнометром (ГОСТ 3900–85)

Приборы, реактивы, материалы

Пикнометр
Термостат
Хромовая смесь
Вода дистиллированная
Этиловый спирт
Пипетка
Бумага фильтрования

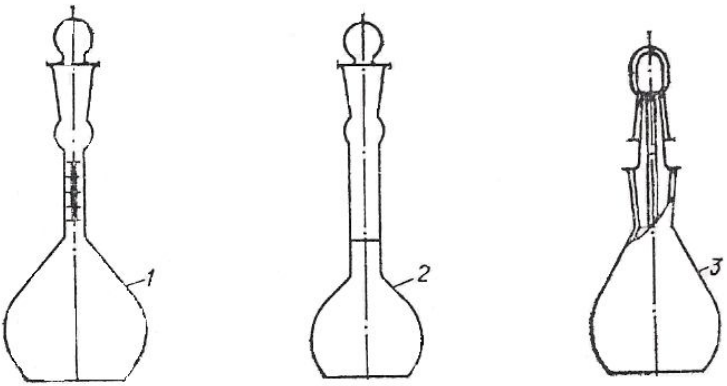


Рис. 3.1. Пикнометры

Стандартной температурой, при которой определяется плотность нефти и нефтепродукта, является 20 ^0C. Для определения плотности применяют стеклянные пикнометры с меткой и капиллярной трубой различной емкости. Каждый конкретный пикнометр характеризуется так называемым «водным числом», т. е. массой воды в объеме данного пикнометра при 20 ^0C. 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 свежекипяченой и охлажденной до комнатной температуры водой (пикнометры с меткой – выше метки, а капиллярные – доверху). Затем пикнометр с водой термостатируют при

$20 \pm 0{,}1\ ^0C$ в течение 30 *мин*, удерживая пикнометр в термостате на пробковом поплавке. Когда уровень воды в шейке пикнометра перестанет изменяться, отбирают избыток воды пипеткой или фильтровальной бумагой, вытирают шейку пикнометра внутри и закрывают пробкой. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска. В капиллярных пикнометрах избыток воды из капилляра отбирают фильтровальной бумагой. Пикнометр с установленным уровнем воды при $20 \pm 0{,}1\ ^0C$ тщательно вытирают снаружи и взвешивают с точностью до 0,0002 *г*.

Водное число *m* пикнометра вычисляют по формуле

$$m = m_2 - m_1,$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Вычисленные по этой формуле поправки к «видимой» плотности приведены в табл. 3.1. Для получения плотности ρ_4^{20} анализируемой нефти (нефтепродукта) поправку вычитают из значения «видимой» плотности. Расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,0004.

Плотность нефти (нефтепродукта) с вязкостью при 50 ^0C более 75 $мм^2/с$ и нефтепродуктов твердых при комнатной температуре определяют в пикнометре с меткой. Сухой и чистый пикнометр наполняют примерно наполовину нефтью (нефтепродуктом) так, чтобы не замазать его стенки. При наполнении пикнометра очень вязким нефтепродуктом последний предварительно нагревают до 50–60 ^0C. После заполнения пикнометра примерно наполовину его нагревают в термостате до 80–100 ^0C (в зависимости от вязкости нефтепродукта) в течение 20–30 *мин* для удаления пузырьков воздуха и затем охлаждают до 20 ^0C.

Если нефтепродукт при комнатной температуре находится в твердом состоянии (например, остаточный или окисленный битум), пикнометр заполняют примерно до половины мелкими кусочками нефтепродукта и затем термостатируют при температуре 10 ^{0}C для удаления воздуха и полного расплавления. Затем пикнометр охлаждают до 20 ^0C, вытирают и взвешивают с точностью до 0,0002 *г*.

Таблица 3.1

Поправки к «видимой»плотности

«Видимая» плотность р’	Поправка	«Видимая» плотность р’	Поправка
0,6900–0,6999	0,0009	0,8500–0,8599	0,0013
0,7000–0,7099	0,0009	0,8600–0,8699	0,0014
0,7100–0,7199	0,0009	0,8700–0,8799	0,0014
0,7200–0,7299	0,0010	0,8800–0,8899	0,0014
0,7300–0,7399	0,0010	0,8900–0,8999	0,0015
0,7400–0,7499	0,0010	0,9000–0,9099	0,0015
0,7500–0,7599	0,0010	0,9100–0,9199	0,0015
0,7600–0,7699	0,0011	0,9200–0,9299	0,0015
0,7700–0,7799	0,0011	0,9300–0,9399	0,0016
0,7800–0,7899	0,0011	0,9400–0,9499	0,0016
0,7900–0,7999	0,0012	0,9560–0,9599	0,0016
0,8000–0,8099	0,0012	0,9600–0,9699	0,0017
0,8100–0,8199	0,0012	0,9700–0,9799	0,0017
0,8200–0,8299	0,0013	0,9800–0,989$	0,0017
0,8300–0,8399	0,0013	0,9900–1,0000	0,0018
0,8400–0,8499			

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

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

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

где m_4 – масса пикнометра с нефтепродуктом и водой, *г*; m_3 – масса пикнометра с нефтепродуктом, *г*; m_1 – масса пустого пикнометра, *г*; m – водное число пикнометра, *г*.

Полученное значение «видимой» плотности пересчитывают в плотность ρ_4^{20}. Расхождение между

параллельными опеделениями плотности не должно превышать 0,0008.

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

3.2. Определение плотности ареометром (нефтеденсиметром)

Приборы, реактивы
Ареометр
Цилиндр стеклянный или металлический диаметром ≥ 5 *см*
Керосин

Ареометром определяют плотность нефтей, светлых и темных нефтепродуктов и масел, имеющих вязкость при 50 ^0C не более 200 $мм^2/с$, а также более вязких нефтепродуктов, не выделяющих осадка при разбавлении. Определение плотности летучих нефтепродуктов (например, петролейного эфира, газового конденсата) ареометром не рекомендуется.

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

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

Плотность нефти (нефтепродукта) с вязкостью при 50 ^0C не более 200 $мм^2/с$ определяют ареометром следующим образом. В чистый сухой стеклянный (или металлический) цилиндр диаметром не менее 5 *см*, установленный на прочной подставке, осторожно по стенке или по стеклянной палочке наливают нефть (нефтепродукт) с таким расчетом, чтобы при погружении ареометра анализируемая проба не переливалась через края цилиндра. Затем чистый и сухой ареометр медленно и осторожно опускают в нефть (нефтепродукт), держа его за верхний конец. После того как ареометр установится и прекратятся его колебания, проводят отсчет значения плотности

по верхнему краю мениска. При этом глаз исследователя должен находиться на уровне мениска. Одновременно определяют температуру нефти (нефтепродукта) по термометру ареометра или дополнительному термометру (ареометры бывают с термометром и без термометра).

Отсчет по шкале ареометра дает плотность нефти (нефтепродукта) при температуре анализа. Для приведения найденной плотности к плотности ρ_4^{20} при нормальной температуре пользуются вышеприведенной формулой. В зависимости от типа ареометра расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,001–0,002.

Для определения плотности высоковязких нефтей и нефтепродуктов, имеющих вязкость при 50 ^{0}С более 200 *мм*^{2}*/с*, их необходимо предварительно разбавить керосином. Вязкие нефти (нефтепродукты) разбавляют точно равным объемом керосина с известной плотностью. Если плотность керосина неизвестна, ее можно определить тем же ареометром.

Плотность анализируемой вязкой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле

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

где ρ_1 – плотность смеси; ρ_2 – плотность керосина.

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

ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ, ВЯЗКОСТИ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Показатель преломления (коэффициент рефракции) определяют для нефтепродуктов. Он характеризует способность нефтепродукта преломлять падающий на него световой луч. При этом отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления луча для каждого нефтепродукта постоянно и называется *показателем преломления*. Определение показателя преломления основано на явлении предельного угла, при котором наступает полное внутреннее отражение [1, 2, 12]. Показатель преломления определяют прибором, который называется *рефрактометр*.

Показатель преломления зависит от температуры и длины световой волны (табл. 4.1). Чем больше длина волны светового луча, тем меньше показатель преломления.

Таблица 4.1

Основные источники света, применяемые в рефрактометрии

Источник света	Линия спектра	Цвет линии	Длина волны, *нм*
Водородная трубка	C	Красный	656,3
Натриевая лампа	D	Желтый	589.3
Водородная трубка	F	Синий (голубой)	486,1
Водородная трубка	G	Синий (фиолетовый)	434,1

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

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

где n_D^t – показатель преломления при температуре анализа; α – поправочный коэффициент, равный 0,0004 на 1 ^0C; t – температура анализа, ^0C.

Показатель преломления нефтепродукта с повышением температуры уменьшается. Поправочный коэффициент α следует применять в пределах температур от 15 до 35 ^0C.

По показателю преломления можно оценить чистоту индивидуального углеводорода, углеводородный состав нефтяной фракции. Из углеводородов наименьшее значение показателя преломления имеют *н*-алканы. С утяжелением фракционного состава нефтяной фракции повышается ее показатель преломления. Показатель преломления – необходимая величина для определения структурно-группового состава фракций, выкипающих в пределах 200–540 ^0C, по так называемому методу $n - \rho - M$ (по старому обазначению плотности).

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

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

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

Для качественной и количественной характеристики углеводородов и их фракций получены зависимости для удельной рефракции R, молекулярной рефракции R_M, интерцепта рефракции R_i, характеристического фактора Лилларда F, относительной дисперсии W_{FC} или W_{FCD}, дисперсиометрического коэффициента D_{FC} или D_{FCD}:

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

$$R_i = n_D^{20} - (\rho_4^{20} / 2); \quad F = M(n_D^{20} - 1.4750);$$

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

$$D_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1.04} \cdot 10^4; \quad D_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1.04} \cdot 10^4.$$

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

Ароматические углеводороды характеризуются наибольшими значениями удельной рефракции.

Углеводороды, выкипающие до 200 ^0C, имеют следующие значения интерцепта рефракции R_i: ароматические 1,063; нафтеновые 1,040; алканы 1,046.

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

Значения дисперсиометрического коэффициента (Dfcd) для различных углеводородов С24 и С32 приведены ниже;

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

Дисперсиометрический коэффициент парафинонафтеновых фракций, выкипающих до 300 °*C*, равен в среднем 194,4. Для ароматических углеводородов дисперсиометрический коэффициент можно определить из зависимости

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

где 194,4 – средний дисперсиометрический коэффициент парафинонафтеновых углеводородов; А – фактор, характеризующий тип ароматического ядра; n – число заместителей в ароматических кольцах (для нефтяных фракций n = 3); М – молекулярная масса.

Средние значения фактора А:	
Бензол и его производные	14,5
α,ω – Дифенилалканы	29
Дифенилметан и его производные	31
Алкилдифенилы	52
Нафталин и его производные	47
α,ω – Динафтилалканы	94

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

4.1. Определение показателя преломления рефрактометром ИРФ–454

Приборы, реактивы, материалы

Рефрактометр типа ИРФ–454.

Стеклянная палочка или пипетка.

Петролейный эфир или этиловый спирт. Салфетка неворсистая (ткань).

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

Определение показателя преломления проводят при дневном или электрическом свете. Рефрактометр и источник света

устанавливают так, чтобы свет падал на входное окно осветительной призмы или на зеркало, которым направляют свет во входное окно измерительной призмы. Для термостатирования призм и исследуемого нефтепродукта рефрактометр соединяют с термостатом. Термостатирование осуществляют с точностью $\pm 0{,}2\ ^0C$.

Перед началом работы следует откинуть осветительную призму и очистить поверхность измерительной призмы. Поверхность призмы очищают путем протирки чистой мягкой неворсистой салфеткой (тканью), смоченной петролейным эфиром или спиртом. Затем по дистиллированной воде или по контрольной пластине проверяют юстировку рефрактометра при $20\ ^0C$.

После юстировки на чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, наносят две-три капли исследуемого нефтепродукта и опускают осветительную призму. Измерения прозрачных нефтепродуктов проводят в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом. Окуляр устанавливают на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала добиваются наилучшей освещенности шкалы. Вращением нижнего маховика границу светотени следует ввести в поле зрения окуляра. Верхний маховик необходимо вращать до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, нижним маховиком наводят границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления снимают отсчет. Цена деления шкалы 1.10^{-3}. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале, а десятитысячные доли – на глаз.

Для окрашенных и темных нефтепродуктов измерения проводят в отраженном свете.

4.2. Молекулярная масса

Молекулярная масса – одна из важных характеристик нефти и нефтепродукта. Для нефти и нефтепродукта определяют среднюю молекулярную массу соединений, входящих в их состав. Значение молекулярной массы используют в

технологических и тепловых расчетах, при определении структурно-группового состава нефтяных фракций.

Молекулярная масса нефтей изменяется в широких пределах, но в основном от 220 до 300. Так, молекулярная масса нефтей Западной Сибири колеблется от 180 до 470. Из них айяунская нефть молекулярной массы 470 имеет плотность при 20 ^{0}C 957,8 *кг/м*^{3}, западносургутская нефть молекулярной массы 312 880,6 *кг/м*^{3}, губкинская нефть молекулярной массы 180 811,2 *кг/м*^{3}.

Молекулярная масса увеличивается с повышением температуры кипения нефтяной фракции. Так, для различных фракций западносургутской нефти она составляет:

Фракция, ^0C	М	Фракция, ^0C	М
200–250	176	350–400	310
250–300	212	400–450	347
300–350	252	450–490	400

Для расчетной оценки молекулярных масс нефтепродуктов предложены различные зависимости, из них наиболее известна формула Войнова:

$$M = a + bt_{ср} + ct_{ср}^2,$$

где M – молекулярная масса; a, b, c – константы, различные для каждого класса углеводородов; $t_{ср}$ – средняя молекулярная температура кипения нефтепродукта, ^{0}C.

Для парафиновых фракций эта формула имеет вид

$$M = 60 + 0{,}3\, t_{ср} + 0{,}001\, t_{ср}^2,$$

а с учетом химического состава нефтяной фракции:

$$M = (7K - 21{,}5) + (0{,}76 - 0{,}04K)t_{ср} + (0{,}0003K - 0{,}00245)t_{ср}^2,$$

где K – характеристический фактор, вычисляемый по формуле

$$K = 1{,}216\sqrt[3]{t_{ср} + 273} / \rho_{15{,}56}^{15{,}56}.$$

Значение характеристического фактора *К* обычно колеблется в пределах 10,0–12,5.

Молекулярную массу узких 10-градусных фракций сернистых и высокосернистых нефтей можно вычислить по формуле

$$M = (160 - 5K) - 0{,}075\, t_{ср} + 0{,}000156\, K t_{ср}^2 .$$

Для фракций, выкипающих в интервале 77–444 ^0C, молекулярную массу можно рассчитать по формуле

$$1\, gM = 1{,}9914 + 0{,}00194\, t_{ср} + 1\, g(n_D^{20} - \rho_4^{20}).$$

Средняя ошибка расчета составляет 2,4 %, максимальная – 4,5 %.

Во ВНИИНП для расчета молекулярной массы нефтяных фракций на ЭВМ реализована следующая формула

$$M = KC/\rho,$$

где ρ – относительная плотность фракции при 15,56 ^0C; $C = 1{,}216\sqrt{T}$, T – средняя температура кипения фракции, *К*: $K = 0{,}02523 \cdot 1{,}944^C$,

если $C \le 10$, т. е. средняя температура кипения фракции не превышает 280 ^0C;

$$K = 0{,}02523 \cdot 1{,}944^C / [1 + 0{,}6\,(\rho - 0{,}85)\,(C - 10)],$$

если $C > 10$, т. е. средняя температура кипения фракции выше 280 ^0C.

Расхождение результатов, полученных расчетом по этой формуле и методом криоскопии в нафталине, не превышает 5 %.

Молекулярную массу нефти и нефтепродукта обычно экспериментально определяют методом криоскопии с использованием в качестве растворителей бензола и нафталина. Точную оценку молекулярной массы отдельных молекул углеводородных соединений можно осуществить методом масс-спектрометрии.

Метод криоскопии основан на коллигативном свойстве разбавленных растворов, проявляющемся в том, что работа отделения растворенной нефти (нефтепродукта) от растворителя

пропорциональна числу растворенных частиц, не зависит от их природы и описывается законом Рауля. При этом мерой молярной доли растворенной нефти (нефтепродукта) является изменение (снижение) температуры кристаллизации раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя.

До недавного времени молекулярную массу нефти и нефтепродукта определяли методом криоскопии с применением термометра Бекмана.

К недостаткам метода определения молекулярной массы с применением термометра Бекмана относятся сложность его настройки и невысокая точность. Небольшие изменения температуры кристаллизации можно с большой точностью измерять электрометрическим способом. При этом использование термисторов позволяет измерять температурную депрессию величиной 0,001 ^0C. Во ВНИИНП разработан метод определения молекулярной массы тяжелых нефтепродуктов, основанный на криоскопических измерениях в нафталине с применением термисторов для замера температурной депрессии. Использование в качестве растворителя нафталина вместо бензола практически исключает явление ассоциациии (образование надмолекулярных структур) смолисто-асфальтеновых веществ и твердых углеводородов нефти (нефтепродукта). Это связано с тем, что нафталин имеет болеее высокую температуру кристаллизации (80,1 ^0C), чем бензол. Поэтому молекулярную массу асфальтенов рекомендуется определять при различных навесках с экстраполяцией до нулевой концентрации.

4.2.1. Определение молекулярной массы с применением термистора

Приборы, реактивы

Термисторы точечные остелкеванные, типа КМТ–14, имеющие сопротивление при 20 ^0C от 40 до 80 *кОм*, с термическим коэффициентом сопротивления не менее 3,0 *%*.

Мост постоянного тока типа МВЛ–47

Гальванометр зеркальный с внутренней шкалой типа М–195/3

Гальванический элемент сухой (ЭС–51–30 или другой) на 1,5 *В*

Мешалка элктромагнитная

Термостаты

Пробирка-муфта стеклянная диаметром 38 *мм* и высотой 140–150 *мм*

Пробирка для кристаллизации диаметром 25–27 *мм* и высотой 150 *мм* с пришлифованной пробкой

Декалин (х. ч. или ч.) или другой индивидуальной углеводопрод с известной молекулярной массой

Нафталин сублимированный марки ч.д.а. или очищенный однакратной сублимацией

Собирают прибор для кристаллизации (рис. 4.1). Для этого вначале к приводам термистора припаивают (оловом) изолированные медные провода длиной около 1 *м*. Затем термистор вставляют в стеклянную пробку от пробирки для кристаллизации и уплотняют место соединения полимерной смолой. На результаты анализа влияет положение термистора в пробирке, поэтому термистор должен быть расположен по центру пробирки так, чтобы его головка находилась в середине объема расплавленного нафталина.

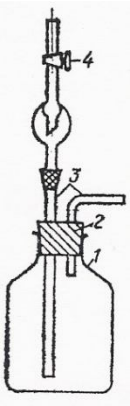


Рис. 4.1. Ячейка для кристаллизации:
1 – медные провода; 2 – термистор; 3 – пробирка-муфта; 4 – пробирка для кристаллизации

Перед определением молекулярной массы необходимо провести калибровку термистора с прибором. В результате

калибровки устанавливают для данного термистора коэффициент *K*, представляющий собой изменение сопротивления, Ом на 1 *моль* вещества в определенном объеме растворителя.

В чистую сухую пробирку для кристаллизации берут навеску нафталина 10 *г* с точностью ±0,005, помещают в нее мешалку, закрывают стеклянной или плотной корковой пробкой. Для расплавления нафталина пробирку термостируют при 95–96 ^0C. После расплавления нафталина пробку вынимают, пробирку закрывают стеклянной пробкой с вмонтированным термистром и термостатируют дополнительно в течение 5 *минут*. Затем пробирку с расплавленным нафталином переносят в пробирку-муфту, укрепленную в ультратермостате с температурой воды 78 ^0C, включают электромагнитную мешалку и приступают к измерению сопротивления термистора. При охлаждении нафталина сопротивление термистора постепенно увеличивается. Изменение сопротивления термистора фиксируется с помощью моста сопротивления и зеркального гальванометра. Термистор с помощью медных проводов соединяют с мостом сопротивления. Включают в сеть осветитель гальванометра и при разомкнутой цепи устанавливают световой луч в нулевое положение.

Через 5 *мин* после начала охлаждении цепь замыкают и следят за изменением сопротивления термистора, подбирая сопротивления вручную так, чтобы световой луч все время находился в нулевом положении. Перед началом кристаллизации нафталина в результате его переохлаждения наблюдается резкое отклонение светового луча от нулевого положения. Затем наступает процесс кристаллизации нафталина, при котором за счет выделяющейся скрытой теплоты плавления сопротивление термистора в течение некоторого времени остается постоянным. При неменяющемся сопротивлении термистора световой луч устанавливают в нулевое положение при помощи моста сопротивления и измеряют сопротивление термистора при температуре кристаллизации чистого нафталина с точностью до 0,1 *Ом*.

После этого пробирку с нафталином снова термостатируют при 95–96 ^0C в течение 7 *мин* и повторяют анализ с чистым нафталином. Расхождение между результатами двух параллельных анализов

сопротивления термистора не должно превышать 1,0 *Ом*. За результат принимают среднее арифметическое двух анализов.

Затем пробирку с термистором вынимают из термостата и в нее добавляют из капельницы декалин (или другой чистый индивидуальный углеводород) в количестве около 0,1 *г*. Закрывают пробирку и вновь ее термостатируют при 95–96 ^0C в течение 7 *мин*, а после этого переносят в ультратермостат с температурой воды 78 ^0C. При охлаждении раствора декалина в нафталине до температуры кристаллизации проводят измерение сопротивления термистора, как при анализе с чистым нафталином.

Анализ повторяют, добавляя следующую порцию декалина в тот же раствор. Массу декалина определяют по разности, взвешивая капельницу с декалином с точностью до 0,0002 *г*.

Калибровочный коэффициент *K* рассчитывают по формуле

$$K = (K_2 - K_1)\, M/g,$$

где K_1 – сопротивление термистора при температуре кристаллизации чистого нафталина, *Ом*; K_2 – сопротивление термистора при температуре кристаллизации раствора декалина в нафталине, *Ом*; M – молекулярная масса декалина (138,2); g – масса декалина, *г*.

За результат принимают среднее арифметическое двух–трех анализов, расхождения между которыми не должны превышать 1,0 *Ом*. Калибровку термистора с прибором необходимо проверять один раз в один–два месяца.

После калибровки термистора в пробирку с нафталином добавляют из капельницы анализируемую нефть (нефтепродукт) в количестве около 0,1 *г*, взвешенную с точностью до 0,0002 *г* для проб с молекулярной массой до 600 и 0,12–0,13 *г* – для проб с молекулярной массой от 600 до 1000. Сопротивление термистора при температуре кристаллизации раствора нефти (нефтепродукта) в нафталине измеряют так же, как и в случае с чистым нафталином. Затем для параллельного определения в ту же порцию нафталина добавляют вторую массу анализируемой нефти (нефтепродукта) и замеряют сопротивление термистора.

Молекулярную массу *M* анализируемой нефти (нефтепродукта) рассчитывают по формуле

$$M = Ka/ (K_3 – K_1),$$

где K – калибровочный коэффициент, установленный для данного термистора; K_3 – сопротивление термистора при температуре кристаллизации раствора нефти (нефтепродукта) в нафталине, *Ом*; K_1 – сопротивление термистора при температуре кристаллизации чистого нафталина, *Ом*; *а* – масса навески нефти (нефтепродукта), *г*.

Расхождение между двумя параллельными анализами молекулярной массы не должно превышать 3,0 *%*.

4.3. Методы определения вязкости нефтей и нефтепродуктов

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

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

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

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

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

Возникновение необходимости определения кинематической и условной вязкости связано с тем, что для определения динамической вязкости требуется источник постоянного

давления (постоянно приложенного напряжения) на жидкость. Это условие предопределяет дополнительные технические трудности, сложность воспроизведения и трудоемкость анализа.

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

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

Единица кинематической вязкости – $м^2/с$, на практике используют обычно $мм^2/с$.

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

Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (через трубку с диаметром отверстия 5 *мм*) под влмянием силы тяжести. *Условная вязкость* – отношение времени истечения нефтепродукта при заданной температуре ко времени истечения дистиллированной воды при 20 ^0C. Единица измерения – условные градусы (^{0}ВУ). Метод определения условной вязкости применяется для нефтепродуктов, дающих непрерывную струю в течение всего испытания и для которых нельзя определить кинематическую вязкость по ГОСТ 33–82. Условную вязкость опеделяют для нефтяных топлив (мазутов).

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

Нефти подразделяют на три класса по динамической вязкости в пластовых условиях: с малой (менее 5 *мПа·с*), повышенной (5–30 *мПа·с*) и высокой (более 30 *мПа·с*) вязкостью.

Нефти с вязкостью до 30–50 *мПа·с* эффективно добываются традиционными методами (естественный режим, обычное заводнение). Для добычи высоковязких нефтей необходимо использование тепловых, физико-химических и других методов воздействия на нефтяной пласт (например, закачки пара, внутрипластового горения, закачки серной кислоты). Верхний предел вязкости высоковязкой нефти 10 000 *мПа·с*. XI Мировой нефтяной конгресс (1984) рекомендовал по этому значению вязкости разделять углеводородные сырье на нефти и природные битумы. Вязкость природных битумов в десятки и сотни раз превышает вязкость обычных нефтей. Например, ромашкинская карбоновая нефть при температуре 20 ^{0}C имеет вязкость 150 *мПа·с*. Такую вязкость природные битумы имеют при температуре выше 60 ^0C.

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

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

Важным эксплуатационным показателем в химмотологии топлив и масел является прокачиваемость. Прокачиваемость моторных топлив и топлив для газотурбинных и котельных установок существенно зависит от их вязкости. Например, количество бензина вязкостью 0,65 *мм^2/с*, поступающего в двигатель за одну минуту, составляет 100 *г*, а бензина вязкостью 1,0 *мм^2/с* – 95 *г*. В технических требованиях на товарные топлива и

смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения значения вязкости. Так, топлива для быстроходных дизелей должны иметь кинематическую вязкость при 20 ^0C в пределах 1,5–6,0 $мм^2/с$.

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

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

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

где ν – вязкость при заданной температуре, $мм^2/с$; $t_{кип}$ – средняя температура кипения фракции, ^0C; T – температура, *K*.

Кинематическую вязкость при 20 и 50 ^0C прямогонных фракций (керосиновая, дизельная, газойлевая), имеющих плотность ρ_4^{20} = 0,77–0,90, сернистых и высокосернистых нефтей, можно рассчитать по следующим зависимостям:

$$1n\ 1n\ (\nu_{20} + 0{,}5) = 14{,}83\rho_4^{20} - 12{,}035;$$
$$1n\ 1n\ (\nu_{50} + 0{,}35) = 17{,}25\rho_4^{20} - 14{,}535.$$

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

$$1n\ ВУ_{80} = 37{,}82\rho_4^{20} - 34{,}06;$$
$$1n\ ВУ_{100} = 33{,}68\rho_4^{20} - 30{,}81.$$

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

для $\nu = 1 \div 120$ мм^2/с $\quad \nu_t = 7{,}31ВУ_t - 6{,}31/ ВУ_t$;
для $\nu > 120$ мм^2/с $\quad \nu_t = 7{,}4ВУ_t$ или $ВУ_t = 0{,}135_{\nu t}$.

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

4.4. Определение кинематической вязкости

Приборы

Вискозиметр стеклянный типа ВПЖТ, ВНЖТ или ВПЖ, ВНЖ
Термостат
Резиновая трубка
Водоструйный насос или резиновая груша
Секундомер

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах. Для проведения анализа подбирают вискозиметр с таким диаметром капилляра, чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с. При этом используют вискозиметры типов ВПЖТ–1, ВПЖТ–2, ВНЖТ (ГОСТ 10028–81). Допускается использование вискозиметров типов ВПЖ–1, ВПЖ–2, ВПЖ–4, ВНЖ (ГОСТ 10028–81). В лабораторной практике наиболее распространены вискозиметры Пинкевича типа ВПЖТ–4 и ВПЖТ–2 (рис. 4.2).

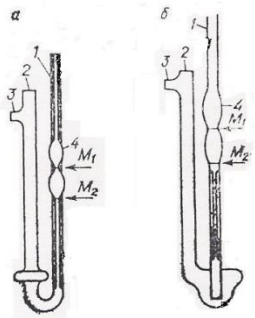


Рис. 4.2. Вискозиметры Пинкевича:
а – тип ВПЖТ–4; б – тип ВПЖТ–2; 2 – колено; 3 – отводная трубка; 4 – расширение капиллярной трубки

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

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

$$\nu = C\tau,$$

где С – постоянная вискозиметра, $мм^2/с^2$; τ – среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, *с*.

Динамическую вязкость η, *мПа·с*, исследуемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле

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

где ν – кинематическая вязкость, $мм^2/с$; ρ – плотность при той же температуре, при которой определялась вязкость, $г/см^3$.

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

Температура измерения, ^0C:	-60 ÷ -30	-30 ÷ 15	15 ÷ 150
Допускаемое расхождение, %:	±2,5	±1,5	±1,2

Определение динамической вязкости вискозиметром Реотест. Динамическую вязкость нефтей и нефтепродуктов определяют ротационным вискозиметром Реотест, который является двухсистемным устройством. Он бывает с цилиндрическим или конусо-пластиночным измерительным устройством и пригоден для определения динамической вязкости ньютоновских жидкостей и реологических исследований неньютоновских жидкостей. Реотест позволяет измерять динамическую вязкость и следующие аномалии текучести: структурную вязкость, пластичность (предел текучести), тиксотропию (способность некоторых структурированных дисперсных систем самопроизвольно восстанавливать разрушенную механическим воздействием исходную структуру). Диапазон температур измерения от –60 до +300 ^0C.

Основные характеристики вискозиметра Реотест 2.1 с цилиндрическим (I) и конусопластиночным устройством (II) приведены ниже:

При использовании *цилиндрического* измерительного устройства (рис. 4.3) исследуемую пробу помещают в кольцевой зазор, образующийся между двумя коаксиальными цилиндрами. Наружный неподвижный цилиндр радиусом R выполнен в качестве измерительной емкости. В него помещают исследуемую пробу, а цилиндр термостатируют. Внутренний цилиндр радиусом r и длиной l, вращающийся с постоянной скоростью вращения ω, соединен через измерительный вал с цилиндрической винтовой

пружиной, отклонение которой является мерой вращающего момента *M,* действующего на внутренний цилиндр. Отклонение пружинного элемента воспроизводится потенциометром, включенным в мостовую схему, причем изменение тока, протекающего по диагонали мостовой схемы, пропорционально вращающему моменту *M* пружины.

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

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

	I	II
Диапазон вязкости, *мПа·с* :	$1–1{,}8 \cdot 10^8$	$8–4 \cdot 10^8$
Диапазон сдвигающих напряжений, *Па:*	$1{,}6–3 \cdot 10^3$	$40–2 \cdot 10^5$
Диапазон скорости сдвига, c^{1}-:	$0{,}02–1{,}3 \cdot 10^3$	0,56–4860
Относительная ошибка, *%,* не более:	3–4	4
Необходимое количество исследуемой пробы, *мл:*	5–50	0,04–0,1

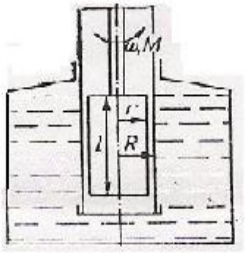


Рис. 4.3. Цилиндрическое измерительное устройство вискозиметра Реотест 2.1

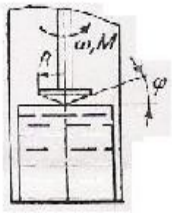


Рис. 4.4. Конусно-пластиночное устройство вискозиметра Реотест 2.1

При использовании *конусо-пластиночного* устройства исследуемую пробу помещают в клинообразный зазор, образующийся между неподвижной пластиной и конусом радиусом R, вращающимся с постоянной скоростью ω. Угол конусности системы конус – пластина является относительно малым и составляет $\varphi = 0{,}3^0$. Исследование пробы при определенной температуре достигается термостатированием пластины. Сдвигающее напряжение, соответствующее гидравлическому сопротивлению клинообразного зазора, зависит от измеренного вращающего момента *M,* который преобразуется, как указано выше, в электрический сигнал. Сдвигающее напряжение τ и скорость сдвига D являются в клинообразном зазоре постоянными величинами. При этом действительны следующие отношения:

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

ГЛАВА 5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАФИНА, СЕРЫ И АЗОТА В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

5.1. Содержание парафина

Нефтяной *парафин* – это основной компонент твердых углеводородов нефти, состоящий преимущественно из твердых *н*-алканов. В отличие от парафина, *церезин*, входящий также в состав твердых углеводородов нефти, – это в основном смесь твердых нафтеновых углеводородов с боковыми цепями нормального и изостроения с преобладанием последних [13, 14].

С увеличением температуры кипения фракции содержание в ней парафина снижается, а церезина – повышается (табл. 5.1).

Уникальность свойств твердых углеводородов нефти заключается в сочетании высокой температуры плавления с пластичностью и хрупкостью, низкой вязкости с высоким индексом вязкости, а также гидрофобности, диэлектрических и оптических свойств. Благодаря таким свойствам твердые углеводороды нефти – парафины, церезины и композиции на их основе – применяются практически во всех областях народного хозяйства: нефтехимической, текстильной, радиотехнической и других отраслях промышленности. В пищевой промышленности, медицине и косметике применяют высокоочищенные парафины, которые не должны содержать канцерогенных полициклических ароматических соединений и смолистых веществ. Очистку твердых углеводородов нефти осуществляют сернокислотной, адсорбционной и гидроочисткой.

Таблица 5.1

Состав твердых углеводородов туймазинской нефти, %

	Фракция, ^0C		
Компоненты	300–400	400–500	➢ 500 (деасфальтизированная)
Парафин:			
н-алканы	50	10,3	6,2
изоалканы	–	10,3	–

продолжение табл. 5.1

Компоненты	Фракция, ^0C		
	300–400	400–500	➢ 500 (деасфальтизированная)
Ароматические углеводороды с боковыми цепями: *н-* *изо-*	2,9 –	14,7 4,4	4,6 14,0

Высоким содержанием парафина отличаются нефти полуострова Мангышлак (Западный Казахстан). Из них наиболее высокопарафиновыми (содержание парафина превышает 25 %) являются нефти Узеньского, Тасбулатского и Жетыбайского месторождений. В известных нефтях Западной Сибири (устьбалыкская, западносургутская, самотлорская) содержание парафина не превышает 4 %. Наблюдаются зависимости – чем больше в нефти парафина, тем меньше в его составе смол и асфальтенов; чем больше геологический возраст нефти, тем больше в его составе парафина. Высокопарафиновые нефти характеризуются также наименьшим содержанием серы, ванадия и никеля.

Высокое содержание парафина в нефти существенно осложняет и удорожает процессы ее добычи, транспортировки и переработки. При добыче высокопарафиновых нефтей снижается и даже полностью прекращается дебит скважин из-за закупорки их так называемым АСПО (асфальтено-смоло-парафиновое отложение). АСПО из скважин приходится удалять механическим путем, тепловой обработкой, промывкой растворителями.

Парафин при перекачке высокопарафиновых нефтей отлагается на внутренних стенках трубопровода. В магистральных трубопроводах толщина отложений парафина достигает 30 *мм.*

Чтобы предотварить это явление, при транспортировке высокопарафиновых нефтей применяют способ горячей перекачки. При этом через каждые 25–150 *км* длины трубопровода нефть

дополнительно подогревают. Одним из крупнейших в мире горячих нефтепроводов является трубопровод Узень – Атырау – Самара, перекачивающий высокопарафиновые мангышлакские нефти. Мангышлакские нефти перед закачкой в трубу нагревают до 67–77 ^0C.

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 делят на три вида:

1 – нефти малопаровиновые с массовой долей парафина не более 1,5 % (с температурой плавления 50 ^0C) и при условии, что из нефтей без депарафинизации могут быть получены: топливо для реактивных двигателей с температурой начала кристаллизации не выше –55 ^0C; зимние дизельные топлива (фракция 240–350 ^0C) с температурой застывания не выше –45 ^0C и индустриальные базовые масла с температурой застывания, соответствующей значению ν_{50}:

ν_{50}, *мм* ^{2}*/с:*	8–14	14–23	23–52
Температура застывания, ^0C:	–30	–15	–10

2 – нефти парафиновые с массовой долей парафина от 1,5 до 6,0 % при условии, что из нефтей без депарафинизации могут быть получены: топлива для реактивных двигателей с температурой начала кристаллизации не выше –55 ^0C и дизельное летнее топливо (фракция 240–350 ^0C) с температурой застывания не выше –10 ^0C, а дистиллятные базовые масла – с депарафинизацией;

3 – нефти высокопарафиновые с массовой долей парафина более 6,0 % и при условии, что из нефтей не может быть получено без депарафинизации дизельное летнее топливо.

Парафин – нежелательный компонент не только товарных топлив и масел, а также дорожных и строительных битумов. Требуемые низкотемпературные свойства моторных топлив в нефтепереработке достигают, используя процесс карбамидной депарафинизации, смазочных масел – депарафинизацией с растворителями. Парафин отрицательно влияет на такие эксплуатационные свойства битумов, как прочность и

прилипаемость к минеральным покрытиям. Депарафинизацию остаточного сырья (мазут, гудрон) производства битумов осуществлять технически и экономически нецелесообразно. Поэтому производство высококачественных битумов должно базироваться на подборе соответствующего вида сырья, а именно на малопарафинистых нефтях и природных битумах.

Парафин так же, как асфальтены и смолы, – структурирующийся компонент нефти. Надмолекулярные структуры парафина (ассоциаты) существуют при сравнительно низких температурах и тем в большем количестве, чем ниже температура системы. Появление надмолекулярных структур переводит нефтяную систему из стабильного в метастабильное состояние, способное к расслаиванию.

Одним из эффективных методов депарафинизации является кристаллизация твердых углеводородов из раствора в смеси полярных и неполярных растворителей. В нашей стране наибольшее применение получила смесь низкомолекулярного кетона и ароматического углеводорода (ацетон : толуол). Из исходного сырья депарафинизации предварительно удаляют смолисто-асфальтеновые вещества, отрицательно влияющие на формирование надмолекулярных структур *н*-алканов.

Определение парафина в нефти проводят по ГОСТ 11851–85 двумя методами: А и Б. Метод А заключается в предварительном удалении из анализируемой нефти смолисто-асфальтеновых веществ, их экстракции и адсорбции и последующем выделении парафина из обессмоленной нефти смесью ацетона и толуола при –20 ^0C. При этом одновременно с парафином определяют содержание в нефти смол и асфальтенов. Метод Б заключается в предварительном удалении смолисто-асфальтеновых веществ из нефти вакуумной перегонкой с отбором фракции 250–550 ^0C и выделении парафина из этой фракции смесью спирта и эфира при –20 ^0C.

5.2. Стандартный метод определения парафина

Приборы, реактивы

Баня охладительная с двумя воронками для фильтрования

Лопатка стеклянная длиной 220 *мм*, диаметром 5–7 *мм*

Насос водоструйный или другого типа, обеспечивающий остаточное давление не более 0,0013 *МПа* (10 *мм рт. ст.)*

Баня водяная

Баня масляная

Эксикатор

Растворители: ацетон, толуол

Охладительная смесь: спирт этиловый, диоксид углерода твердый (сухой лед), жидкий азот, бензин-растворитель (БР–1, БР–2 или прямогонный нефтепродукт с пределами выкипания 80–130 ^{0}C).

Подготовка к анализу. Удаление смолисто-асфальтеновых веществ из исходной пробы нефти осуществляют по ГОСТ 11858–66. Для этого берут пробу нефти массой 5 *г*; при содержании в нефти солисто-асфальтеновых веществ 10 % и более допускается брать пробу 3 *г*.

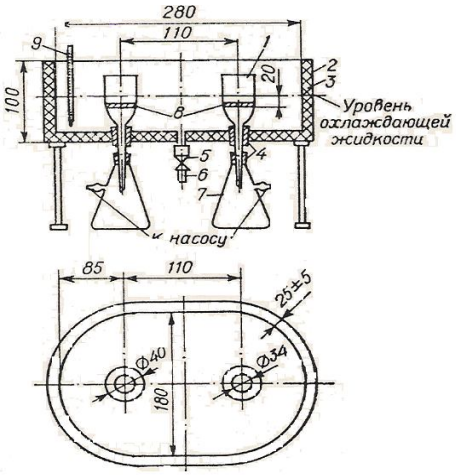


Рис. 5.1. Прибор для определения парафина:
1 – фильтрующая воронка; 2 – металлическая баня; 3 – изолирующий материал (стекловата, пенопласт); 4 – резиновая пробка; 5 – зажим винтовой; 6 – резиновая трубка; 7 – колба с тубусом; 8 – фильтр; 9 – термометр типа ТН–6

Собирают прибор для определения парафина (рис. 5.1). В охладительной бане *2* укрепляют стеклянные воронки *1* с фильтрами. Баню заполняют спиртом или бензином-растворителем так, чтобы уровень жидкости был на 20–25 *мм* выше плоскостей фильтров воронок *1*, и добавляют маленькими порциями при перемешивании кусочки сухого льда или жидкий азот. Температуру бани доводят до –20±1 ^0C и поддерживают в течение времени, необходимого для выделения парафина. Под воронку *1*, находящуюся в бане *2*, подставляют колбу *7* для фильтрования под вакуумом, тубус которой соединяют с насосом.

5.3. Проведение анализа

Определяют массу конической колбы и помещают в нее обессмоленную нефть массой 1–2 *г*, определенной с погрешностью не более 0,0002 *г*. Если масса обессмоленной нефти 2,0–2,5 *г*, то для определения массовой доли парафина берут всю обессмоленную нефть. К взятой пробе нефти приливают растворитель – смесь ацетона и толуола 35 : 65 (по объему). Количество растворителя берут из расчета 10 *мл* растворителя на 1 *г* массы обессмоленной нефти.

Колбу со смесью обессмоленной нефти и растворителя нагревают на водяной бане до полного растворения нефти, закрывают корковой пробкой и оставляют для медленного охлаждения до комнатной температуры. В баню с охлаждающей смесью, имеющую температуру –20±1 ^0C, помещают колбу рядом с воронками, стеклянную лопаточку, помещенную в пробирку и растворитель (30 *мл*), используемый для промывки парафина на фильтре.

Застывшую в колбе массу перемешивают лопаточкой, быстро количественно переносят в воронку для фильтрования и включают насос для ускорения процесса фильтрования. Подачу воды в насос регулируют так, чтобы растворитель стекал тонкой струйкой, не образуя трещин в кристаллической массе парафина. Оставшийся на стенках колбы парафин смывают 30 *мл* растворителя, охлажденного до –20±1 ^0C, смыв быстро переносят в воронку для фильтрования и фильтруют.

Парафин на фильтре промывают охлажденным растворителем два раза по 10–15 *мл*. Вторую порцию растворителя наливают на парафин на фильтре только после того, как профильтруется полностью предыдущая порция. Последнюю порцию растворителя отсасывают очень тщательно до появления трещин в слое парафина.

После окончания фильтрования из бани удаляют охлаждающую смесь, колбу для фильтрования с фильтратом снимают с воронки, под трубку воронки подставляют колбу, в которой охлаждалась обессмоленная нефть, и в баню наливают холодную воду, температуру которой постепенно доводят до 50–60 ^0C, подливая горячую воду. Парафин на фильтре плавится и стекает в колбу. Остатки парафина на воронке смывают небольшими порциями толуола, подогретого до 60 ^0C. Его количество обычно не должно превышать 30 *мл*.

Колбу с раствором парафина в толуоле ставят в масляную баню и выпаривают в вытяжном шкафу, периодически продувая поверхность колбы резиновой грушей. Затем колбу с парафином помещают в сушильный шкаф и выдерживают при 110–120 ^0C в течение 30 *минут*.

Колбу с просушенным парафином переносят из сушильного шкафа в эксикатор и выдерживают в течение 50 *мин*, после чего определяют как разность масс колбы с парафином и пустой.

Для оценки качества полученного парафина определяют температуру его плавления по ГОСТ 11858–66. При получении температуры плавления ниже 50 ^0C проводят повторное выделение парафина в той же колбе. Для разбавления парафина берут 5–10 *мл* растворителя и далее повторяют все описанные выше операции.

Массовую долю парафина П, %, вычисляют по формуле

$$П = (mm_2/m_1m_3) \cdot 100,$$

где m – масса парафина, выделенного из обессмоленной нефти, *г*; m_1 – масса нефти, взятая для обессоливания, *г*; m_2 – масса обессмоленной нефти, *г*; m_2 – масса обессоленной нефти, взятая для определения парафина, *г*.

За время анализа принимают среднее арифметическое реезультатов двух параллельных определений. Результат анализа округляют до 0,1.

5.4. Методы определения серы в нефтях и нефтепродуктах

Все нефти содержат в своем составе серу. Абсолютно бессернистых нефтей нет. Содержание общей серы в нефтях в основном колеблется от сотых долей до 8 % и может достигать 14 %. В некоторых нефтях СНГ оно составляет, %: мангышлакской 0,2, шаимской 0,5, ромашкинской 1,8, амударьинской 8,0. Одна из отличительных особенностей природных битумов Татарии – высокое содержание в них серы (2,8–5,4 %). Под «общей серой» понимают серу всех серосодержащих соединений нефти: свободную, сероводородную, тиольную, сульфидную, дисульфидную, тиофеновую и неидентифицированную – так называемую *остаточную*.

Элементный анализ на серу основан на окислении серосодержащих соединений до SO_2 и SO_3.

Современный арсенал физико-химических методов исследования позволяет идентифицировать и определять структурно-групповой состав сероорганических соединений нефтяных фракций, выкипающих до 500 ^0C. В нефтях к настоящему времени идентифицировано более 250 серосодержащих соединений, включая сероводород и свободную серу. Сероводород находится в нефти в растворенном состоянии и его массовая доля в высокосернистых нефтях может достигать 0,02 %. Сероводород и меркаптаны – сильнейшие яды, что требует строгого соблюдения мер техники безопасности при работе с ним в лабораторных и производственных условиях.

Свободная сера в нефтях находится в растворенном или коллоидном состоянии. Обычно ее массовая доля в нефтях не превышает 0,1 %. Однако есть нефти со значительно большим содержанием свободной серы. Так, в нефти месторождения Этцель (Германия) ее массовая доля составляет 0,48 %, в нефти месторождения Фюрман-Мэшо (США) 1,31 %. В чистом виде свободная сера не ядовита.

В последние годы с применением масс-спектроскопии идентифицированы сульфиды и тиофены средних и высококипящих фракций арланской, мордово-кармальской, западно-сургутской, самотлорской, южно-узбекской, хаудагской, оренбургской, усинской, ярегской и других нефтей. Сульфиды представлены следующими соединениями: диалкилсульфиды, циклоалкилсульфиды, циклоалкилсульфиды, тиамоно-, тиаби-, тиатри-, тиатетрацикланы, тиаинданы, фенилсульфиды, дибензотиофаны и др. Тиофеновые структуры – алкилтифены, циклоалканотифены, бензотиофены, циклоалкано-, бициклоалкано-, трициклоалкано-бензотиофены, дибензотиофены, тиенофенантрены и др.

При нагревании высокосернистых нефтей, газоконденсатов и природных битумов в результате разложения нестабильных серосодержащих соединений образуются и выделяются сероводород, тиолы и сульфиды. Минимальная температура, при которой начинается выделение сероводорода, называется *порогом термостабильности* нефти. Количество сероводородной и тиольной серы (*мг*), выделяющейся при нагревании 100 *г* нефти в течение 1 *ч* при 300 ^0C, называется *сероводородным числом* нефти.

Серосодержащие соединения – нежелательные компоненты нефти. Они оказывают отрицательное влияние на процессы подготовки и переработки нефти и, попадая в нефтепродукты, ухудшают их эксплуатационные свойства (увеличивают коррозию и износ оборудования, отравление окружающей среды) и делают невозможным их последующее использование в нефтехимическом синтезе. Ежегодно мировые выбросы в атмосферу SO_2 за счет сжигания нефтепродуктов (мазут, моторное топливо) составляют примерно $8000 \cdot 10^4$ т.

Товарные нефтепродукты строго контролируются на содержание серосодержащих соединений. В автомобильных бензинах массовая доля общей серы регламентируется в пределах 0,10–0,12 %, в авиационных – не более 0,05 %. При этом содержание тиольной серы в бензинах не должно превышать 0,01 %. Коррозионная активность бензинов практически не проявляется при массовой доле в них сероводорода не более 0,0003 %, а свободной серы 0,0015 %. В этом случае проба бензина на медную пластинку дает отрицательный результат. Чем больше серы в бензине, тем больше образуется нагара в двигателе:

Массовая доля серы, *%* :	0,046	0,100	0,200	0,367
Масса нагара, *г*:	1,90	2,93	4,26	5,67

В топливах для реактивных двигателей при допустимой массовой доле общей серы 0,05–0,25 *%* более строго регламентируется содержание тиольной серы (от 0 до 0,005 *%*).

В дизельных топливах массовая доля общей серы не должна превышать 0,5 *%*, при этом содержание тиольной серы допускается не более 0,01 %. Тиольная сера из-за коррозионной активности резко ухудшает противоизносные свойства дизельных топлив. Коррозионную активность тиолов связывают с их окислением до сульфокислот. Наибольшая коррозионная активность проявляется у ароматических тиолов, наименьшая – у алифатических.

Хотя нефтепереработка в крупных промышленных масштабах осуществляется уже почти 100 лет, до сих пор не создан процесс для селективного удаления серы из нефти до ее переработки. В процессе переработки нефти серосодержащие соединения распределяются в различном качественном и количественном соотношении между углеводородными фракциями. При этом наибольшее количество серы концентрируется в остаточных фракциях. В настоящее время для очистки углеводородных фракций от серосодержащих соединений разработаны и используются на нефтеперерабатывающих заводах следующие процессы:

- щелочная очистка газов и светлых дистиллятов от сероводорода и тиолов;
- сернокислотная очистка;
- аминовая очистка газов от сероводорода и CO_2;
- процесс Клауса для переработки кислых газов (H_2S + + CO_2) с получением свободной серы;
- демеркаптанизация (процессы «Мерокс» и «ВНИИУС–12»);
- адсорбционная очистка;
- селективная очистка масляных фракций растворителями;
- гидроочистка дистиллятных фракций (бензин, керосин, реактивное и дизельное топливо, вакуумный газойль);
- гидроочистка масел и парафина;
- гидроочистка и гидрокрекинг остатков.

Перечисленные процессы очистки решают в промышленных масштабах извлечение и производство лишь серы, сероводорода и тиолов.

В настоящее время разработаны и применяются различные методы качественного и количественного анализа серосодержащих соединений в нефти и нефтепродуктах. *Качественные* методы анализа необходимы прежде всего для обнаружения таких активных соединений, как сероводород, тиолы и свободная сера. Из качественных методов определения активных серосодержащих соединений в лабораторной практике наибольшее применение нашли проба на медную пластинку и так называемая докторская проба. Докторская проба позволяет обнаружить в моторных топливах наличие сероводорода и тиолов и применяется в основном для бензинов.

Анализ на докторскую пробу заключается в том, что нефтепродукт интенсивно перемешивают с раствором плюмбита натрия и порошковой серой. При этом если анализируемый нефтепродукт содержит сероводород, выпадает черный кристаллический осадок сульфида свинца:

$$Na_2PbO_2 + H_2S = PbS + 2NaOH.$$

Докторская проба очень чувствительна и позволяет обнаруживать сероводород при его содержании 0,0006 %.

Тиолы взаимодействуют с плюмбитом натрия по реакции

$$Na_2PbO_2 + 2RSH = (RS)_2Pb + 2NaOH.$$

При этом анализируемый нефтепродукт окрашивается в оранжевый, коричневый или черный цвет.

Для обнаружения сероводорода и свободной серы применяют пробу на медную пластинку, принятую в качестве стандартной в СНГ (ГОСТ 6321–69) и за рубежом. В результате сернистой коррозии медная пластинка, выдержанная в нефти или в нефтепродукте (бензин, керосин, реактивное топливо, дизельное топливо, смазочное масло), при повышенной температуре в течение определенного времени окрашивается в различные цвета (пятна) от бледно-серого до почти черного. Следует иметь в виду, что появление светлых желто-оранжевых пятен на медной пластинке

при температуре испытания около 100 ^{0}C есть результат наличия в нефтепродукте тиолов и сульфидов.

Присутствие в нефтепродуктах свободной серы можно обнаружить также реакцией с металлической ртутью, с кетоспиртами, действием щелочи на пиридиновый раствор анализируемой пробы. Анализ свободной серы вследствие ее высокой активности и взаимодействия почти со всеми элементами (за исключением инертных газов, йода, золота, платины) может основываться и на многочисленных других реакциях.

Качественными пробами на присутствие сероводорода являются также его реакции с NaOH, карбонатом натрия, сульфатом или хлоридом кадмия. В аналитической химии серосодержащих соединений известны качественные реакции на тиолы, дисульфиды, сульфиды и тиофены.

К инструментальным методам определения группового и структурного состава серосодержащих соединений относятся газожидкостная и жидкость-жидкостная хроматография, полярография, потенциометрическое и амперметрическое титрование, УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия.

Полярографическим методом анализа можно определять в нефтях и нефтепродуктах содержание свободной, сероводородной, тиольной, сульфидной и дисульфидной серы.

Сероводородную и тиольную серу в моторных топливах (бензин, реактивное и дизельное топливо) определяют согласно ГОСТ 6321-91 методом потенциометрического титрования нитратом диамминсеребра. По характеру кривых титрования можно качественно оценить наличие в топливе свободной серы.

Как нет универсиального способа очистки от серосодержащих соединений, так нет и универсиального метода их анализа. Это связано с тем, что мы имеем дело с большим числом степеней окисления серы (–2, 0, +4, +6) и широким спектром анализируемых соединений. Поэтому определяют *содержание общей серы* – один из основных показателей качества нефти и нефтепродуктов.

Методы анализа общей серы делят на два класса: химические и физические.

Из *физических* методов следует отметить нейтронно-активационный (НАА), рентгено-флюоресцентный (РФА) и рентгено-радиометрический (РРМ). НАА основан на

взаимодействии нейтронов с ядрами облучаемой пробы. Предел обнаружения серы этим методом равен $5 \cdot 10^{-2}$ *%*. В основе РРМ лежит измерение поглощения рентгеновских лучей при известной зависимости степени поглощения от концентрации анализируемого вещества. РРМ можно использовать для анализа нефтей и нефтепродуктов с массовой долей серы не менее 0,5 %. При меньшем содержании серы метод дает существенные ошибки (результаты получаются завышенными). Наиболее достоверные результаты получают при массовой доле серы в анализируемом нефтепродукте 0,5–2,0 *%*. Предел обнаружения серы методом РРМ равен $1 \cdot 10^{-2}$ *%*. Общим недостатком методов НАА и РРМ является радиационная опасность, требующая специального оборудования лабораторных помещений. Из-за меньшей сложности в аппаратурном оформлении метод РРМ нашел применение, например, для определения серы в потоке на нефтепроводах и экспресс-анализа фракций при перегонке нефти.

Метод РФА – флюоресцентный вариант рентгено-радиометрического анализа. При РФА измеряют поток квантов рентгеновской флюоресценции, энергия которых характеризует определяемый элемент, а интенсивность – его содержание. Преимуществами метода РФА по сравнению с методами НАА и РРМ являются относительно простая и малогабаритная аппаратура. Метод РФА позволяет анализировать как твердые, так и жидкие пробы. Предел обнаружения серы составляет $5 \cdot 10^{-3}$ *%*. Минимальная продолжительность анализа 1 *мин,* а с учетом подготовки пробы 20–25 *мин*. Недостаток РФА – необходимость проведения анализа в вакууме.

Из *химических* методов анализа общей серы наиболее распространены и стандартизованы окислительные методы. Это связано с их сравнительной простотой, доступностью и достаточно высокой точностью. В окислительных методах навеску нефти и нефтепродукта сжигают в приборах различной конструкции (лампочке, калориметрической бомбе, кварцевой трубке, тигле, диоксановой горелке, колбе). В качестве окислителя используются воздух, кислород, диоксид марганца. В основе методов сжигания лежит реакция окисления всех серосодержащих соединений анализируемой нефти (нефтепродукта) в оксиды серы (SO_2, SO_3) с последующим их поглощением и анализом.

5.4.1. Ускоренный метод определения серы

Приборы, реактивы, материалы

Печь электрическая трубчатая горизонтальная длиной 130–140 *мм*, внутренним диаметром 20–22 *мм*, с нихромовой обмоткой, обеспечивающей температуру нагрева 900–1000 ^0C

Термопара типа ТХА (хромель-алюмелевая) или ТПП (платина-платинородиевая)

Трубка кварцевая с коленом, длина трубки 470 *мм,* диаметр 18–20 *мм*

Склянка для очистки воздуха вместимостью не менее 250 *мл*

Колба коническая вместимостью 250 *мл*

Перманганат калия, 0,1 *М* раствор

Гидроксид натрия, 40 %-й и 0,02 н. растворы

Пероксид водорода

Серная кислота, 0,002 н. раствор

Индикатор – смесь 0,2 %-го спиртового раствора метилового красного и 0,1 %-го спиртового раствора метиленового синего в соотношении 1 : 1.

Вата гигроскопическая

Шамот с частицами размером больше 0,25 *мм*, прокаленный при 900–950 ^0C

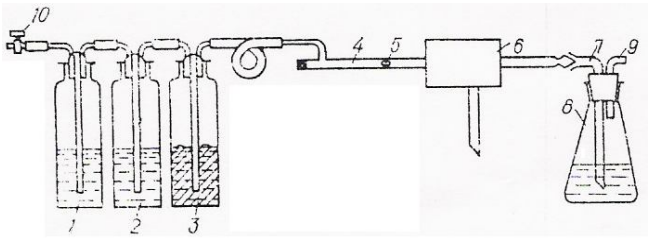


Рис. 5.1. Прибор для определения серы:
1 – склянка с перманганатом калия; 2 – склянка с гидроксидом натрия; 3 – склянка с гигроскопической ватой; 4 – кварцевая трубка; 5 – лодочка; 6 – электропечь; 7 – кварцевое колено; 8 – приемник; 9 – отводная трубка; 10 – кран

5.4.2. Подготовка к анализу

Собирают установку, как показано на рис. 8.1. Промывные склянки 1–3, которые служат для очистки воздуха, заполняют примерно наполовину: первую склянку – раствором перманганата калия (0,1 *моль/л*), вторую – 40 %-м раствором гидроксида натрия, третью – ватой. В приемник (абсорбер) *8* наливают 150 *мл* дистиллированной воды, 5 *мл* пероксида водорода и 7 *мл* 0,02 н. раствора серной кислоты. Закрывают приемник резиновой пробкой, снабженной кварцевым коленом *7* и отводной трубкой *9*. Колено *4* присоединяют при помощи шлифа к кварцевой трубке, которая установлена в печи. Другой конец кварцевой трубки закрывают резиновой пробкой. Кварцевую трубку через боковой отросток присоединяют к системе склянок для очистки воздуха.

Собранную установку проверяют на герметичность. Для этого отводную трубку *9* приемника присоединяют к водоструйному вакуум-насосу, через всю систему просасывают воздух и закрывают кран *10* на отводной трубке системы очистки. Если установка герметична, то ни в приемнике, ни в промывных склянках не будет пробулькивания пузырьков воздуха.

5.4.3. Проведение анализа

После проверки установки на герметичность включают печь и постепенно нагревают ее до 900–950 ^0C. Температуру нагрева печи регулируют и измеряют с помощью автотрансформатора и термопары.

Анализируемую нефть (нефтепродукт) взвешивают с погрешностью не более 0,0002 *г* в фарфоровой (или кварцевой) лодочке, равномерно распределяя ее по всей лодочке. Массу навески берут исходя из предполагаемого содержания серы в нефти (нефтепродукте):

Массовая доля серы, %:	0–2	2–5
Масса навески, *г:*	0,2–0,1	0,1–0,05

Если в анализируемой нефти (нефтепродукте) содержится более 5 *%* серы, то ее предварительно разбавляют бессернистым медицинским или любым маловязким минеральным маслом. Вместо разбавления допускается взятие на микровесах навески массой менее 0,03 *г* с погрешностью не более 0,00003 *г*.

Навеску в лодочке осторожно засыпают измельченной и предварительно прокаленной шамотной глиной. Затем лодочку вставляют в кварцевую трубку перед входом последней в печь. Быстро закрывают отверстие кварцевой трубки пробкой и включают вакуум-насос, регулируя скорость просасывания воздуха через систему (около 5 *л/мин*). Когда печь нагреется до 900–950 ^0C, начинают сожжение, постепенно надвигая печь на лодочку и не давая при этом нефтепродукту воспламеняться. Для полного сгорания навески нефти (нефтепродукта) требуется не менее 30–40 *минут*. Затем трубку с лодочкой помещают в центральную, наиболее раскаленную часть печи и прокаливают в течение 15 *минут*.

По окончании сжигания отодвигают печь, отключают вакуум-насос и отсоединяют приемник. Кварцевое соединительное колено промывают 25 *мл* дистиллированной воды, и эту воду сливают в приемник. Затем содержимое приемника оттитровывают из бюретки 0,02 н. раствором гидроксида натрия в присутствии 8 капель смешанного индикатора до перехода фиолетовой окраски раствора через серый цвет в зеленый. Аналогичным образом оттитровывают контрольную пробу, полученную в опыте без нефти (нефтепродукта).

Массовую долю серы S, *%*, рассчитывают по формуле

$$S = [0{,}032\ (V_1 - V_0)/m_1] \cdot 100,$$

где 0,032 – количество серы, соответствующее 1 *мл* точно 0,02 н. раствора гидроксида натрия, *г*; V_0 – объем точно 0,02 н. раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, *мл*; V_1 – объем точно 0,02 н. растора гидроксида натрия, израсходованный на титрование в целевом опыте, *мл*; m_1 – масса навески нефти (нефтепродукта), *г*.

При разбавлении нефти (нефтепродукта) маслом массовую долю серы, *%*, рассчитывают по формуле

$$S = [0{,}032\ (V_1 - V_0) \cdot m_2/m_3m_4] \cdot 100,$$

где 0,032 – количество серы, соответствующее 1 *мл* точно 0,02 н. раствора гидроксида натрия, *г*; V_0 – объем точно 0,02 н. раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, *мл*; V_1 – объем точно 0,02 н. растора гидроксида натрия, израсходованный на титрование в целевом опыте, *мл*; m_2 – суммарная масса масла и нефти (нефтепродукта), взятой на разбавление, *г*; m_3 – масса навески высокосернистой нефти (нефтепродукта), взятой на разбавление, *г*; m_4 – масса навески смеси, взятой на анализ, *г*.

Расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать ±5 % при массовой доле серы до 1,0 и ±3 % при массовой доле серы выше 1,0 %.

5.4.4. Ламповый метод

Сущность метода заключается в сжигании навески нефтепродукта в стеклянной лампочке с фителем и поглощении образовавшегося при этом сернистого газа раствором углекислого натрия (кальцинированной соды):

$$SO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_3 + CO_2,$$
$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4.$$

Для количественного определения серы избыток соды оттитровывается соляной кислотой.

Метод предназначен для определения общей серы в светлых нефтепродуктах и в маловязких маслах, которые сгорают без остатка в лампочке прибора.

Реактивы

Углекислый натрий, 0,3 %-й водный раствор
Соляная кислота, 0,05 н. титрованный раствор
Бензин бессернистый
Этиловый спирт
Петролейный эфир
Метиловый оранжевый, 0,05 %-й водный раствор

Устройство прибора и подготовка его к анализу

Прибор (рис. 5.2) состоит из фитильной лампочки *4*, лампового стекла *3*, абсорбера *1* и брызгоуловителя *2*. Перед

определением лампочку *4* и фитиль *5* промывают петролейным эфиром и сушат. Все остальные детали тщательно моют и ополаскивают дистиллированной водой.

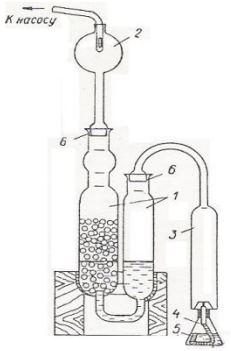


Рис. 5.2. Прибор для определения серы ламповым методом:
1 – абсорбер; 2 – брызгоуловитель; 3 – ламповое стекло; 4 –лампочка; 5 – фитиль; 6 – шлифы

В большой резервуар абсорбера насыпают до 2/3 его высоты чисто вымытые стеклянные бусы или отрезки стеклянных палочек в качестве насадки, улучшающей абсорбцию сернистого газа в поглотительном растворе. В абсорбер заливают из бюретки точно 10 *мл* раствора соды и 10 *мл* дистиллированной воды. При анализе масел заливают 25 *мл* раствора соды. Смазывают шлифы *6* и собирают прибор. К брызгоуловителю подключают систему вакуума, снабженную промежуточной буферной емкостью. На резиновые трубки между насосом и буферной емкостью и между этой емкостью и брызгоуловителем надевают винтовые зажимы для регулирования просасывания воздуха. Таким образом подготавливают одновременно три прибора для двух параллельных и одного контрольного определения. Поэтому брызгоуловители к буферной емкости присоединяют с помощью стеклянного паука.

Методика определения

В чистые сухие лампочки отбирают пробы (навески) для анализа. При этом руководствуются следующим.

1. При анализе малосернистых некоптящих бензинов наливают в лампочку 4–5 *мл* бензина.

2. При анализе высококипящих сернистых, но некоптящих, светлых нефтепродуктов наливают в лампочку 1,5–3 *мл* продукта. Далее в обоих случаях лампочку закрывают пробкой с фитильной трубкой, через которую пропущен фитиль. Нижний конец фитиля при этом должен располагаться по окружности дна лампочки. После того как фитиль пропитается продуктом, его наружный конец срезают вровень с концом фитильной трубки. Лампочку зажигают, устанавливают высоту пламени 5–6 *мм* и гасят его. Закрывают лампочку колпачком и взвешивают на аналитических весах. Второе взвешивание для установления массы сгоревшего продукта проводится уже после сжигания в конце определения.

3. При анализе коптящих светлых нефтепродуктов, содержащих ароматические или непредельные углеводороды в значительных количествах, а также дизельного топлива наливают в предварительно взвешенную вместе с фитилем и колпачком на аналитических весах чистую сухую лампочку 1–2 *мл* испытуемого продукта. Вставляют фитиль, закрывают колпачком и снова взвешивают для установления массы продукта, предназначенного для сжигания. После этого навеску разбавляют бессернистым бензином, доводя общий объем до 4–5 *мл*.

4. При анализе масел с вязкостью при 100 ^{0}C менее 10 $мм^2/с$ (10 сСт) отбирают 2–2,3 *мл*, а при большей вязкости 0,9–1 *мл* испытуемого продукта в чистые, сухие и предварительно взвешенные лампочки и взвешивают. Разбавление бензином в зависимости от вязкости анализируемого продукта проводят в отношении от 2,5 : 1 до 7 : 1.

Указанным способом отбирают две параллельные пробы. В третью лампочку, предназначенную для контрольного опыта, наливают без взвешивания этиловый спирт или бессернистый бензин. Контрольный опыт ставится для того, чтобы исключить возможные ошибки в анализе за счет кислых загрязнений в воздухе.

После того как приборы собраны и пробы набраны, включают насос и устанавливают равномерное неинтенсивное просасывание воздуха через все три абсорбера. Лампочки ставят под ламповые стекла и зажигают их от спиртовки. Спичками

поджигать лампочки нельзя. Края фитильных трубочек при этом должны быть расположены не более чем на 8 *мм* выше нижнего края лампового стекла, а высота пламени должна быть равной 6–8 *мм*. Пламя должно быть некоптящим, скорость просасывания воздуха и продуктов горения равномерной, и брызги из абсорбера не должны попадать в брызгоуловитель.

Весь этот режим регулируется винтовыми зажимами на вакуумной линии и высотой фитиля, которую можно изменять с помощью иглы. Любая регулировка фитиля должна проводиться при погашенном пламени.

После полного сгорания навески продукта, в том случае если проводилось предварительное ее разбавление, в лампочку снова наливают 1–2 *мл* бессернистого бензина и его вновь полностью сжигают. Это необходимо для уменьшения ошибок, связанных с образованием на фитиле нагаров, при анализе коптящих или высококипящих нефтепродуктов. Лампочку в контрольном опыте гасят одновременно с окончанием сжигания в целевых пробах.

Через 5 *мин* после сжигания насос останавливают, приборы разбирают и брызгоуловители, ламповые стекла и верхние части абсорберов хорошо промывают дистиллированной водой, расходуя на это 50–70 *мл* воды. Промывные воды собирают в абсорберы. Содержимое абсорбера переводят количественно в коническую колбу.

Иногда при анализе высокосернистых продуктов раствор после добавления к нему промывных вод и метилового оранжевого окрашивается в оранжевый цвет. Это указывает, что взятого количества раствора соды оказалось недостаточно для полного поглощения сернистого газа. В этом случае сжигание надо повторить с меньшей навеской испытуемого продукта.

Далее избыток соды в растворе оттитровывают 0,05 н. соляной кислотой до оранжевого окрашивания. Вначале титруют раствор контрольного опыта, а затем растворы от целевых опытов, применяя при этом раствор контрольного опыта, окрашенный в оранжевый цвет, в качестве «свидетеля».

Содержание серы x (*масс. %*) в анализируемом продукте рассчитывают по формуле

$$x = \frac{(V - V_1) \cdot 0{,}0008 \cdot 100}{G},$$

где V – объем точно 0,05 н. раствора соляной кислоты, израсходованной на титрование в контрольном опыте, *мл*; V – то же в целевом опыте, *мл*; G – навеска испытуемого продукта, *г*.

Расхождения между двумя параллельными определениями не должны превышать 5 % от величины меньшего результата.

Получение сульфона. Производное динитрохлорбензола растворяют возможно малом количестве уксусной кислоты, если нужно, при нагревании (необходимо, чтобы продукт был нацело растворен в уксусной кислоте), затем окисляют 3 %-м раствором перманганата калия, которого берут с избытком (50 % от теоретического). По окончании окисления избыток перманганата разлагают пропусканием сернистого газа или прибавлением этилового спирта. Продукт реакции фильтруют для отделения от MnO_2 и затем выливают на лед. Выпавшие кристаллы сульфона перекристаллизовывают из этилового спирта и определяют температуру плавления.

5.5. Методы определения содержания азота в нефтях и нефтепродуктах

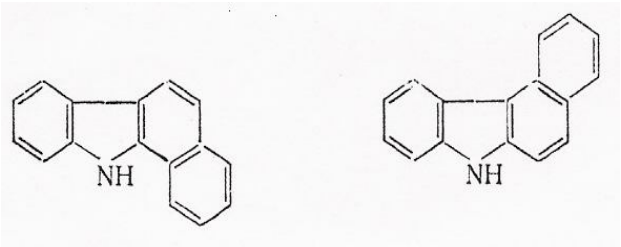
Содержание азота. О содержании азота и нефти стало известно еще в 1817 г. (при горении керосина образовался аммиак). Практически во всех нефтях обнаружены азотосодержащие соединения. При этом содержание азота в нефтях почти никогда не превышает 1 %, а в природных битумах может и превышать 1 %. В природных битумах Западного Казахстана содержание азота составляет 0,35–3,43 %. Наблюдается зависимость увеличения содержания азота с повышением содержания серы и плотности нефти. Термостабильность азотсодержащих соединений высокая. Установлено, что в продуктах термического крекинга содержится 98,7 % азота от его исходной концентрации в нефти. Азот преимущественно (> 80 %) концентрируется в

остаточных фракциях нефти. Бензиновые фракции практически не содержат азота.

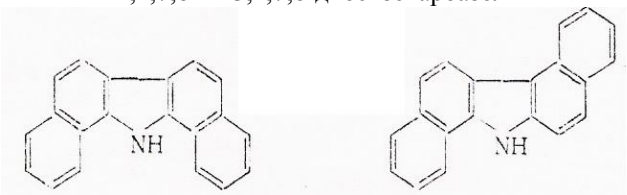
Азотсодержащие соединения являются ядами катализаторов нефтепереработки, участвуют в образовании надмолекулярных структур; могут проявлять канцерогенные свойства, влияют на химическую стабильность топлив и масел.

Трудность выделения и идентификации азотсодержащих соединений связана с их преимущественным содержанием в остатках, а именно в смолисто-асфальтеновой части нефти. Осложняющим фактором является и то, что азотосодержащие соединения в нефтях представлены двумя химическими типами – основного и нейтрального характера. В настоящее время в нефтях идентифицировано несколько десятков азотсодержащих соединений: соединения нейтрального характера – пиррол, индол, карбазол и их производные, а также амиды кислот; основного характера – анилин, пиридин, хинолин, акридин, фенантридин и их производные. Азот содержится также в пиррольных «фрагментах» молекул порфиринов.

Нейтральные азотсодержащие соединения представлены в основном карбазолами и бензокарбазолами. Карбазол был впервые обнаружен в уилмингтонской нефти (США). В нефтях идентифицифированы 1,2- и 3,4-бензокарбазолы

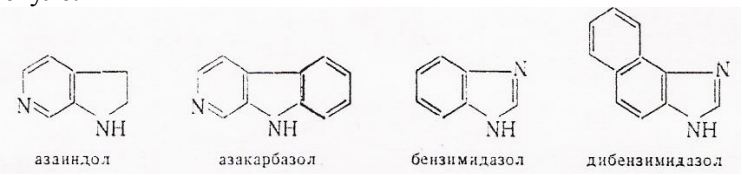


1,2,7,8- и 3,4,7,8-дибензокарбазолы



В сураханской нефти (Азербайджан) методом хромато-масс-спектрометрии, наряду с карбазолом, установлено содержание C_1–C_6-алкилкарбазолов, C_1–C_4-алкилбензокарбазолов и C_1–C_2-алкилфенилкарбазолов. В салымской и верхнесалымской нефтях (Западная Сибирь) впервые обнаружены азотсодержащие соединения основного характера, содержащие в качестве алкильного заместителя цепочки изопренанового типа.

В калифорнийской (США) и западносибирской нефтях обнаружены азотсодержащие соединения с двумя атомами азота в молекуле:



азаиндол азакарбазол бензимидазол дибензимидазол

Для выделения азотсодержащих оснований предложен и используется ряд методов – экстракция водными растворами серной и соляной кислот; ионный обмен на макропористых катионитах; сорбция на силикагеле, импрегнированном соляной кислотой. При этом наименьшая степень извлечения азотсодержащих оснований (не более 10 %) наблюдается при кислотной экстракции. Институтом химии нефти РК предложен новый метод, основанный на осаждении азотсодержащих оснований газообразным хлороводородом. Степень их осаждения из различных нефтей в виде хлоридов солей составляет 68–83 %. При этом для нефтей метанового типа (парафинового) степень осаждения наибольшая. Степень осаждения азотсодержащих оснований из нефтей нафтено-метанового, нафтенового и ароматического типов можно повысить путем предварительного их разбавления легкими *н*-алканами (например, *н*-гексаном). Показано, что осаждаемые соединения азота являются составной частью смол и имеют среднюю молекулярную массу 800–1000. При обработке хлорводородом часть азотосодержащих оснований, являющихся более насыщенными, не осаждается из нефти и остается в растворенном состоянии. Эти соединения можно выделить, испоьзуя метод смешанного комплексообразования с

низкомолекулярным основанием (диэтиламином). Использование смешанного комплексообразования позволяет повысить степень извлечения высокомолекулярных азотсодержащих оснований до 72–96 % от исходного содержания в нефти.

Азотсодержащие основания из масляных фракций нефти предложено выделять сернокислотной экстракцией в растворе уксусной кислоты. Смесь высокомолекулярных и низкомолекулярных азотсодержащих оснований можно разделить сернокислотной экстракцией в растворе 80 %-й уксусной кислоты.

Сложность разработки эффективных методов выделения азотсодержащих соединений нейтрального характера связана с их слабыми кислотно-основными свойствами и близостью их свойств других гетероатомных соединений и полициклических ароматических углеводородов. Нейтральные азотсодержащие соединения извлекают путем их комплексообразования с галогенами металлов (хлоридом железа, тетрахлоридом титана). При этом обычно из нефтепродукта предварительно выделяют азотсодержащие основания. Содержание азота в них обычно обозначают как $N_{осн}$. Комплексообразование с тетрахлоридом титана в присутствии диэтиламина (смешанное комплексообразование) позволяет повысить степень извлечения нейтральных азотсодержащих соединений.

Общее содержание азота ($N_{общ}$) в нефтях и нефтепродуктах можно определять методами Кьельдаля, Дюма и Тер Мюлена. Метод Кьельдаля основан на обработке пробы нефти (нефтепродукта) серной кислотой, метод Дюма – на сжигании исходной пробы в присутствии оксида меди в потоке диоксида углерода, метод Тер Мюлена – на термическом разложении пробы нефти (нефтепродукта) в атмосфере водорода. Различные модификации этих методов связаны с использованием более эффективных катализаторов.

Содержание азота необходимо знать и определить в нефти и во фракциях, являющихся исходным сырьем для каталитического крекинга, риформинга, а также в остатках для вторичных процессов. Унифицированная общесоюзная программа исследования нефтей рекомендует содержание азота определять модифицированным методом Кьельдаля.

5.5.1. Определение азота методом Кьельдаля

Сущность модифицированного метода Кьельдаля заключается в разложении нефти (нефтепродукта) концентрированной серной кислотой плотностью 1,84 с использованием в качестве катализатора селена в присутствии сульфата меди, сульфата калия и глюкозы и последующем окислении продуктов разложения 0,1 *М* раствором перманганата калия. При этом азотсодержащие соединения превращаются в сульфат аммония, затем под действием на него щелочи выделяется аммиак. Аммиак количественно перегоняют с водяным паром в титрованный раствор биодата калия:

$$\text{Нефть (нефтепродукт)} \xrightarrow[H_2SO_4]{\text{катализатор}} (NH_4)_2SO_4;$$

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow 2NH_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O;$$

$$NH_3 + KIO_3 \cdot HIO_3 \rightarrow KIO_3 + NH_4IO_3.$$

Приборы, реактивы, материалы

Плитка электрическая с гнездами, обеспечивающая температуру нагрева до 500 ^0C

Колбы Кьельдаля из стекла пирекс вместимостью 100 *мл*

Насос водоструйный

Колба-парообразователь вместимостью 2000–3000 *мл*

Холодильник Либиха

Конденсатор из стекла пирекс длиной 300 мм, диаметром 50–60 *мм*

Колба для отгонки аммиака из стекла пирекс вместимостью 150 *мл*

Серная кислота плотностью 1,84 *г/см*^{3}

Гидроксид натрия, растворы 30 %-й и 0,01 н.

Глюкоза

Сульфат меди

Сульфат калия

Селен металлический

Перманганат калия, 0,1 М раствор

Биодат калия

Индикатор Таширо

5.5.2. Проведение анализа

Навеску нефти (нефтепродукта), взятую с точностью до 0,0002 *г*, помещают в кварцевую лодочку. Количество анализируемой нефти (нефтепродукта) зависит от предполагаемого содержания в ней азота:

Массовая доля азота, *%:*	До 0,5	0,5–1,0	1,0–2,0	> 2,0
Масса навески нефти (нефтепродукта), *мг:*	100–150	50–100	30–50	< 30

Кварцевую лодочку с массой анализируемой нефти (нефтепродукта) помещают в колбу Кьельдаля и добавляют в нее следующие реагенты:

H2SO4	3 *мл*
Глюкоза	200 *мг*
Сульфат меди	40 *мг*
Сульфат калия	200 *мг*
Селен металлический	40 *мг*

Колбы Кьельдаля 2 с навеской нефти (нефтепродукта) и смесью реагентов ставят на закрытую электроплитку 1 с гнездами (рис. 5.3) и нагревают до полного разложения, на что указывает обесцвечивание смеси в колбах. Разложение проводится при температуре 400–420 ^0C. Выделяющийся при разложении газ (ядовитый селеноводород) отводится из колб Кьельдаля через газоотводную трубку 3, соединенную с водоструйным насосом 4. По окончании процесса разложения колбы охлаждают и приливают в два приема по 2 *мл* 0,1 *М* раствора перманганата калия. После добавления каждой порции окислителя реакционную смесь нагревают до появления светло-зеленой окраски. Каждый раз колбы ставят на охлажденную плитку.

Для отгонки аммиака содержимое колбы Кьельдаля количественно переносят в отгонную колбу 4 (рис. 5.4) и добавляют 10–15 *мл* 30 *%*-го раствора гидроксида натрия.

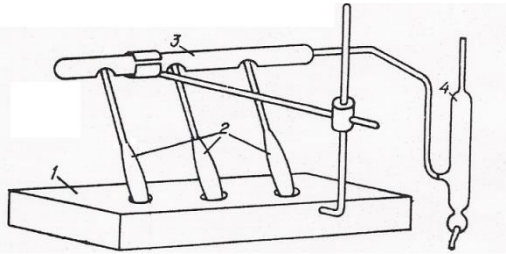


Рис. 5.3. Прибор для разложения навески нефти (нефтепродукта) при определении азота по методу Кьельдаля:
1 – электроплитка с гнездами; 2 – колба Кьельдаля; 3 – газоотводная трубка; 4 – водоструйный насос

Образующийся аммиак отгоняют с водяным паром в течение 7–10 *мин* в приемную колбу 2, содержащую 9 *мл* бииодата калия. Полученный в приемной колбе 2 раствор кипятят в течение 1 *мин* для удаления CO2 и в горячем состоянии титруют 0,01 н. раствором гидроксида натрия в присутствии смешанного индикатора Таширо до изменения окраски от фиолетовой до зеленой. Индикатор Таширо готовят следующим образом. Берут 100 *мг* метилового красного и 50 *мг* метиленового голубого; каждую из навесок растворяют в 50 *мл* этилового спирта; затем оба раствора сливают вместе.

Перед отгонкой аммиака всю систему пропаривают паром в течение 5–10 *минут*.

Массовую долю азота N, *%*, рассчитывают по формуле

$$N = (a - b) \cdot K \cdot 0{,}14 \cdot 100/C,$$

где a – количество 0,01 н. раствора гидроксида натрия, израсходованное на титрование в холостом опыте, *мл*; b – количество 0,01 н. раствора гидроксида натрия, израсходованное на титрование в опыте с анализируемой нефтью (нефтепродуктом), *мл*; K – поправка к титру 0,01 н. раствора гидроксида натрия, 0,14 – фактор пересчета, равный количеству азота, мг, соответствующему 1 мл раствора гидроксида натрия; C – масса навески анализируемой нефти (нефтепродукта), *мг*.

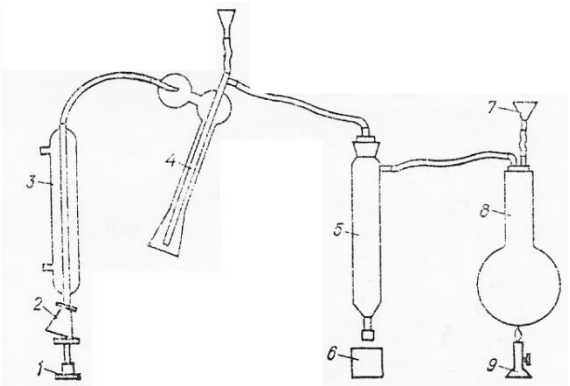


Рис. 5.4. Прибор для отгонки аммиака при определении азота по методу Кьельдаля:
1 – штатив; 2 – колба-приемник, 3 – холодильник; 4 – отгонная колба; 5 – конденсатор; 6 – стакан, 7 – воронка; 8 – парообразователь; 9 – газовая горелка

Содержание азота в анализируемой нефти (нефтепродукте) вычисляют как среднее арифметическое двух параллельных определений. Расхождение не должно превышать ±5 % от среднего арифметического полученных результатов.

ГЛАВА 6. МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ, КИСЛОТНОГО ЧИСЛА И СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

6.1. Содержание металлов в нефтях

В нефтях обнаружено более 60 микроэлементов, их концентрация обычно достигает следующих значений, %:

V, Na	10^{-1}
Fe, Ca, Al, Ni, Cl	10^{-2}
R, Mg, Si, Cr, Mo, Hg, Co, Zn, P, Br	10^{-3}
Ba, Sr, Mn, Cu, Rb, Ga, Se, As, Ag, I	10^{-4}
Gr, Sb, In, U	10^{-5}
Pb, Sc, La, Eu	10^{-6}
Be, Ti, Sn, Au	10^{-7}

Микроэлементы унаследованы нефтью от исходного нефтематеринского биоорганического материала или привнесены в нефть при ее контакте с вмещающими породами и пластовыми водами.

Из всего многообразия металлов, содержащихся в нефтях, наибольшая информация имеется о ванадии и никеле [15–18]. Это связано с тем, что они в сравнительно больших концентрациях постоянно обнаруживаются в нефтях. Впервые ванадий и никель в нефти обнаружил Трайбс в 1934 г. при исследовании порфириновых комплексов.

Ванадий и никель практически полностью сконцентрированы в смолисто-асфальтеновой части нефти, т. е. во фракциях, выкипающих при температуре выше 350 ^{0}C. Наблюдается симбатная зависимость между содержанием в нефтях ванадия и серы, никеля и азота. Методом ЭПР установлено, что практически весь ванадий в нефти и ее фракциях четырехвалентен.

В последнее время нефти и природные битумы рассматривают как возможную сырьевую базу для производства ванадия.

Содержание ванадия в природном битуме Мордово-Кармальского месторождения: в пробах, добытых естественным притоком 0,023–0,050 *%* (230–500 *г/*т), закачкой пара 0,020–0,043 % (200–430 *г/т*), внутрипластовым горением 0,007–0,048 *%* (70–480 *г/*т). Следует отметить, что при методе внутрипластового горения происходит частичная потеря ванадия, содержащегося в исходном природном битуме. При методе внутрипластового горения температура в зоне горения достигает 675–750 ^0C, а в некоторых случаях 1000 ^0C.

Одним из эффективных методов деметаллизации нефтей является процесс Добен. Суть этого процесса заключается в деасфальтизации нефтяного сырья бензином с получением асфальтенового концентрата. Качественный и количественный состав асфальтенового концентрата, выделенного из высокосернистой арланской нефти, следующий, *%*:

Ванадий	0,22	Марганец	0,010
Никель	0,115	Барий	0,007
Железо	0,110	Титан	0,0045
Кальций	0,054	Алюминий	0,004
Магний	0,019	Хром	0,0027
Натрий + цинк	0,018	Медь	0,0021

Металлы, накапливаясь на катализаторах вторичных процессов нефтепереработки, существенно снижают их активность. Динамика накопления металлов на AI-Co-Mo-катализаторе гидрообессеривания показана ниже:

Время работы катализатора, *ч:*	0	1200	5 160	9 300
Массовая доля в катализаторе, %:				
V	–	8,5	16,0	21,7
Ni	0,17	14,10	33,90	39,50
Mn	$9{,}7 \cdot 10^{-4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	$7{,}2 \cdot 10^{-3}$	$9{,}8 \cdot 10^{-3}$
Na	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,15	0,25
S	–	32,8	–	–

Масса катализатора за счет отложения ванадия, никеля и серы возрастает в 1,5–2 раза. Таким образом, отработанные

катализаторы нефтепереработки также являются хорошим сырьем для ванадия и никеля.

Компания «Канадиан петрофина) с 1965 г. извлекает ванадий из нефтяных остатков тяжелых венесуэльских нефтей. Процесс извлечения ванадия включает следующие технологические стадии: обессоливание нефти, атмосферную перегонку нефти, коксование остатка, озоление кокса, извлечение ванадия из золы серной кислотой, окисление ванадия до пятивалентного состояния перхлоратом натрия и осаждение аммиаком. Затем гидратированный оксид ванадия плавят и отливают в гранулы.

В нефтяных топливах для газотрубинных установок содержание ванадия не должно превышать 0,0002–0,0004 %. В котельных топливах содержание ванадия не регламентируется, но оно не должно превышать 0,02 %. Ограничения содержания ванадия в топливах связаны с ванадиевой коррозией, возникающей на стенах камер сгорания газовых трубин и топочных устройств. Причиной ванадиевой коррозии является образование в условиях сгорания топлива оксида ванадия (V_2O_5), восстановление V(V) до V (IV) и, возможно, V(III) с последующим окислением до V(V):

$$Fe + V_2O_5 \rightarrow FeO + V_2O_4; \qquad 2V_2O_4 + O_2 \rightarrow 2V_2O_5.$$

Металлы в нефтях и нефтепродуктах можно определять химическими, физико-химическими и физическими методами. К химическим методам относится фотометрический (колориметрический) анализ. Колориметрический анализ имеет много разновидностей и применяется в основном для определения ванадия.

Из электрохимических методов анализа ванадия и никеля заслуживает внимания полярография. Полярография позволяет также исследовать порфиновые комплексы нефтей.

При использовании полярографии необходимой стадией является предварительное концентрирование анализируемых металлов. Результаты анализа существенно зависят от способа концентрирования (простое озоление, мокрое озоление, экстракция). При этом простое озоление проведено согласно ГОСТ 1461–75, мокрое – в присутствии серной кислоты и угольного порошка. При экстракции ванадия растворенную в

бензоле пробу нефти обрабатывали смесью (1:1) растворов роданида калия (2 *моль/л*) и серной кислоты (1,25 *моль/л*). Для экстракции никеля использовали раствор серной кислоты (0,45 *моль/л*) с последующей обработкой экстрактной фазы раствором диметилглиоксима в этаноле (0,01 *моль/л*). Оптимальное число ступеней экстракции в перекрестном токе равно 4.

Таким образом, простое озоление исходных проб природных битумов (и соответственно нефтей) приводит к существенным потерям анализируемых ванадия и никеля из-за образования летучих металлорганических косплексов.

Современными методами определения металлов в нефтях и нефтепродуктах являются атомно-спектрометрические методы анализа. В зависимости от способа атомизации и возбуждения образующихся атомов исследуемых проб и условий регистрации полезного сигнала атомно-спектрометрические методы анализа можно разделить на три основных группы: атомно-эмиссионная (АЭС); атомно-абсорбционная (ААС) и атомно-флуоресцентная (АФС) спектрометрия.

Из них ААС и АФС – наиболее известные методы количественного анализа металлов в нефтях и нефтепродуктах. Эти методы позволяют определять металлы в широком диапазоне их концентраций, прямо анализировать жидкие пробы. Они характеризуются высокой чувствительностью и селективностью, доступностью и относительно недорогой аппаратурой.

Единая унифицированная программа исследования нефтей СНГ рекомендует определять содержание ванадия, никеля и других металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии.

6.2. Определение металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии

Приборы, реактивы, лабораторная посуда

Атомно-абсорбционный спектрофотометр высокого класса, укомплектованный для пламенного варианта атомизации проб.

Эталлонные растворы металлов
Топливо ТС–1
Колба вместимостью 100 *мл*

Приготовление эталонов. Готовят концентрированный раствор органических соединений металлов (из расчета по 100 *млн*$^{-1}$ каждого металла). С этой целью в колбе вместимостью 250 *мл* берут рассчитанную навеску эталонного соединения металлов, добавляют 40–50 *мл* топлива ТС–1, тщательно перемешивают, после растворения эталона объем раствора доводят до заданного значения. Концентрированный раствор можно хранить до двух месяцев. Рабочие эталоны готовят непосредственно перед анализом путем последовательного разбавления концентрата топливом ТС–1. Готовят эталоны с содержанием металлов 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 *млн*$^{-1}$.

Приготовление анализируемых проб. Отбирают среднюю пробу нефти (нефтепродукта). В колбе вместимостью 100 *мл* берут рассчитанную навеску пробы и разбавляют ее в 5, 10 или 20 раз (по объему) топливом ТС–1. При этом необходимо учитывать плотность топлива. Если проба нефти (нефтепродукта) имеет плохую текучесть, то ее подогревают.

Проведение анализа. Приготовленные эталонные растворы и растворы пробы анализируют на спектрофотометре при сжгании в пламени смеси воздух – ацетилен или оксид азота (II) – ацетилен в условиях.

Аналитическую линию ванадия устанавливают на выходной щели спектрофотометра. Устанавливают стрелку индикатора канала *А* в зеленую зону. Зажигают пламя горелки. Вводят в пламя топливо ТС–1 и по нему регулируют подачу ацетилена, так чтобы пламя было без следов копоти. При этом во избежание проскока пламени нельзя оставлять пламя настроенным на растворитель без подачи этого растворителя или образца.

Перед началом измерения в течение 5 *мин* сжигают нулевой эталон (топливо ТС–1) с целью промывки и прогрева горелки и юстировки прибора.

Вводят в пламя эталон с концентрацией ванадия 0,5 *млн*$^{-1}$ (с целью проверки правильности настройки прибора).

Чувствительность прибора достаточная, если величина сигнала не ниже 20 *единиц*.

Таблица 6.1

Оптимальные параметры измерения абсорбции

Контролируемые параметры	Ванадий	Никель	Железо	Медь
Длина волны аналитической линии, *нм*	318,4	341,3	248,3	324,7
Ток лампы с полным катодом, *мА*	11	8	8	5
Ширина щели, *мкм*	160	40	80	80
Напряжение на ФЭУ, *В*	620	700	700	700
Шкала усилителя сигнала	1	2,5	2,5	2,5
Горючее	Ацетилен	Ацетилен	Ацетилен	Ацетилен
Окислитель	Оксид азота (II)	Воздух	Воздух	Воздух
Расстояние горелки от оптической оси прибора, *мм*	7	11	8	11
Давление ацетилена, psig*	6	5	5	5
Давление окислителя, psig*	0,5	6	6	6
Расход пробы, *мл/мин*	6	6	6	6
Время интегрирования, *с*	10	10	10	10

* psig = 0,007 *МПа*

Вводят в пламя серию эталонов и снимают показания счетчика при сжигании топлива ТС–1. Затем также анализируют серию проб. Повторные анализы эталонов и проб проводят аналогично.

По среднему значению строят калибровочный график в логарифмических координатах плотность поглощения (D) – концентрация ванадия (c). По графику находят содержание ванадия в пробах в соответствии с их величинами поглощения.

Если содержание ванадия меньше 1 *млн*$^{-1}$, то действуют следующим образом. Переводят прибор на работу с интегратором. Снимают с горелки нагар. Вводят в пламя нулевой эталон и определяют величину сигнала с помощью интегратора. При этом первое измерение осуществляют через 20 *с* после начала сжигания эталона. Всего деляют три

измерения. Аналогичным образом анализируют пробу. Затем выбирают два ближайших эталона так, чтобы один содержал ванадия меньше, чем испытуемая проба, а другой – больше. Все анализы выполняют при одной настройки счетчика. При этом сжигание проводят в такой последовательности: снимают с горелки нагар – первый эталон, проба, второй эталон; снимают с горелки нагар – второй эталон, проба, первый эталон.

Анализ эталонов и проб на никель, железо и медь проводят так же, как и для ванадия. При этом для железа чувствительность прибора по величине сигнала должна быть не ниже 50 *ед*., а для меди – 80 *ед*. Чувствительность и точность атомно-абсорбционного метода анализа:

	V	Ni	Fe	Cu
Предел обнаружения, *млн*$^{-1}$:	0,1	0,1	0,1	0,1
Среднеквадратичное отклонеие, *%*, при концентрациях:				
1,0 *млн*$^{-1}$ и выше	20	15	15	15
0,5–1,0 *млн*$^{-1}$	50	20	20	20
0,2–0,5 *млн*$^{-1}$	100	50	50	50

6.3. Кислотное число

Кислотность нефти обусловлена содержанием в ней алифатических и циклических карбоновых кислот, фенолов и других кислородных соединений кислотного характера. Все кислые вещества, выделяемые из нефти растворами щелочей, объединяют термином «нефтяные кислоты».

Содержание кислорода в элементном составе нефти находится в прямой зависимости от содержания нефтяных кислот. Надежный метод анализа на кислород пока не разработан. Поэтому содержание кислорода в нефти и нефтепродукте (в %) вычисляют по разности: 100 – суммарное содержание (*%*) остальных элементов.

Вероятное происхождение нефтяных кислот – биохимическое окисление нефтей. Представление об искусственном происхождении нефтяных кислот оказалоь несостоятельным. Однако кислородсодержащие соединения могут образовываться в некоторых процессах добычи и переработки нефти (например,

в результате окисления кислородом воздуха нефти при ее добыче методом внутрипластового горения и остатков нефти при производстве битумов).

Содержание нефтяных кислот в нефтях – от следов до 1 % (по массе) и более. В наибольших количествах нефтяные кислоты содержатся в нефтяных нафтенового типа, в наименьших – в высокопарафиновых. Из нефтей СНГ самое высокое содержание нефтяных кислот (3,0 %) выявлено в нафталанской нефти Азербайджана.

В нефтях Западной Сибири обнаружены олеиновая и дегидроабиетиновая кислоты. Дегидроабиетиновая кислота является продуктом окисления абиетиновой кислоты (основного компонента кислот, смолы хвойных растений). В концентратах нефтяных кислот, выделенных из нефтей Западной Сибири, содержатся также изопреноидные и двухосновная (себациновая) кислоты.

Нафтеновые кислоты различных нефтей представляют собой монокарбоновые кислоты ряда циклопентана и циклогексана. Преобладают кислоты ряда циклопентана. Наряду с моноциклическими нафтеновыми кислотами, в нефтях содержатся би- и полициклические кислоты. Карбоксильная группа почти во всех идентифицированных нафтеновых кислотах отделена от циклической части молекулы одной или несколькими метиленовыми группами.

В нефтях обнаружено более 20 алифатических карбоновых кислот: муравьиная, уксусная, пропионавая, масляная, капроновая, энантовая, пальмитиновая, стеариновая, миристиновая, арахиновая и др. Муравьиновая и уксусная кислоты были впервые обнаружены в нефтях Кавказа выдающимся русским химиком В. В. Марковниковым еще в 1833 г. В самотлорской нефти карбоновые кислоты представлены в основном алифатическими кислотами с числом углеродных атомов от 8 до 19. При этом преобладают кислоты с четным числом атомов углерода, а пальмитиновая кислота ($C_{16}H_{32}O_2$) содержится в аномально большом количестве.

В нефтях идентифицированы следующие соединения фенола: фенол, алкилфенолы (крезолы, ксиленолы и др.), циколоалкилфенолы, дициклоалкилфенолы, нафтолы.

Трудность выделения и исследования фенолов связана с их незначительным содержанием в нефтях (менее 0,1 %) и легкой осмоляемостью. В самотлорской нефти содержание алкилфенолов ($C_8H_{10}O$ – $C_{14}H_{22}O$) составляет 0,0083 %, циклоалкилфенолов 0,0010 %, дициклоалкилфенолов 0,0003 %, нафтолов 0,0014 %.

Обычно с повышением температуры выкипания нефтяной фракции содержание кислот в ней увеличивается. Максимальное количество кислот содержится в средних фракциях. Снижение содержания кислот в тяжелых фракциях связывают с их термическим разложением при перегонке нефти.

Нефтяные кислоты, обладающие значительной поверхностной активностью, влияют на такие процессы нефтедобычи и нефтепереработки, как нефтевытеснение, эмульгирование, отложение парафинов и солей, коррозия оборудования. Большой коррозионной активностью обладают низкомолекулярные алифатические кислоты. Из-за коррозионной активности нефтяных кислот их содержание в моторных топливах и смазочных маслах ограничивают. Кислотность автомобильных бензинов должна быть не более 3, авиационных 1, реактивных топлив 0,7, дизельных топлив 5 *мг* КОН на 100 *мл*.

Нефтяные кислоты по консистенции в основном жидкие. Например, кислоты, выделенные из нефтей Западной Сибири, представляют собой светло-коричневую вязкую жидкость. Они могуть быть также кристаллическими (высокомолекулярные алифатические кислоты – миристиновая, пальмитиновая, стеариновая, архиновая) или полутвердыми пекообразными веществами. Низкомолекулярные нафтеновые кислоты в чистом виде – бесцветные маловязкие жидкости с резким неприятным запахом.

Нефтяные кислоты имеют следующие физико-химические свойства: плотность около 1000 *кг/м*^{3}; плохо растворимы в воде; хорошо растворимы в углеводородах, спиртах, хлороформе, диэтиловом эфире; температура застывания низкая и достигает –80 ^0C; вязкость повышается с увеличением молекулярной массы; кислотное число уменьшается по мере увеличения молекулярной массы и колеблется в пределах 340–25 *мг* КОН/*г*; поверхностное натяжение на границе с водой и воздухом

уменьшается с возрастанием молекулярной массы. Нефтяные кислоты педставляют собой насыщенные соединения, йодное число их невелико. Кислоты, выделенные из фракции 240–350 ^{0}С азербайджанской нефти месторождения им. «28 апреля», имеют следующие свойства:

Плотность при 20 ^0C:	962,0 *кг/м*^{3}
n_D^{20}:	1,4680
Кислотное число:	228,4 *мг* КОН/*г*
Молекулярная масса:	245,6
Вязкость при 50 ^0C:	8,43 *мм*^{2}/*с*

Нефтяные кислоты, выделенные из тяжелых нафтено-ароматических нефтей, имеют большие плотность, показатель преломления, молекулярную массу по сравнению с кислотами, выделенными из парафинистых и парафиннафтеновых нефтей.

Соли нафтеновых кислот широко применяют в народном хозяйстве: в производстве моющих средств – соли щелочных металлов; в производстве смазочных масел – нафтенаты алюминия, кальция, свинца, бария, цинка, натрия, олова, кобальта, никеля; в лакокрасочной промышленности – нафтенаты свинца, кобальта, маргенца, алюминия, кальция, магния, железа; в качестве фунгицидов и инсектицидов – нафтенаты меди, цинка, ртути; в качестве катализатора процесса окисления парафина – нафтенат маргенца; в качестве компонента зажигательных веществ (напалм) – нафтенат алюминия. Хорошее клеящее – нафтенат хрома. Основным потребителем нафтеновых кислот и их солей является производство лаков.

В промышленных условиях нефтяные кислоты извлекают из светлых нефтепродуктов водными растворами гидроксида натрия при 35–70 ^0C, а из масляных дистиллятов – при 130–160 ^0C и под давлением.

В лабораторной практике нефтяные кислоты из нефти (нефтепродуктов) выделяют различными модификациями спирто-щелочной обработки. Метод «горячего» омыления заключается в следующем. Разбавленную бензолом нефть смешивают с 1 н. спиртовым раствором гидроксида калия и кипятят в течение 40 *минут*. Полученную смесь разбавляют

водой, после отстоя отделяют водный слой, который упаривают и подкисляют 10 %-м раствором серной кислоты при 0 ^0C до pH 5–6. Затем нефтяные кислоты экстрагируют диэтиловым эфиром (хлороформом). При «холодном» методе нефть перемешивают при 20 ^0C в течение 30 *мин* с 1 н. раствором гидроксида калия в 70 %-м этаноле. Спирто-щелочной экстракт отделяют от нефти и упаривают в вакууме при 40 ^0C. Экстракцию нефтяных кислот после подкисления проводят диэтиловым эфиром.

Спиртовый раствор гидоксида калия используют также для определения кислотности и кислотного числа.

6.4. Стандартный метод определения кислотного числа нефти

Приборы, лабораторная посуда, реактивы

Колба коническая вместимостью 250 *мл*

Холодильник (обратный)

Электроплитка

Бюретка

Индикатор – щелочной голубой 6Б или нитрозиновый желтый

Гидроксид калия, 0,05 спиртовый раствор

В коническую колбу помещают пробу испытуемой нефти в количестве не более 20±2 г. Добавляют при взбалтывании не менее 40 мл индикатора – щелочного голубого 6Б – до полного растворения пробы. В случае плохого растворения пробы содержимое колбы кипятят с обратным холодильником в течение 5 мин при постоянном перемешивании. Затем содержимое колбы титруют при легком взбалтывании спиртовым раствором гидроксида калия до изменения голубой окраски на красную. Параллельно проводят контрольный опыт без испытуемой пробы, применяя то же количество раствора щелочного голубого 6Б.

Индикатор – раствор щелочного голубого 6Б – готовят следующим образом: 0,8 *г* щелочного голубого 6Б растворяют в 1 л 96 %-го этилового спирта, затем добавляют 1,5 *л* бензола до полного растворения индикатора. После добавления бензола

смесь выдерживают в течение 12 *ч*, затем прозрачный раствор отфильтровывают.

Кислотное число испытуемой пробы нефти КЧ, *мг* КОН/*г*, вычислят по формуле

$$КЧ = (V1 - V2)\ T/m,$$

где V1 – объем 0,05 *М* спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование, *мл*; V2 – объем 0,05 *М* спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на контрольный анализ, *мл*; Т – титр 0,05 *М* спиртового раствора гидроксида калия, *мг/мл*; m – масса навески нефти, *г*.

Кислотное число нефти можно определить также при использовании в качестве индикатора нитрозинового желтого. В этом случае анализ проводят следующим образом. В коническую колбу вместимостью 250 *мл* наливают 50 *мл* 85 *%*-го этилового спирта и кипятят с обратным холодильником (водяным или воздушным) в течение 5 *минут*. В прокипяченный спирт добавляют 8–10 капель (0,25 *мл*) индикатора нитрозинового желтого и нейтрализует в горячем состоянии при непрерывном перемешивании 0,05 н. спиртовым раствором гидроксида калия до первого изменения желтой окраски в зеленую.

В колбу с нейтрализованным горячим спиртом приливают испытуемую пробу нефти и кипятят в течение 5 *мин* с обратным холодильником при постоянном перемешивании. Если содержимое колбы после кипячения сохраняет зеленую окраску, анализ прекращают и считают, что кислотность испытуемой пробы отсутствует. В случае изменения окраски смесь в горячем состоянии титруют спиртовым раствором гидроксида калия при непрерывном интенсивном перемешивании до изменения желтой окраски спиртового слоя или смеси в зеленую. Окраска должна быть устойчивой без перемешивания в течение 30 *с*. Титрование проводят в горячем состоянии быстро, во избежание влияния диоксида углерода, содержащегося в воздухе.

Кислотное число КЧ, мг КОН/г, вычисляют по формуле

$$КЧ = V3T/m,$$

где V3 – объем 0,05 *М* спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование, *мл*; Т – титр 0,05 *М* спиртового раствора гидроксида калия, *мг/мл*; m – масса навески нефти, *г*.

Результаты анализа округляют до второго десятичного знака. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. При этом расхождение между параллельными определениями не должно превышать следующих значений:

Кислотное число, мг КОН/г	До 0,5	0,5–1,0	>1,0
Сходимость, %	0,06	0,10	0,20

6.5. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ

Основные составные части нефти – масла, смолы и асфальтены. Смолисто-асфальтеновые вещества – это сложная смесь высокомолекулярных соединений темного цвета, присутствующих в нефтях и нефтепродуктах в растворенном состоянии или в виде коллоидных систем. Их содержание в нефтях колеблется в очень широких пределах – от нескольких десятых долей процента до десятков процентов. Все сернистые и высокосернистые нефти одновременно являются высокосмолистыми с высоким содержанием асфальтенов.

К смолисто-асфальтеновым веществам относят смолы, асфальтены, карбены, карбоиды, асфальтогеновые кислоты и их ангидриды. Из них в нефти и ее фракциях в наибольших количествах содержатся смолы и асфальтены. При этом обычно смол содержится больше, чем асфальтенов. В некоторых нефтях асфальтены вообще отсутствуют. Так, в сураханской нефти Азербайджана, содержащей 4,0 % смол, асфальтены отсутствуют, в самотлорской нефти Западной Сибири содержание смол и асфальтенов составляет соответственно 10,0 и 1,36 %, в кохановской нефти Украины – 27,1 и 17,3 %, в природном битуме, добытом естественным притоком из битуминозной породы Горского месторождения Татарии, – 17,7 и 18,8 %.

Смолы и асфальтены определяют ингибирующую активность нефтей, так как они являются природными антиокислителями, проявляющими свойства ингибиторов цепных радикальных процессов. С этим связывают тот факт, что чем древнее нефть (чем больше ее геологический возраст), тем она меньше содержит смолисто-асфальтеновых веществ. Наиболее богаты смолисто-асфальтеновыми веществами молодые нефти с высоким содержанием ароматических углеводородов.

В зависимости от содержания смолисто-асфальтеновых веществ различают обычные нефти, высоковязкие нефти и природные битумы. В обычных нефтях содержание смолисто-асфальтеновых веществ достигает 25 *%*, в высоковязких – 25–35 *%*. Обычные нефти по содержанию смолисто-асфальтеновых веществ можно разделить на три группы: малосмолистые – до 5 %, смолистые – от 5 до 15 *%*, высокосмолистые – выше 15 %. Выделяют следующие классы природных битумов: мальты – содержание смолисто-асфальтеновых веществ 35–60 *%*, асфальты 60–75 *%*, асфальтиты – выше 75 *%*, кериты – выше 90 *%*.

В сырых нефтях карбены и карбоиды практически отсутствуют. Однако известно, что содержание карбенов в некоторых итальянских нефтях достигает 1,0 *%*. Карбены образуются при окислении асфальтенов. Карбены растворяются в пиридине и сероуглероде, а карбоиды практически ни в чем не растворимы. Карбены и карбоиды внешне напоминают асфальтены, но отличаются от них более темной окраской и большим содержанием кислорода.

Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды – это смолоподобные вещества, растворимые в щелочи, спирте, бензоле и хлороформе. Плотность их > 1000 *кг/м*^{3}. Радикалы асфальтогеновых кислот принадлежат к насыщенному, нафтено-ароматическому и ароматическому типу и мало отличаются по структуре от радикалов нефтяных кислот, выделенных из высококипящих фракций нефти. В молекуле асфальтогеновой кислоты есть сера, гидроксильная группа. Асфальтогеновые кислоты по физико-химическим свойствам отличаются от нафтеновых, которые являются представителями низкомолекулярных нефтяных кислот. При термическом

воздействии до 120 ^0C асфальтогеновые кислоты переходят в ангидриды и далее в вещества, не реагирующие со щелочами. Содержание асфальтогеновых кислот и их ангидридов в нефтях невелико. В больших количествах они встречаются в природных битумах (асфальтах), где содержание кислот доходит до 7, а ангидридов до 4 %. Природный битум (мальта) Ашальчинского месторождения Татарии, окисленный при 160 ^0C кислородом воздуха, содержит 22,8 % асфальтогеновых кислот, 24,5 % карбенов и карбоидов, 20,0 % асфальтенов, 20,2 % смол (по массе).

При деасфальтизации нефтепродукта вместе с асфальтенами осаждаются и асфалтогеновые кислоты, которые при необходимости можно выделить обработкой 96 %-м этиловым спиртом при нагревании.

Смолисто-асфальтеновые вещества при фракционировании нефти концентрируются в основном в тяжелых остаточных фракциях.

Для ориентировочной количественной оценки содержания в нефтях смолисто-асфальтеновых веществ ($C_{\text{са}}$) в зависимости от коксуемости K и плотности (ρ_4^{20}) получены уравнения:

$$C_{\text{са}} = -165 + 210\,\rho_4^{20}; \quad C_{\text{са}} = 1{,}36 + 3{,}1\,K,$$

где $K = -43{,}44 + 54{,}9\,\rho_4^{20}$.

Содержание смолисто-асфальтеновых веществ вызывает ряд сложностей при разработке, добыче, подготовке, транспорте и переработке нефти. При разработке нефтяных месторождений они закупоривают призабойную зону продуктивного пласта. При добыче смолисто-асфальтеновые отложения вместе с парафином забивают скважину. При подготовке смолисто-асфальтеновые компоненты, являясь гидрофобными поверхносто-активными веществами, определяют стойкость эмульсии типа «вода в нефти». Транспорт нефти с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ связан с повышенными энергозатратами. При переработке из-за них происходит закоксовывание трубчатых печей, катализаторов. Однако смолисто-асфальтеновые вещества – необходимые компоненты сырья таких процессов нефтепереработки, как получение кокса и битума. Некоторые процессы нефтепереработки

можно интенсифицировать, целенаправленно воздействуя на надмолекулярные структуры, основными компонентами которых являются смолисто-асфальтеновые вещества.

6.6. Смолы

Хорошо растворяются в легком бензине, нефтяных маслах, а также бензоле, эфире и хлороформе. Смолы, выделенные из дистиллятов нефти, имеют жидкую и полужидкую консистенцию; выделенные же из гудронов представляют собой почти твердые, но обладающие значительной пластичностью вещества (с молекулярной массой от 450 до 1500). Относительная плотность смол – от 0,99 до 1,08. Содержание гетероатомов (O, S, N) колеблется от 3 до 12 *%*.

В нефтях Западной Сибири массовое содержание смол составляет 1,3–17,1*%*. Смолы этих нефтей имеют молекулярную массу от 466 до 1012. Элементный состав, *%*: C 79,70–86,13; H 7,69–10,68; N 0,58–3,18; S 0,69–4,27; O 1,30–7,59. При этом 27–46 *%* углерода сосредоточено в ароматических структурах молекул смол. Большинство алифатических цепей молекул смол имеет линейный или слаборазветвленный характер.

В моторных топливах содержатся соединения, способные к смолообразованию. Для этих топлив определяют так называемые фактические смолы, т. е. смолистые вещества, образующиеся за период анализа (испарение навески исходного топлива в струе воздуха или водяного пара). Содержание фактических смол при хранении моторного топлива может увеличиваться. Поэтому для бензинов содержание фактических смол на месте производства и на месте потребления нормируют. Так, бензин марки А–76 на месте производства может содержать фактических смол не более 5 *мг* на 100 *мл*, а на месте потребления – не более 10 *мг* на 100 *мл*. Для дизельных топлив установленная норма составляет 30–60 *мг* на 100 *мл*, для авиационных бензинов 2–4 *мг* на 100 *мл*.

6.7. Асфальтены

По современным представлениям – это остатки непревратившегося в нефть керогена. Кероген (нефтематеринская порода) – продукт превращения органических молекул в осадочных породах.

Вследствие процессов термолиза, термокатализа и биоградации первоначальный состав нефтей изменяется. На формирование химического состава нефтей наибольшее влияние оказывает процесс биодеградации (окислительное воздействие на нефть микроорганизмов). Асфальтены – это та составная часть нефти, которая мало подвержена процессу биодеградации. Подвергая асфальтены мягкому пиролизу (300 ^0C) и анализируя выделяющиеся углеводороды, можно восстановить первоначальный химический состав исходной нефти.

Асфальтены – весьма сложные высокомолекулярные, высококонденсированные гетероорганические соединения нефти; они представляют собой блестящие хрупкие неплавкие твердые аморфные порошкообразные вещества черно-коричневого цвета. Относительная плотность их выше 1. Средние молекулярные массы асфальтенов могут достигать 5 000–6 000. Более высокие значения молекулярных масс являются следствием ассоциации молекул асфальтенов.

Асфальтены существенно влияют на вязкость нефтей. Нефти с содержанием асфальтенов более 4–5 % могут проявлять свойства неньютоновских жидкостей. Например, неньютоновское течение калифорнийской нефти, содержащей 21 % асфальтенов, наиболее ярко проявляется при 25 ^0C. Повышение температуры приводит к разрушению асфальтеновых мицелл (надмолекулярных структур) и тем самым к проявлению нефтями ньютоновского течения.

Элементный состав асфальтенов различных нефтей изменяется в пределах, %:

C	80,0–88,5
H	7,3–9,4
O	0,2–9,0
S	0–9,0
N	0–3,0

Например, асфальтены нефтей морских месторождений Азербайджана, выделенные петролейным эфиром, имеют следующий массовый состав, *%*: C 81,8–83,4; H 8,8–9,08; O 5,17–7,9; S 0,4–0,92; N 0,68–1,71. Средняя молекулярная масса этих асфальтенов, определенная методом криоскопии, равна 840–980.

При температурах 200–300 ^0C асфальтены переходят в вязкое пластическое состояние, а при 290–300 ^0C начинают разлагаться (вспучиваться) с выделением жидких углеводородов (~20 *%*), газа и нерастворимого в обычных растворителях твердого коксового остатка (~70 *%*).

Асфальтены не растворяются в таких растворителях, как петролейный эфир, пентан, изопентан, гексан, гептан, этиловый спирт, этиловый эфир. Петролейный эфир и н-гептан используют в лабораторных условиях для выделения (осаждения) асфальтенов из нефти (нефтепродукта). Асфальтены растворяются в бензоле, толуоле, пиридине, сероуглероде, тетрахлориде углерода, хлороформе, циклогексане, высокомолекулярных ароматических углеводородах и смолах. Природа растворителя оказывает заметное влияние на количество и качество выделяемых асфальтенов. Наименьшую растворимость асфальтены имеют в низкомолекулярных алканах.

В асфальтенах концентрируется основное количество солей, золообразующих компонентов, соединений металлов, значительная часть азот-, кислород – и серосодержащих соединений. В асфальтенах, выделенных из остатков ромашкинской нефти, содержится 58,5 *%* от всего ванадия и 54,0 *%* от всего никеля. В асфальтенах самотлорской нефти содержание ванадия составляет 0,0325–0,0549 *%*, хаудагской нефти – 0,155 *%*. В состав асфальтенов входят порфирины, которые являются наиболее химически активной их частью.

В настоящее время для исследования асфальтенов используют различные спектральные методы. Методом ЭПР-спектроскопии доказано, что асфальтены являются концентратом парамагнитных молекул – стабильных свободных радикалов и комплексов парамагнитных металлов. Данные ЭПР-спектроскопии позволяют сформулировать новое

специфическое понятие об асфальтенах. Асфальтены – это осадок, получающийся при взаимодействии парамагнетиков нефтей и нефтепродуктов с парафиновыми растворителями в результате большой положительной энергии этого взаимодействия.

Для структурно-группового анализа асфальтенов необходимы следующие данные: элементный состав, средняя молекулярная масса, распределение атомов водорода (Н) и углерода (С) между различными структурными фрагментами (по спектрам ЯМР), содержание гетероатомов в составе различных гетерофункций (по спектрам УФ, ИК).

По имеющимся на сегодняшний день данным относительное содержание атомов водорода в ароматических структурах асфальтенов составляет всего 7–11 *%*. Это свидетельствует о высокой степени замещения ароматических структур асфальтенов. Доля метильных протонов изменяется в пределах 15–27 *%*, метиленовых и метиовых – 32–50 *%*.

Распределение атомов углерода свидетельствует о том, что их относительное содержание в насыщенных фрагментах молекулы (алициклические кольца и алкильные структуры) асфальтенов не менее 50 *%*.

Атомы кислорода в молекулах асфальтенов входят в состав гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и сложноэфирных групп. Атомы серы входят в состав сульфидных мостиков или включены в циклические структурные элементы, содержащие кольцо тиофина или тетрагидротиофена. Обнаружены циклические соединения, содержащие сульфоксидную группу. Атомы азота входят в состав циклических структур, включающих пиридиновые или пиррольные (ванадил - и никельпорфирины) кольца.

До последнего времени нет однозначных данных о структурных особенностях строения молекул асфальтенов. Предлагаются все новые модели структуры средней молекулы асфальтенов. Наибольшее признание получила многоблочная модель. Согласно этой модели, молекулы асфальтенов состоят из нескольких полициклических структурных единиц (блоков), связанных между собой углеродными, сульфидными или эфирными мостиками. Ядра асфальтеновых макрочастиц имеют слоистое строение (расстояние между слоями 0,35–0,37 *нм*).

Полиядерные слои образуют двумерные, почти планарные образования («листки») со средним диаметром 0,85–1,5 *нм*, формирующие квазикристаллические «пачки» из 4–6 слоев общей толщиной 1,6–2,0 *нм*. Пространственно упорядоченные «пачки» полиареновых ядер обрамлены алициклическими и алкильными фрагментами, среднее расстояние между которыми 0,55–0,6 *нм.*

Методом интегрального структурного анализа установлены следующие основные структурные отличия асфальтенов от смол:

- большее число связанных воедино структурных единиц;
- большие средние размеры полиареновых ядер;
- меньшая средняя длина или меньшая распространенность крупных алифатических заместителей (с учетом вероятного наличия полициклановых блоков);
- меньшая развитость в молекулах алициклических фрагментов, сконденсированных с ароматическими ядрами.

Асфальтены вступают в различные химические реакции. Их можно окислять, гидрировать, галогенировать, сульфировать. С хлоридами металлов и ортофосфорной кислотой они образуют комплексные соединения.

Высокая химическая активность асфальтенов определяет возможность поучения на их основе различных практически полезных продуктов, таких как радиационно-стойкие клеи, углеродные адсорбенты, порошковые и гранулированные иониты, формованные и вспененные ионообменные материалы, импрегнатры шлифовальных кругов для абразивной и металлообрабатывающей промышленности. Асфальтены можно использовать при бурении скважин и как присадки к битумам. Перспективно производство ванадия из асфальтенового концентрата (особенно выделенного из природного битума).

По физическим свойствам смолисто-асфальтовые вещества делятся на:

1) нейтральные смолы, которые хорошо растворимы в нефтяных дистиллятах, бензоле, хлороформе, сероуглероде и совершенно нерастворимы в кислотах и щелочах. Это – полужидкие вещества, плотность которых ~ 1;

2) асфальтены – нейтральные вещества, не растворимые в легком бензине; в отличие от нейтральных смол они осаждаются из большого объема петролейного эфира, но так же, как эти смолы, полностью растворимы в бензоле, хлороформе и сероуглероде. По внешнему виду асфальтены представляют собой темно-бурые или черные порошки;

3) асфальтогеновые кислоты, подобные смолам, но отличающиеся от них кислым характером. Асфальтогеновые кислоты растворяются в щелочах, спирте, хлороформе, но малорастворимы в бензине. Их относительная плотность больше единицы. При продолжительном нагревании до 120 ^{0}C асфальтогеновые кислоты переходят в ангидриды, а затем в вещества, не способные омыляться.

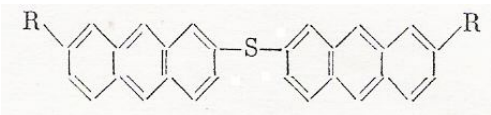
Основными компонентами смолистых и асфальтовых веществ нефти являются нейтральные смолы и асфальтены.

Существует связь между нейтральными смолами, асфальтенами и высокомолекулярными полициклическими углеводородами. Так, при окислении тяжелых фракций нефти, содержащих высокомолекулярные полициклические углеводороды, образуются нейтральные смолы, а при дальнейшем окислении нейтральных смол образуются асфальтены.

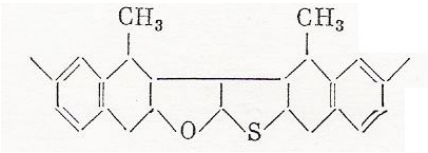
Изучение физических свойств нейтральных смол и асфальтенов показало существенную разницу в некоторых их свойствах. Так, например, асфальтены при растворении в нефтепродуктах образуют коллоидные растворы, а смолы – истинные растворы.

Предполагается, что смолистые и асфальтовые вещества представляют собой конденсированные циклические структуры, в состав которых входят ароматические, нафтеновые и гетероциклические кольца с несколькими боковыми алифатическими цепями. Кроме углерода и водорода, они содержат кислород, серу и азот. Отдельные конденсированные кольца соединены между собой короткими алифатическими мостиками:

-CH2-; - CH2-CH2- или гетероатомами, например:



Или им может быть приписана структура:



6.8. Количественное определение смолистых и асфальтовых веществ по Маркуссону

Цель исследования – выделить из анализируемого вещества: 1) асфальтогеновые кислоты; 2) асфальтены; 3) нейтральные смолы; 4) масла.

Выделение свободных асфальтогеновых кислот. Навеску битума около 5 *г* растворяют в 25 *мл* бензола и обрабатывают 200 *мл* этилового спирта. Асфальтогеновые кислоты остаются в растворе, а асфалтены, смолы и масла выпадают в осадок.

После отстаивания спирто-бензольный раствор сливают с выделившихся смолистых веществ, смолистый осадок промывают спиртом и, присоединив его к спирто-бензольному раствору, титруют 0,1 н. раствором едкого натра в присутствии фенолфталина или алкалиблау; определив таким образом кислотность, судят по ней о наличии асфальтогеновых кислот.

Из этого же спирто-бензольного раствора можно выделить свободные асфальтогеновые кислоты. Для этого спирто-бензольный раствор разбавляют водой (равным объемом), экстрагируют бензолом для удаления неомыленных веществ, а затем, упарив, выделяют действием минеральной кислоты асфальтогеновые кислоты.

Выделение асфальтенов. Осадок смолы после отделения асфальтогеновых кислот снова растворяют в 10 *мл* бензола и прибавляют к раствору 200 *мл* бензина, выкипающего до 50 ^0C. Асфальтены осаждаются при этом в виде аморфного черно-бурого порошка, который отфильтровывают, промывают на фильтре бензином, сушат и взвешивают.

Выделение нейтральных смол и масел. В бензиновом растворе, отфильтрованном от асфальтенов, должны находиться нейтральные смола и масла. Для их выделения бензиновый раствор упаривают до 25 *мл* отгонкой растворителя в

круглодонной или эрленмейеровской колбе и, охладив остаток до комнатной температуры, обрабатывают его 25 *г* твердого адсорбента (например, силикагеля). Затем всю эту массу переносят в прибор Сокслета (смотрите рис. 6.1), в экстрактор которого заранее внесена гильза из фильтровальной бумаги. При заполнении гильзы необходимо следить, чтобы кусочки адсорбента не попали в сифонную трубку экстрактора.

Подвергая смесь экстракции бензином, извлекают масла; нейтральные смолы остаются на поверхности адсорбента. Достигнув полноты экстрагирования бензином, что устанавливается по цвету стекающей через сифонную трубку жидкости, бензиновый экстракт переносят в колбу Вюрца, отгоняют бензин, остаток переносят в небольшую, заранее взвешенную на точных весах чашку или тигель и ставят на 0,5–1 *ч* в сушильный шкаф (температура 120 ^{0}C) для полного удаления следов бензина. После этого, охладив чашечку с маслами, взвешивают и определяют количество выделенных из битума масел. Далее в прибор Сокслета заливают 100 *мл* хлороформа и вновь экстрагируют поглощенные адсорбентом органические вещества.

Достигнув полноты экстрагирования, хлороформенный экстракт обрабатывают по описанному выше методу для бензинового экстракта и определяют взвешиванием остатка количество нейтральных смол.

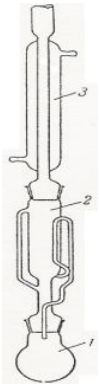


Рис. 6.1. Прибор Сокслета:
1 – колба; 2 – экстрактор; 3 – обратный холодильник

На основании полученных результатов вычисляют содержание асфальтогеновых кислот, асфальтенов, нейтральных смол и масел в процентах.

В высококипящих фракциях нефти и в остатках от перегонки концентрируются, как известно, смолистые вещества. Это наиболее высокомолекулярные компоненты нефти, имеющие гетероциклическое строение.

Анализ мазутов, гудронов, концентратов, крекинг-остатков на содержание смолистых веществ имеет большое значение при оценке этих продуктов в качестве сырья для дальнейшей переработки на моторные топлива, масла и битумы. При крекинге именно смолистые вещества в первую очередь способствуют коксообразованию. Наличие смол в смазочных маслах ухудшает их основные эксплуатационные качества. В нефтяных битумах, наоборот, смолистые вещества обусловливают их специфические свойства. Производственная оценка сырой нефти также в значительной мере зависит от количественного содержания в ней смолисто-асфальтеновых веществ.

6.9. Определение асфальтенов

Для количественного определения асфальтенов используется их нерастворимость в низкокипящих предельных углеводородах. При достаточном разбавлении навески испытуемого нефтепродукта таким растворителем асфальтены выпадают в осадок. Совершенно очевидно, что если в нефтепродукте присутствуют карбены и карбоиды, что они будут осаждаться совместно с асфальтенами. Так как асфальтены и высокомолекулярные смолы близки по химическому строению, то их количественное разделение затруднено. Поэтому выбор осадителей и условий анализа имеет большое значение.

В качестве осадителей применяют пентан, гексан, гептан или петролейный эфир, не содержащий ароматических углеводородов.

В обычных определениях осаждение проводят на холоде. Однако более четкого отделения асфальтенов от так называемых мальтенов (углеводороды, смолы) можно добиться если растворять навеску при нагревании до температуры кипения растворителя и осторожном перемешивании. В этих условиях

анализ проводят в колбе, снабженной обратным холодильником и механической мешалкой. Время, необходимое для полного осаждения асфальтенов, составляет 24 *часа*.

6.9.1. Методика определения

Навеску испытуемого нефтепродукта примерно 5 *г* вносят в коническую колбу объемом 250 *мл*. В колбу наливают 200 *мл* легкого бензина с концом кипения 90 ^0C, не содержащего ароматических углеводородов. Содержимое колбы перемешивают до полного растворения навески. Если навеска растворяется плохо, то колбу нагревают на водяной бане. Затем колбу охлаждают, закрывают пробкой и выдерживают в темноте 24 *часа*.

Выпавшие асфальтены отфильтровывают от раствора через два плотных бумажных фильтра. Фильтрование ведут осторожно, не взмучивая осадка. Осадок переносят на фильтр последним, добавляя порции чистого растворителя. Затем этим же растворителем осадок промывают до тех пор, пока растворитель не будет стекать совершенно прозрачным и не перестанет давать на фильтровальной бумаге после испарения масляного пятна (Если проводится систематический анализ, то фильтрат упаривают отгонкой на водяной бане до 15–20 *мл* и полученный концентрированный раствор используют для определения масел и смол).

После этого с целью отделения асфальтенов от твердых углеводородов, которые могли выпасть вместе с асфальтенами, а также от карбенов, карбоидов и случайных механических примесей осадок с фильтра смывают горячим бензолом в тарированный стеклянный стаканчик. Фильтр промывают до тех пор, пока бензол не будет стекать совершенно бесцветным. Если при фильтровании асфальтенов их частички не удалось полностью перенести с колбы на фильтр, то колбу также ополаскивают горячим бензолом и соединяют оба бензольных раствора асфальтенов. После этого бензол из раствора выпаривают на водяной бане в вытяжном шкафу и затем осадок асфальтенов доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при 105 ^0C.

Содержание асфальтенов x (*масс. %*) определяют по формуле

$$x = \frac{G_1}{G} \cdot 100,$$

где G_1 – масса полученного осадка, *г*; G – навеска испытуемого продукта, *г*.

6.10. Определение смол

Для определения смол необходимо обеспечить их полное отделение от углеводородной части продукта (масел) и получение в чистом виде для взвешивания. С этой целью используется склонность смолистых веществ к адсорбции на пористых твердых поглотителях и возможность их десорбции различными растворителями. На этом принципе и основаны адсорбционные методы определения.

Самым распространенным является метод определения смол с использованием в качестве адсорбента крупнозернистого силикагеля.

6.10.1. Методика определения

Навеску исследуемого нефтепродукта, примерно 5 *г*, смешивают в фарфоровой чашке с высушенным при 200–250 ^0C силикагелем, взятым в количестве, достаточном для получения однородной смеси в мерный цилиндр 89 *мл* дистиллята, после чего нагрев прекращают. Дают стечь 1 *мл* дистиллята до уровня 90 *мл*, что составляет 90 *%* отгона. Дистиллят, отгоняющийся выше уровня 90 *мл*, собирают в коническую колбу, туда же сливают потерь остаток из перегонной колбы. При каждом определении проводят перегонку не менее двух раз по 100 *мл* нефтепродукта, собирая остатки в одну и ту же колбу. Собранный в колбе 10 *%*-й остаток тщательно перемешивают и для анализа берут 10±0,01 *г* смеси.

Коксуемость нефти (нефтепродукта) *К*, %, вычисляют по формуле

$$K = (m/m_1) \cdot 100,$$

где m – масса коксового остатка, *г*; m_1 – масса навески нефти или нефтепрдукта (при анализе дизельных топлив – масса 10 *%*-го остатка), *г*.

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

Сходимость между параллельными определениями должна соответствовать следующим данным:

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

ГЛАВА 7. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ И 1НЕФТЕПРОДУКТОВ

По мере охлаждения индивидуального химического соединения наступает его переход из жидкого состояния в твердое. Этот переход протекает при постоянной температуре, называемой *температурой затвердевания*. Твердое вещество при нагревании превращается в жидкость также при постоянной температуре, называемой *температурой плавления*, численное значение которой в большинстве случаев совпадает с температурой затвердывания.

Каждое индивидуальное химическое соединение имеет свою температуру плавления, которая является его физической константой. По ней можно судить о чистоте химического соединения, так как всякие посторонние понижают температуру плавления [1, 2, 12].

Нефти и продукты ее переработки не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое. При понижении температуры их отдельные компоненты или примеси становятся постепенно более вязкими и малоподвижными, а некоторые из них переходят в твердое стекловидное состояние и выделяются в виде осадка или кристаллов. Поэтому признаки, по которым приходится судить о низкотемпературных свойствах нефтепродуктов, выбраны чисто условно, а сами определения проводятся по строго стандартизованным методикам.

Для характеристи низкотемпературных свойств нефтепродуктов введены следующие показатели: для нефти, нефтяных масел, дизельных и котельных топлив – температура застывания; для карбюраторных, реактивных и дизельных топлив – температура помутнения, для карбюраторных и реактивных топлив, содержащих ароматические углеводороды, – температура начала кристаллизации.

7.1. Температура застывания

За *температуру застывания* принимают условно ту температуру, при которой налитый в пробирку стандартных

размеров испытуемый продукт при охлаждении застывает настолько, что при наклоне пробирки с испытуемой жидкостью под углом 45^0 уровень жидкости остается неподвижным в течение 1 *минуты*.

Температура застывания нефтепродукта не является физической константой, а представляет собой определенную техническую характеристику, по которой судят об эксплуатационных свойствах данного нефтепродукта. Эта характеристика имеет большое практическое значение при всех товаро-транспортных операциях при низких температурах, а также при использовании нефтепродуктов в зимних условиях.

Необходимо, однако, иметь в виду, что температура застывания, определенная по стандартной методике, в ряде случаев не позволяет правильно судить о прокачиваемости нефтепродукта через систему при низких температурах. Предельная температура прокачиваемости может оказаться на 10–15 ^0C выше температуры застывания.

Застывание нефти и нефтепродуктов вызывается резким увеличением вязкости при низких температурах, а также наличием в них растворенных твердых парафинов и церезинов, которые постепенно, в зависимости от температуры их плавления и растворимости, переходят при охлаждении в твердое состояние и образуют кристаллическую решетку, внутри которой удерживаются загустевшие жидкие углеводороды. Зная температуру застывания, можно иметь некоторое представление о количественном содержании парафина в продукте. Чем больше содержание парафина, тем выше температура застывания. Например, грозненская парафинистая нефть застывает при температуре 11 ^0C, а мазут из нее – при 30 ^0C, тогда как беспарафинистая нефть того же района застывает при температуре –20 ^0C. Но и в отсутствие парафина дистиллятные, а тем более остаточные нефтепродукты при низких температурах могут потерять подвижность, так как во время охлаждения жидкие углеводороды постепенно становятся более вязкими и застывают в трудноподвижную массу.

Существенное влияние на температуру застывания оказывает присутствие асфальто-смолистых веществ, которые обволакивают частички парафина и тем затрудняют образование кристаллической решетки. Поэтому из двух нефтей с одинаковым содержанием

парафина температура застывания будет выше у той, которая содержит меньше смолистых веществ.

При механическом перемешивании кристаллическая решетка парафина разрушается и температура застывания нефтепродуктов несколько снижается. Поэтому даже застывшие нефтепродукты после перемешивания могут снова переходить в подвижное состояние и перекачиваться насосами по трубопроводам в определенных температурных условиях.

Абсолютное значение температуры застывания в известной мере зависит также от предварительного подогрева испытуемого продукта. При таком подогреве взвешенные частицы парафина распределяются в массе продукта более равномерно. Это в свою очередь облегчает процесс адсорбции асфальто-смолистых веществ на частицах парафина, чем и проводит к некоторому понижению температуры застывания.

На величину температуры застывания, помимо состава и свойств испытуемого продукта, большое влияние оказывают и условия самого определения – диаметр пробирки, в которой проводится определение, скорость и условия охлаждения и другие факторы. Все это и придает температуре застывания как техническому показателю качеств нефтепродуктов весьма условный характер.

Почти все нефтяные масла, а также дизельные и котельные топлива нормируются по температуре застывания. В зависимости от назначения и времени года нефтепродукты употребляютя либо с низкой, либо с более высокой температурой застывания. Некоторые специальные масла не должны застывать при температуре от –60 до –70 ^{0}C.

7.1.1. Определение температуры застывания

Реактивы и охлаждающие смеси
Хлористый натрий
Сернокислый натрий безводный
Серная кислота, плотность 1,84 *г/мл*

Лед и вода для температур выше 0 ^{0}C. Лед измельчают до размера кусков не более 3 см и смешивают с водой.

Лед или снег и поваренная соль для температур от 0 до –20 ^0C. В сосуд засыпают попеременно слой соли и слой измельченного до 3 *см* льда или снега. Смесь лучше всего приготовливать из расчета на 1 *масс. ч* соли 2 *масс. ч* снега или льда.

Этиловый спирт денатурированный, и твердая двуокись углерода для температур ниже –20 ^0C. В сосуд с двойными стенками и со слоем изоляции (можно термос) высотой не менее 16 *см* и внутренним диаметром не менее 12 *см* наливают денатурированный спирт примерно до 2/3 его высоты. Устанавливают термометр, вносят в спирт мелкими порциями деревянной или фарфоровой ложкой твердую двуокись углерода, предварительно раздавленную на куски (в мешке из фланели), и перемешивают, следя чтобы не было разбрызгивания спирта. В случае необходимости после газовыделения осторожно доливают спирт.

7.1.2. Методика определения

Перед определением испытуемый нефтепродукт обезвоживают. В случае значительного содержания воды ее отделяют отстаиванием в делительной воронке. Дальнейшее обезвоживание проводят перемешиванием нефтепродукта в течение 15 *мин* с прокаленным безводным сернокислым натрием и фильтрованием верхнего углеводородного слоя.

Вязкие нефтепродукты нагревают до 50 ^0C, а затем для обезвоживания пропускают через слой свежепрокаленного хлористого натрия. Хлористый натрий помещают на перфорированный фарфоровый кружок, вставленный в коническую воронку, или на воронку Бюхнера.

Обезвоженный испытуемый продукт наливают до метки в стандартную пробирку высотой 160 и диаметром 20 *мм* с кольцевой меткой на расстоянии 30 *мм* от дна. Пробирку закрывают корковой пробкой, в середину которой вставлен термометр. Ртутный шарик термометра должен находиться на расстоянии около 10 *мм* от дна пробирки. Очень важно, чтобы термометр не мог шевелить застывший продукт, для чего термометр укрепляют на расстоянии 6 *см* от начала ртутного шарика с помощью второй корковой пробки.

Подготовленную пробирку помещают в водяную баню с температурой воды 50 ^0C и выдерживают в ней, пока продукт не нагреется до той же температуры. Затем пробирку вытирают и вставляют ее на пробке в пробирку-муфту высотой 130 и диаметром 40 *мм*. В пробирку-муфту наливают около 1 *мл* серной кислоты (плотность 1,84 *г/мл*) для поглощения влаги из воздуха и предупреждения появления на стенках муфты росы при охлаждении.

Когда испытуемый продукт остынет до 35 ^0C, собранную пробирку с муфтой опускают в охлаждающую смесь и устанавливают в строго вертикальном положении. Охлаждающую смесь выбирают и поддерживают с таким расчетом, чтобы ее температура была на 5 ^0C ниже ожидаемой температуры застывания испытуемого продукта. Эту температуру поддерживают с точностью ±1 ^0C.

После выдерживания до предполагаемой температуры пробирку на 1 *мин* наклоняют под углом 450, не вынимая из охлаждающей смеси. Затем ее вынимают из охлаждающей смеси, быстро вытирают и наблюдают за поведением мениска. Если мениск сместится, пробирку отъединяют от муфты и снова нагревают на водяной бане до 50 ^0C, а затем проводят повторное определение при температуре на 4 ^0C ниже предыдущей. Повторные определения проводят несколько раз, снижая каждый раз температуру на 4 ^0C, до тех пор, пока мениск не перестанет смещаться.

Если в первом опыте мениск испытуемого продукта остался на прежнем уровне, то проводят одно или несколько повторных определений до получения постоянного мениска при более высокой температуре, чем в первоначальном опыте.

Определив температуру застывания испытуемого продукта с точностью до 4 ^0C, проводят повторные определения, повышая и понижая температуру испытания на 2 ^0C.

За температуру застывания принимают ту температуру, при которой мениск будет постоянным. При повышении температуры на 2 ^0C он снова способен смещаться.

Определение проводят в двух параллельных пробах, причем результаты не должны отличаться друг от друга более

чем на $2\ ^0C$. Среднее арифметическое между ними принимают за окончательную температуру застывания.

Температурой помутнения называется температура, при которой топливо начинает мутнеть. По этому показателю судят о гигроскопичности карбюраторных и реактивных топлив и о возможности выпадания кристалликов льда, засоряющих топливоподающую систему, что чрезвычайно опасно при эксплуатации авиадвигателей. Гигроскопичность топлива повышается при увеличении содержания в нем ароматических углеводородов, которые специально добавляются к авиационным топливам и входят, как правило, в состав топлив для воздушно-реактивных двигателей. Вообще растворимость воды в углеводородах очень мала (не более 0,01 %), но для ароматических углеводородов она примерно в 2–3 раза выше. При понижении температуры растворимость воды в углеводородном топливе уменьшается, поэтому часть воды, захваченной топливом из воздуха, начинает выделяться в виде мельчайших капелек и топливо мутнеет. Ясно, что чем больше топливо содержало растворенной воды, т. е., чем более оно гигроскопично, тем при более высокой температуре оно начнет выделять воду, т. е. мутнеть.

При температурах ниже $0\ ^0C$ выделившаяся вода замерзает, и в топливе накапливаются кристаллики льда. Это явление имеет особенно серьезное эксплуатационное значение для всех сортов реактивного топлива. Насыщение топлива водой зависит не только от его химического состава, но и от температуры и влажности воздуха и от возможности соприкосновения топлива с воздухом. Точно так же на образование кристаллов льда влияет не только первоначальное содержание воды, а, следовательно, гигроскопичность топлива, но и целый ряд других факторов, например, вязкость топлива, скорость его охлаждения и др.

Все это показывает, что температура помутнения не может с достаточной полнотой характеризовать поведение топлив при низких температурах. Более того, из практики известно, что топливные фильтры воздушно-реактивных двигателей начинают забиваться кристалликами льда при температурах значительно более высоких, чем температура помутнения топлива. Для предотвращения выпадения льда к реактивным топливам

добавляют различные присадки – в основном спирты, которые увеличивают растворимость воды при низких температурах.

Помутнение дизельных топлив вызывается выпадением кристаллов парафиновых углеводородов, которые так же, как и кристаллики льда, забивают топливные фильтры и нарушают подачу топлива в двигатель. При дальнейшем охлаждении дизельное топливо полностью застывает и теряет текучесть.

За *температуру начала кристаллизации* принимают максимальную температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы.

Этот показатель введен для характеристики авиационных и реактивных топлив, богатых ароматическими углеводородами, которые имеют более высокие температуры затвердевания, чем углеводороды других классов. Особенно это касается бензола, который застывает при 5,5 ^0C.

При понижении температуры, даже при минимальном содержании воды, низкозастывающие углеводороды будут переходить в твердую фазу, т. е. выделять кристаллы, которые не менее опасны для нормальной эксплуатации двигателя, чем кристаллы льда или парафиновых углеводородов. По техническим условиям на авиационные и реактивные топлива температура начала их кристаллизации не должна превышать –60 ^0C.

7.1.3. Определение температур помутнения и начала кристаллизации

Реактивы и охлаждающие смеси

Серная кислота, плотность 1,84 *г/мл*

Лед и поваренная соль для температур от 0 до –20 ^0C

Этиловый спирт денатурированный, и твердая двуокись углерода для температур ниже –20 ^0C. Охлаждающую смесь приготовливают в сосуде с двойными стенками и со слоем изоляции высотой не менее 22 и внутренним диаметром не менее 12 *см* (см. Определение температуры застывания).

7.1.4. Устройство прибора

Определение температуры помутнения и начала кристаллизации моторного топлива проводится в стеклянной

пробирке с двойными стенками и с меткой 2 на внутренней стенке (рис. 7.1). Пробирка закрыта корковой пробкой, через которую проходит ручная мешалка 1 и в которой укреплен термометр 3. Охлаждение пробирки с топливом осуществляется в сосуде с тепловой изоляцией, где находится охлаждающая смесь. Наблюдение за помутнением и появлением кристаллов в топливе проводится в приборе с зеркальным отражением света (рис. 7.2). Прибор состоит из металлического ящика размером 200×320×170 мм, который разделен перегородкой на две равные части. Каждая часть в свою очередь разделена перегородкой

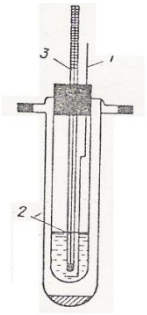


Рис. 7.1. Пробирка для определения температуры помутнения и начала кристаллизации:
1 – мешалка; 2 – метка; 3 – термометр

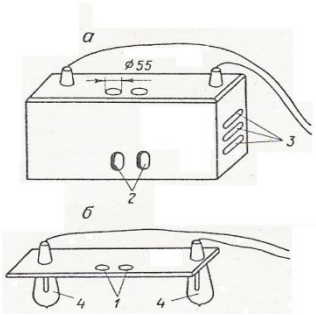


Рис. 7.2. Прибор для определения температуры помутнения и начала кристаллизации (*а*) и его крышка (*б*):
1 – гнезда для пробирок; 2 – смотровые окна; 3 – щеки для вентиляции; 4 – лампы

со щелью внизу на два неравных отсека. Крайние отсеки освещаются, отраженный от них свет падает на средний отсек, в котором находятся пробирки с испытуемым топливом. В освещенной пробирке можно легко наблюдать появление мути или кристаллов через отверстие 2 в передней части ящика. Боковые и задние стенки ящика имеют вентиляционные щели 3. Ящик закрывается крышкой, которая снабжена двумя электрическими лампами 4 и двумя отверстиями 1 для пробирок.

7.1.5. Методика определения температуры помутнения

Испытуемое топливо наливают в две пробирки до меток. В наружную часть одной из них наливают около 1 *мл* серной кислоты, чтобы избежать появления росы при охлаждении. Обе пробирки закрывают пробками с термометрами и мешалками. Термометр укрепляют так, чтобы его ртутный шарик находился посередине пробирки и отстоял от ее дна на 15 *мм*.

Одну пробирку (без кислоты) устанавливают в прибор, а вторую помещают в сосуд с охлаждающей смесью на глубину 30–40 *мм* выше уровня топлива в пробирке. Температуру охлаждающей смеси поддерживают все время на 15 ^{0}C ниже температуры испытуемого топлива. Во время охлаждения топливо перемешивают ручной мешалкой со скоростью от 60 до 200 движений в 1 *мин*, причем через каждые 20 *с* перемешивания допускается 15 *с* на отдых. За 5 ^{0}C до ожидаемой температуры помутнения пробирку вынимают из охлаждающей смеси, вытирают тряпкой, смоченной этиловым спиртом, или опускают в спирт, а затем на несколько секунд устанавливают в освещенный прибор и наблюдают через отверстие в передней стенке ящика состояние топлива по сравнению с прозрачным эталоном. Если пробирка с испытуемым топливом остается прозрачной, ее снова устанавливают в охлаждающую смесь и дальнейшее наблюдение проводят через каждый градус.

Температуру, при которой в испытуемом топливе наблюдается появление мути, принимают за температуру помутнения.

7.2. Методика определения температуры начала кристаллизации

Пробирку с испытуемым топливом после определения его температуры помутнения помещают в охлаждающую смесь и поддерживают в ней температуры на 15 ^{0}C ниже температуры анализируемого топлива. Вовремя охлаждения содержимое пробирки перемешивают ручной мешалкой с той же скоростью, которая поддерживалась при определении температуры помутнения. За 5 ^{0}C до ожидаемой температуры начала кристаллизации пробирку быстро вынимают из охлаждающего

сосуда, вытирают тряпкой, смоченной спиртом, а затем устанавливают в прибор и наблюдают за состоянием топлива. Если кристаллы не образовалась, пробирку вновь помещают в охлаждающую смесь и дальнейшие наблюдения продолжают через каждый градус, затрачивая на каждое наблюдение не более 12 *секунд*.

Температуру, при которой выпадают первые кристаллы, принимают за температуру начала кристаллизации.

В случае, когда испытанию подвергается неизвестное топливо, вначале в нем предварительно определяют температуру помутнения и начала кристаллизации с точностью 5 ^0C, а затем проводят окончательное определение, как описано выше. Определение проводят в двух параллельных пробах, расхождения между которыми не должны превышать 2 ^0C. За окончательный результат берется среднее арифметическое между результатами двух определений.

При определении температуры помутнения дизельных топлив их предварительно обезвоживают обычным способом. Перед помещением пробирки с испытуемым образцом в охлаждающую смесь ее предварительно нагревают на водяной бане до 50 ^0C, а затем охлаждают на воздухе до 30 ^0C.

Для определения температуры застывания дизельных топлив и температуры начала кристаллизации реактивных топлив Ленинградским филиалом СКБ АНН разработаны полуавтоматические лабораторные приборы, основанные на свойстве топлив резко увеличивать поглощение ультразвуковых колебаний при застывании или при появлении в топливо кристаллов (твердой фазы).

Для определения температуры застывания дизельных топлив используется прибор ЛПАЗ–69В. В этом приборе проба топлива в кювете может охлаждаться до –35 ^0C при помощи полупроводникового холодильника.

ГЛАВА 8. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ (НЕФТЯНЫХ) ГАЗОВ

Природные и нефтяные попутные газы – очень дешевое и высокоэффективтивное топливо и ценнейшее химическое сырье.

Газ может находиться в природе в залежах трех типов: газовых, газонефтяных и газоконденсатных [19–21].

В залежах первого типа – *газовых* – газ образует огромные естественные подземные скопления, не имеющие непосредственной связи с нефтяными месторождениями. В залежах второго типа – *газонефтяных* – газ сопровождает нефть или нефть сопровождает газ. Газонефтяные залежи, как указано выше, бывают двух типов: нефтяные с газовой шапкой (в них основной объем занимает нефть) и газовые с нефтяной оторочкой (основной объем занимает газ). Будучи более легким, газ находится выше нефти. Каждая газонефтяная залежь характеризуется *газовым фактором* – количеством газа ($м^3$), приходящимся на 1000 *кг* нефти. Величина газового фактора колеблется для различных залежей в очень широком диапазоне. Как правило, газовый фактор выше для залежей, содержащих сильно превращенную метанизированную нефть (Северный Кавказ, Западная Украина и др.), по сравнению с залежами, заключающими малопревращенную нафтеновую нефть.

Газовый фактор довольно быстро снижается по мере извлечения нефти из залежи.

Газоконденсатные залежи характеризуются высоким давлением (более $3 \cdot 10^7$ *Па*) и высокими температурами (80–100 ^0C и выше) в пласте. В этих условиях в газ переходят углеводороды C_5 и выше, а при снижении давления происходит конденсация этих углеводородов – процесс *обратной конденсации.*

Газы всех рассмотренных залежей называются *природными газами*, в отличие от *попутных нефтяных газов*, растворенных в нефти и выделяющихся из нее при добыче.

8.1. Природные газы

Природные газы состоят в основном из метана. Наряду с метаном в них обычно содержатся этан, пропан, небольшое

количество пентана и высших гомологов и незначительные количества неуглеводородных компонентов: углекислого газа, азота, сероводорода и инертных газов (аргона, гелия и др.).

Содержание метана в природном газе некоторых месторождений может достигать 99,3 *%* (состав газов всюду, кроме особо оговоренных случаев, приведен в *об. %*) (Северо-Ставропольская газовая залежь), т. е. это – практически чистый метан, в других месторождениях оно значительно меньше –76 *%* (Тарханское месторождение).

На долю гомологов метана в природном газе приходится 4–5 *%*, редко – 7–8 *%*. Как правило, этана около 2–4 *%* (редко – 7–8 *%*), пропана – 0,1–3 *%*, бутана обычно не более 1 *%* и высших гомологов – доли процента (иногда – 2–3 *%*).

Углекислый газ, который обычно присутствует во всех природных газах, является одним из главных продуктов превращения в природе органического исходного вещества углеводородов. Его содержание в природном газе ниже, чем можно было бы ожидать, исходя из механизма химических превращений органических остатков в природе, так как углекислый газ – активный компонент, он переходит в пластовую воду, образуя растворы бикарбонатов. Как правило, содержание углекислого газа не превышает 2,5 *%*, однако в некоторых случаях может достигать 10–15 *%* (например, Коробковское месторождение – 2,2–11,6 *%*, Березанское – до 3,7 *%*).

Содержание азота, также обычно присутствующего в природных газах, связано либо с попаданием атмосферного воздуха (в газах тогда содержатся в очень незначительных количествах и редкие газы – аргон, гелий), либо с реакциями распада белков живых организмов.

Для некоторых месторождений природных газов характерно повышенное содержание азота (Тарханское – около 12,0 *%*). Количество азота обычно выше в тех случаях, когда образование газового месторождения происходило в известняковых и гипсовых породах.

Особое место в составе некоторых природных газов занимает гелий. В природе гелий встречается часто (в воздухе, природном газе и др.), но в ограниченных количествах. Хотя содержание гелия в природном газе невелико (максимально до

1–1,2 %), выделение его оказывается выгодным из-за большого дефицита этого газа, а также благодаря большому объему добычи природного газа.

Сероводород, как правило, отсутствует в газовых залежах. Исключение составляет, например, Усть-Вилюйская залежь, где содержание H_2S достигает 2,5 %, и некоторые другие. По-видимому, наличие сероводорода в газе связано с составом вмещающих пород. Замечено, что газ, находящийся в контакте с сульфатами (гипсом и др.) или сульфитами (пирит), содержит относительно больше сероводорода.

Природные газы, содержащие в основном метан и имеющие очень незначительное содержание гомологов C_5 и выше, относят к *сухим* и *бедным* газам. К сухим относится подавляющее большинство газов, добываемых из газовых залежей. Газ газоконденсатных залежей отличается меньшим содержанием метана и повышенным содержанием его гомологов. Такие газы называются *жирными* или *богатыми*. В газах газоконденсатных залежей, помимо легких углеводородов, содержатся и высококипящие гомологи, которые при снижении давления выделяются в жидком виде (конденсат). В зависимости от глубины скважины и давления на забое в газообразном состоянии могут находиться углеводороды, кипящие до 300–400 ^0C.

Газ газоконденсатных залежей характеризуется содержанием выпавшего конденсата ($см^3$ на 1 $м^3$ газа). Так, в Ставропольском месторождении содержание конденсата равно 150–180 $см^3/м^3$, в Карадагском – 110–220 $см^3/м^3$.

Образование газоконденсатных залежей связано с тем, что при больших давлениях происходит явление обратного растворения – обратной конденсации нефти в сжатом газе. При давлениях около $75 \cdot 10^6$ *Па* нефть растворяется в сжатом этане и пропане, плотность которых при этом значительно превышает плотность нефти (так, при давлении $75 \cdot 10^6$ *Па* масса 1 *л* этана равна около 1017 *г*, а масса 1 *л* нефти – в среднем около 850 *г*).

Состав конденсата зависит от режима эксплуатации скважины. Так, при поддержании постоянного пластового давления качество конденсата стабильно, но при уменьшении давления в пласте состав и количество конденсата изменяются.

Состав стабильных конденсатов некоторых месторождений хорошо изучен (и фракционный, и групповой). Конец кипения их обычно не выше 300 ^{0}C. По групповому составу – большая часть составляет метановые углеводороды (30–70 %), несколько меньше – нафтеновые (30–50 %) и еще меньше – ароматические (5–30 %).

Состав газов конденсатных месторождений после отделения конденсата близок к составу сухих газов.

Плотность природного газа относительно воздуха (плотность воздуха принята за единицу) колеблется от 0,560 до 0,650. Теплота сгорания – около 37 700–54 600 *Дж/кг*.

8.2. Попутные (нефтяные) газы

Как уже говорилось выше, попутным газом называется не весь газ данной залежи, а газ, растворенный в нефти и выделяющийся из нее при добыче. Нефть и газ по выходе из скважины проходят через газосепараторы, в которых попутный газ отделяется от нестабильной нефти, направляемой на дальнейшую переработку.

Попутные газы являются ценным сырьем для промышленного нефтехимического синтеза. Качественно они не отличаются по составу от природных газов, однако, количественное отличие весьма существенное. Содержание метана в них может не превышать 25–30 %, зато значительно больше его гомологов – этана, пропана, бутана и высших углеводородов. Эти газы относят поэтому к жирным, или богатым газам.

Из попутного газа получают газовый бензин, по химическому и фракционному составу он существенно отличается от всех других бензинов. Газовый бензин содержит преимущественно парафиновые (метановые) углеводороды и имеет полностью установленный химический состав. Он содержит следующие метановые углеводороды: пропан, бутан, изобутан, *н*-пентан, 2-метилпентан, *н*-гексан, 2-метилгексан, *н*-гептан, октан. В отдельных случаях газовый бензин может содержать в незначительном количестве низкомолекулярные нафтеновые и ароматические углеводороды.

Характерной особенностью газового бензина является его сильная летучесть, он кипит при значительно более низкой температуре по сравнению с другими видами бензинов. Содержание бензиновых паров может быть весьма значительным. Так, если в сухих газах оно обычно не превышает 50–100 *г/м*^{3} газа, то жирные газы дают до 750 *г/м*^{3} и более. Это зависит не только от химической природы данной нефти, но в гораздо большей степени от температурных уловий в залежи: чем выше температура, при которой происходит выделение нефти из залежи, тем более насыщен попутный газ бензиновыми парами. Так, например, на грозненских месторождениях температура нефти и газа при выходе на поверхность из некоторых скважин достигает 80 ^0C, а иногда и более.

В связи с различием в количественном составе нефтяных и природных газов их физические свойства различны. Плотность (по воздуху) попутных газов выше, чем природных – достигает 1,0 и более; теплота сгорания их составляет 46 000–50 000 *Дж/кг*.

Как показали исследования, состав попутного газа связан с возрастом и составом вмещающих нефть пород. Отмечалось также изменение состава газа в зависимости от глубины пласта. Так, верхние горизонты дают более сухой газ, тогда как газ более глубоких горизонтов характеризуется большим содержанием гомологов метана, углекислого газа и азота. Однако полной ясности в этом вопросе еще нет.

8.3. Применение газа

Одна из главных областей применения углеводородных газов – это использование их в качестве топлива. Высокая теплота сгорания, удобство и экономичность использования, бесспорно, ставят газ на одно из первых мест среди других видов энергетических ресурсов.

Другой важный вид использования попутного газа – его отбензинивание, т. е. извлечение из него газового бензина на газоперерабатывающих заводах или установках. Газ с помощью мощных компрессоров сильно сжимается и охлаждается, при этом пары жидких углеводородов конденсируются, частично растворяя газообразные углеводороды (этан, пропан, бутан,

изобутан). Образуется летучая жидкость – нестабильный газовый бензин, который легко отделяется от остальной неконденсирующейся массы газа в сепараторе. После фракционирования – отделения этана, пропана, части бутанов – получают стабильный газовый бензин, который используют как добавку к товарным бензинам, повышающей их испаряемость.

Освобождающиеся при стабилизации газового бензина пропан, бутан, изобутан в виде сжиженных газов нагнетают в баллоны и применяют в качестве горючего. Метан, этан, пропан, бутаны служат также сырьем для нефтехимической промышленности.

После отделения С2 – С4 из попутных газов оставшийся отработанный газ близок по составу к сухому. Практически его можно рассматривать как чистый метан. Сухой и отработанный газы при сжатии в присутствии незначительных количеств воздуха в специальных установках образуют очень ценный промышленный продукт – газовую сажу:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow \underset{\text{газовая сажа}}{C} + 2H_2O.$$

Ее используют главным образом в резиновой промышленности. Пропуская метан с водяным паром над никелевым катализатором при температуре 850 ^0C, получают смесь водорода и окиси углерода – «синтез – газ»

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[[Ni],850\ ^0C]{} CO + 3H_2.$$

При пропускании этой смеси над катализатором FeO при 450 ^0C окись углерода превращается в двуокись и выделяется дополнительное количество водорода:

$$CO + H_2O \xrightarrow[[FeO],\ 450^0C]{} CO_2 + H_2.$$

Полученный водород применяют для синтеза аммиака и других целей.

При обработке хлором и бромом (галоидировании) метана и других алканов получаются продукты замещения. Например, из метана и хлора можно получить следующие продукты:

$$CH^4 + C1_2 \rightarrow CH_3Cl + HC1;$$

хлористый
метил
$$CH_4 + 2\,C1_2 \rightarrow CH_2C1_2 + 2HC1;$$
хлористый
метилен
$$CH_4 + 3\,C12 \rightarrow CHC1_3 + 3\,HC1;$$
хлороформ
$$CH_4 + 4C1_2 \rightarrow CC1_4 + 4HC1.$$
четырех-
хлористый
углерод

Аналогично при реакции с бромом цолучают бромзамещенные производные метана. Метан служит также сырьем для получения синильной кислоты

$$2CH_4 + 2NH_3 + 3O_2 \rightarrow 2HCN + 6H_2O,$$
$$[Pt - Ro],1000 - 1100\ ^0C$$

а также для производства сероуглерода C_2S, нитрометана CH_3NO_2, который используют как растворитель для лаков.

Этан служит сырьем для производства этилена путем пиролиза. Этилен в свою очередь является исходным сырьем для получения окиси этилена, этилового спирта, полиэтилена, стирола и др.

Пропан используют для выработки ацетона, уксусной кислоты, формальдегида и др., бутан – для получения олефинов: этилена, пропилена, бутиленов, а также ацетилена и бутадиена (сырья для синтетического каучука). При окислении бутана образуются ацетальдегид, уксусная кислота, формальдегид, ацетон и др.

Все эти виды химической переработки газов более детально рассматриваются в курсах нефтехимии.

8.4. Методы определения состава природных и попутных газов

Для установления качественного и количественного состава смеси газов существуют разнообразные методы *газового анализа.* Эти методы можно принципиально разделить на химические и физические.

В основу *химического* разделения газовых смесей положена способность отдельных газов избирательно поглощаться из смеси различными поглотителями. Реакции взаимодействия газов с жидкими или твердыми поглотителями, как правило, сопровождаются сокращением объема газовой смеси, которое эквивалентно объему газа, вступившего в реакцию (*поглотительный объемный метод*).

Последовательно применяя различные поглотители, извлекают из газовой смеси ее составные части, количество которых определяется измерением уменьшения объема образца газовой смеси, взятой для анализа. Так, в природных и попутных нефтяных газах кислые газы – CO_2, H_2S поглощают раствором щелочи. Оставшийся после такого поглощения газ содержит уже только предельные углеводороды и азот.

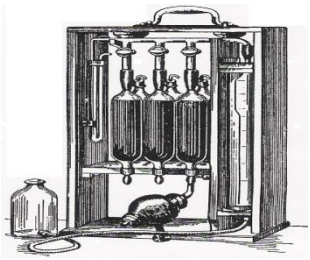


Рис. 8.1. Аппарат Орса

Определение алканов проводят сжиганием газовой смеси в трубке с катализатором (окись меди) при температуре 900–950 ^0C. Все предельные углеводороды при сжигании превращаются в углекислый газ, который поглощается раствором едкого натра. Общее количество углеводородов рассчитывают по количеству образовавшегося углекислого газа.

После поглощения алканов в анализируемой газовой смеси остаются так называемые негорючие газы: азот, гелий и др. Суммарно их определяют как остаток после удаления указанных выше составных частей.

На рис. 8.1 изображен один из распространенных приборов для поглотительного объемного анализа – аппарат Орса. В нем удобно сблокированы системы поглотительных газовых пипеток на одном штативе. Существует очень много видоизменений приборов подобного типа (приборы ВТИ, ВТИ–2 и др.). Рассмотрим более подробно определение отдельных компонентов природного и нефтяного газов.

8.4.1. Определение углекислого газа

Для качественного определения CO_2 используется реакция с баритовой водой: в присутствии следов CO_2 баритовая вода мутнеет вследствие выпадения осадка $BaCO_3$

$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow \downarrow BaCO_3 + H_2O.$$

При содержании CO_2 в газе 0,5 % и выше применяют объемный поглотительный метод, описанный выше. В качестве поглотительных растворов используют растворы едкого натра и едкого калия. Предпочтение отдается обычно раствору едкого калия, так как едкий натр быстрее выделяеет осадок бикарбоната, забивающий поглотительные пипетки и промывные склянки.

В некоторых случаях применяют твердые поглотители: натронную известь, твердый едкий натр и др. Исследуемый газ несколько раз пропускают через трубку с поглотителем до получения постоянного объема непоглощенного газа. Количество углекислого газа вычисляют по разности объемов исходного и остаточного газов.

Для определения малых количеств CO_2 наиболее прост и точен титрометрический метод, пригодный для определения CO_2 при содержании его в газе от 0,002 до 1 %. В качестве поглотителя применяется раствор едкого бария. Количество поглощенного CO_2 определяют титрованием в присутствии индикатора – фенолфталеина и т. п. Если в газовой смеси

присутствуют сернистые соединения (H_2S), то определяют общее количество CO_2 + H_2S поглощением в растворе щелочи, затем отдельную пробу газа анализируют на содержание H_2S, а количество CO_2 определяют из разности.

8.4.2. Определение сернистых соединений

В углеводородных газах сернистые соединения обычно присутствуют в виде сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и др. Чаще всего определение сернистых соединений в природных газах ограничивается определением сероводорода или общей серы.

Определение сероводорода рекомендуется проводить в день отбора образца газа, так как сероводород – соединение нестойкое, и при хранении образца газа, содержащего сероводород, последний окисляется. Анализ образца газа, бедного сероводородом, должен проводиться непосредственно по выходе газа из скважины.

Качественный анализ на присутствие сероводорода основан на следующем: фильтровальная бумажка, смоченная раствором уксуснокислого свинца, в присутствии сероводорода окращивается в бурый или буро-черный цвет. Кроме того, газ, содержащий сероводород, обесцвечивает раствор йода.

Количественно сероводород определяют обычно титрометрически, так как объемным поглотительным методом можно определить лишь общее содержание CO_2 и H_2S. Титрометрическое (йодометрическое титрование) определение сероводорода основано на реакции последнего с йодом и состоит в обработке газа титрованным раствором йода и последующем оттитровывании избыточного йода.

При пропускании газа, содержащего сероводород, через раствор йода происходит следующая реакция:

$$H_2S + I_2 \rightarrow 2HI + S.$$

Определенный объем газа пропускают через барботажную склянку, в которой помещен раствор йода определенной концентрации. При этом сероводород взаимодействует с йодом по указанной выше реакции. Непрореагировавший йод

нейтрализуют раствором гипосульфита натрия определенной концентрации, а затем снова оттитровывают (в присутствии крахмала в качестве индикатора) раствором иода. Количество сероводорода X в граммах рассчитать по формуле

$$X = \frac{34TA}{254},$$

где T – титр раствора иода; A – количество раствора иода, пошедшее на титрование ($см^3$); 34 – молекулярная масса сероводорода; 254 – молекулярная масса йода.

Существует метод общего определения серы, который состоит в сжигании исследуемого газа с кислородом воздуха, окислении образовавшегося сернистого газа перекисью водорода и титровании полученной серной кислоты.

8.4.3. Определение азота

Содержание азота и других инертных газов может быть определено прямым и косвенным путем. В аналитической практике чаще всего не проводят прямого определения азота, а принимают за азот весь газ, оставшийся в анализируемой смеси после удаления всех других компонентов с помощью объемного поглотительного метода (CO_2, H_2S) и сжигании алканов. Пользуются также и более надежным методом – сжиганием отдельной пробы газа в специальном приборе и определением азота по остатку.

В ряде случаев, например, при анализе газа неизвестного происхождения, газа нового месторождения и т. п., когда требуется установить, что негорючий остаток представляет собой именно азот (или определить содержание азота в этом негорючем остатке газа), прибегают к прямому определению азота. Наиболее простой метод прямого определения азота заключается в связывании его в аммиак и титрометрическом определении полученного аммиака. Остальные инертные газы определяют по разности между общим содержанием азот + инертные газы и содержанием азота, определенным прямым методом.

8.4.4. Газовый анализ предельных углеводородов

Как уже было сказано выше, химический анализ предельных углеводородов основан на сжигании их с кислородом до CO_2 и последующем определении последнего поглощением в водном растворе щелочи. Однако таким образом можно получить сведения лишь об общем содержании газообразных алканов. После отделения и определения содержания неуглеводородных газов смесь углеводородных газов наиболее удобно разделить на компоненты и определить их количественное содержание с помощью низкотемпературной ректификации; значительная разница в температурах кипения позволяет достаточно анализировать подобные смеси газов.

Для анализа смеси углеводородных газов в лабораторной практике приняты два метода низкотемпературного разделения этих газов на компоненты: 1) разгонка при низких давлениях и температурах и 2) низкотемпературная ректификация при атмосферном давлении.

Метод разгонки при низких давлениях и температурах обеспечивает практически полное разделение углеводородов с большим интервалом температур кипения – метана, этана, пропана и бутана. Этот метод чаще всего используют для анализа природных и попутных газов. Анализируемый газ охлаждается и переходит в жидкое состояние. Смесь разделяют, откачивая паровую фазу, имеющуюся над охлажденной жидкостью. Так как давление паров компонентов смеси над поверхностью сжиженного газа зависит от температуры, соответствующим подбором температуры анализируемую смесь можно разделить на отдельные компоненты и фракции.

Таким образом, метод разделения смеси газов на компоненты, основанный на различии в давлениях паров разных углеводородов при определенных температурах, полностью аналогичен разгонке какой-либо жидкой смеси, например бензина.

Для примера ниже приведены отношения давлений паров первых членов метанового ряда при низких температурах:

Температура, ^0C	Углеводороды	Отношение давлений паров
–180	$CH_4 : C_2H_6$	80 : 0,1
–150	$C_2H_6 : C_3H_8$	4 : 0,4
–120	$C_3H_8 : C_4H_{10}$	5 : 0,2

Как видно из этих данных, три первых члена ряда – метан, этан и пропан – значительно отличаются между собой по давлению паров; соответственно при разгонке достигается их вполне удовлетворительное разделение. Для следующих членов ряда – бутана и изобутана – различие в давлении паров уже гораздо меньше, и разделить их разгонкой затруднительно. В этом случае, как правило, прибегают к низкотемпературной ректификации. Низкотемпературная ректификация газов принципиально ничем не отличается от ректификации смесей жидких компонентов.

Все перечисленные выше методы газового анализа широко применялись до появления более современных методов исследования – газовой хроматографии, масс-спектрометрии, инфракрасной спектрометрии.

В настоящее время можно сказать, что газовая хроматография вытеснила остальные методы газового анализа. Существенными особенностями ее являются: быстрота, высокая точность, возможность проводить анализ, работая с малыми образцами газа (1–100 $см^3$), автоматизация процесса анализа. Газовую хроматографию применяют сейчас и в исследовательских целях, и для проведения массовых анализов природного газа при его добыче. Существующий в настоящее время государственный стандарт (ГОСТ 10679–63) предусматривает анализ на газовом хроматографе ХТ–3.

Масс-спектрометрия – также распространенный в настоящее время метод анализа. При помощи ее выполняется полный анализ углеводородных и других (CO_2, H_2S, H_2 и т. п.) компонентов, входящих в состав природных газов.

С помощью методов ИК-спектроскопии можно судить о наличии в молекулах газа тех или иных структурных групп пространственных (*цис*- и *транс*-) изомеров и т. п. Этот метод применяют для определения чистоты индивидуальных газов,

состава газообразных углеводородов (особенно углеводородов C_4) и анализа природных и нефтяных газов.

8.4.5. Хроматографические методы разделения и анализа нефтей и газов

Идея хроматографического метода – использование для разделения веществ давно известного явления избирательной сорбции – принадлежит русскому ботанику Цвету. В 1903 г. Цвет сформулировал принцип метода и показал возможность практического его осуществления в жидкостно-адсорбционном варианте для разделения хлорофилловых пигментов листьв на составляющие с различной окраской. Отсюда происходит название метода *хроматография*, т. е. цветность. Однако сам Цвет высказал предположение, что метод применим не только к окрашенным, но и к бесцветным веществам.

Таблица 8.1

Классификация методов хроматографии по агрегатному состоянию подвижной и неподвижной фаз

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Название и принятое обозначение	Вариант хроматографии
Жидкая (растворитель)	Газовая (газ-носитель)	Распределительная газожидкостная (ГЖХ)	Колоночная, капиллярная, с программированием температуры.
	Жидкая	Распределительная жидкостная (ЖЖХ)	Колоночная, бумажная.
Твердая (адсорбент)	Газовая (газ-носитель)	Адсорбционная газовая (ГАХ)	Колоночная, с программированием температуры.
	Жидкая	Адсорбционная жидкостная (ЖАХ)	Ионообменная, колоночная, тонкослойная, градиентно-элюентная

Хроматография – физико-химический метод разделения, основанный на распределении разделяемых компонентов между двумя фазами – неподвижной и подвижной, непрерывно протекающей через неподвижную фазу.

В настоящее время известно много вариантов хроматографии, которые классифицируются по различным признакам. В зависимости от природы явлений, лежащих в основе разделения, различают адсорбционную, распределительную и осадочную хроматографию. В основе адсорбционной хроматографии – использование неодинаковой адсорбируемости разделяемых веществ на твердой поверхности адсорбента. В основе распределительной хроматографии – поглощение разделяемых соединений жидкостью, различия в растворимости, в значениях коэффициентов распределения между двумя сосуществующими жидкими фазами или жидкой и газовой фазой.

В осадочной хроматографии используется явление образования нерастворимых соединений в результате химических реакций разделяемых веществ с реактивом – осадителем.

Наибольшее распространение получила классификация разновидностей хроматографии по признаку агрегатного состояния сосуществующих фаз (табл. 8.1).

Разделение компонентов может осуществляться в колонках насадочного типа (колоночная хроматография), капиллярах, заполненных неподвижной жидкой фазой (капиллярная хроматография), на фильтровальной бумаге (бумажная хроматография), на тонком слое сорбента, нанесенном на стеклянную пластинку (тонкослойная хроматография). Все варианты хроматографии являются молекулярными, а жидкостно-адсорбционная хроматография может быть и ионообменной, осуществляемой при обмене ионов разделяемых компонентов с поверхностными ионами ионообменного адсорбента.

В соответствии с методикой проведения анализа различают три варианта хроматографии (рис. 8.1): фронтальный (*а*), проявительный, или элюентный (*б*) и вытеснительный (*в*) .

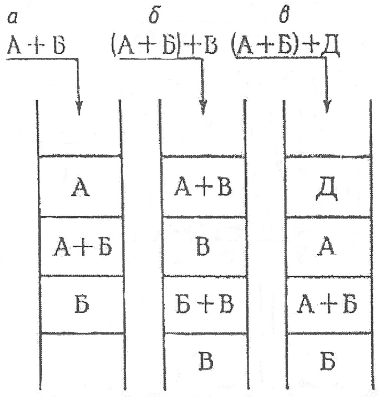


Рис. 8.1. Схемы хроматографического анализа:
а – фронтальный вариант; б – проявительный (или элюентный) вариант;в – вытеснительный вариант

При *фронтальном* анализе смесь компонентов А + Б непрерывно пропускают через хроматографическую колонку с сорбентом до тех пор, пока не выйдет слабо сорбирующийся компонент Б, затем из колонки начинает выходить смесь компонентов. Метод не нашел широкого применения, так как не даёт полного разделения: в чистом виде выделяется только наиболее слабо адсорбирующийся компонент.

При *проявительном* (*элюентном*) анализе в колонку вводится определенное количество смеси А + Б и проявитель (растворитель или газ-носитель) В, сорбирующийся слабее, чем компоненты смеси. Происходит смещение компонента Б относительно А, разделение зон. Вариант получил наиболее широкое применение; при правильном выборе условий этот метод позволяет разделить все компоненты и проанализировать смесь.

При *вытеснительном* анализе в колонку вводят смесь А + Б, а затем вытеснитель Д, сорбирующийся сильнее всех компонентов. При этом методе можно получить некоторое количество чистых компонентов А и Б, но полное их разделение не достигается из-за взаимной диффузии на границе зон.

Газожидкостная хроматография, открытая в 1952 г. Джеймсом и Мартином, наиболее широко применяется в нефтехимии и нефтепереработке по сравнению с другими

вариантами хроматографии, а также со всеми прочими физико-химическими и физическими методами анализа. Это обусловлено следующими преимуществами метода:

1. Высокая разделяющая способность – ни один другой метод не позволяет так быстро (в течение 0,5–1 ч) проанализировать фракции нефти, состоящие из десятков и сотен компонентов; предельная эффективность колонок, достигнутая в ГЖХ, составляет приблизительно 10^6 теоретических тарелок;
2. Высокая чувствительность – метод позволяет определить микропримеси с концентрацией до 10^{-10} %; чувствительность детектирования в газах на несколько порядков выше, чем в жидкостной хроматографии;
3. Эксперссность, т. е. малая продолжительность анализа – скорость диффузии в газах приблизительно в 1000 раз выше, чем в жидкостях, поэтому в колонке быстро устанавливается равновесие и достигается высокая удельная эффективность;
4. Малый размер пробы, необходимой для анализа (десятые доли миллиграмма) ;
5. Достаточно высокая точность анализа – средняя относительная погрешность измерения концентраций 5 %, а на хроматографах высокого класса с более тщательной стабилизацией основных параметров – 2 % (отн.);
6. Сравнительная простота аппаратурного оформления.

В ГЖХ используются различия в летучести компонентов смеси, в геометрической структуре их молекул и в интенсивности взаимодействия с неподвижной фазой. Селективные неподвижные фазы обеспечивают различную растворящую способность по отношению к анализируемым веществам и взаимное смещение зон компонентов смеси. Различают селективность как способность к разделению каких-либо двух компонентов, групповую селективность как способность к разделению компонентов двух гомологических рядов, например алканов и аренов, а также селективность по молекулярным массам – способность к разделению компонентов одного гомологического ряда. Как и в процессах экстракции, экстрактивной и азеотропной ректификации, абсорбции, селективность растворителей в ГЖХ можно характеризовать отношением коэффициентов активности разделяемых компонентов в растворителе. Значения

коэффициентов активности связаны с параметрами удерживания компонентов в хроматографической колонке.

Время от момента пуска пробы в колонку до выхода максимума пика называется *временем удерживания* (t_R) (рис. 8.2).

Время удерживания складывается из времени пребывания компонента в газовой фазе t_0 и времени, когда молекулы находятся в сорбированном состоянии, t'_R. Значение t_0 зависит от доли пустот в заполненной колонке («мертвого объема»). Оно может быть определено по времени удерживания практически несорбирующих веществ, например, воздуха. Истинная удерживающая способность колонки характеризуется *исправленным временем удерживания*: $t'_R = t_R - t_0$.

Время удерживания соединений на данной неподвижной фазе зависит от условий хроматографического анализа: скорости газа-носителя, количества растворителя в колонке. Для сравнения удерживания различных соединений на одной и той же неподвижной фазе или одного и того же вещества на различных неподвижных фазах часто используют значения *удельных удерживаемых объемов* (V_g). Удельный удерживаемый объем – это объем газа-носителя, приведенный к нормальным условиям и отнесенный к 1 г растворителя в колонке, который надо пропустить, чтобы элюировать данное вещество:

$$V_g = \frac{Ft'_R}{\omega}\frac{273{,}15}{T}j,$$

где F – объемная скорость газа-носителя; ω – масса растворителя в колонке; T – температура измерителя скорости потока газа-носителя, K; j – поправка, учитывающая сжимаемость газа-носителя в колонке, рассчитываемая по формуле

$$j = \frac{3}{2}\frac{(P_1/P_2)^2 - 1}{(P_1/P_2)^3 - 1},$$

где P_1, P_2 – давление, соответственно, на входе и выходе из колонки.

С помощью удельных удерживаемых объемов можно рассчитать коэффициенты активности разделяемых компонентов в растворителе при состоянии, близком к бесконечному разбавлению, и оценить селективность данной неподвижной фазы:

$$\gamma_i^0 = \frac{273{,}15R}{MV_g P_i^0},$$

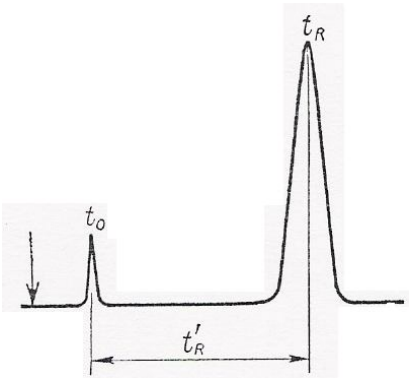


Рис. 8.2. Расчет времени удерживания компонентов при хроматографическом анализе

где R – универсальная газовая постоянная; M – молекулярная масса растворителя; P_i^0 – давление насыщенного пара компонента при температуре колонки.

Для идентификации компонентов смесей широко используют относительные параметры удерживания, в частности, относительное время удерживания

$$t_{отн} = t'_R / t'_{CT},$$

где t'_{ct} – исправленное время удерживания стандартного вещества (чаще всего какого-либо нормального алкана), определенное при тех же условиях, что и t_R^i.

В качестве относительного параметра для идентификации широко используют также индексы Ковача, рассчитываемые по формуле

$$I = 100\frac{\lg t_R^i - \lg t_n}{\lg t_{n+1} - \lg t_n} + 100n,$$

где t_n, t_{n+1} – исправленные времена удерживания нормальных алканов с числом атомов углерода *n* и *(n+1)*.

Сущность системы Ковача состоит в том, что время удерживания данного соединения сопоставляется со временем удерживания нормальных алканов, значения индексов удерживания которых приняты равными числу углеродных атомов, умноженному на 100. При расчете индекса Ковача желательно подобрать алканы так, чтобы идентифицируемое соединение элюировалось между ними.

Значения относительных времен удерживания и индексов Ковача различных веществ, в том числе и углеводородов, на многих типичных неподвижных фазах приведены в справочной литературе. Сопоставляя относительные характеристики удерживания компонентов анализируемой смеси с литературными данными, проводят идентификацию. При наличии предполагаемого вещества в чистом виде некоторое количество его добавляют к анализируемой смеси и наблюдают за изменением высоты и формы пика. Если пик принадлежит добавляемому соединению, то его высота должна увеличиться, а ширина на половине высоты остаться неизменной. Для повышения достоверности идентификации аналогичный приём повторяют, используя колонку с другой неподвижной фразой, отличающейся по полярности от первой.

При отсутствии эталонов или эталонных смесей для идентификации могут быть использованы линейные зависимости между величинами $\lg V_g$(или индексов удерживания) и такими характеристиками анализируемых веществ, как число углеродных атомов в молекуле, температура кипения, логарифм давления насыщенного пара. Эти зависимости, как правило, достаточно хорошо выполняются для соединений одного гомологического ряда.

Для идентификации сложных смесей, нестабильных веществ, практически нелетучих высокомолекулярных соединений часто используют *аналитическую реакционную газовую хроматографию*

– вариант, в котором хроматографический и химический анализ сочетаются в единой хроматографической схеме. Задача метода состоит в том, чтобы в результате химических реакций получить новую смесь, компоненты которой разделяются или идентифицируются лучше, чем компоненты исходной смеси. Широкое применение при этом находит метод вычитания, при котором проводят два хроматографических анализа – исходной смеси до и после поглощения определенной группы компонентов. Таким способом можно, например, устанавливать наличие во фракциях непредельных углеводородов, селективно поглощая их в реакторе с силикагелем, обработанным серной кислотой. При реакционной газовой хроматографии используются также реакции гидрировании и дегидрирования, этерификации, пиролиза высокомолекулярных соединений.

Широко применяется и *хромато-масс-спектрометрия* – хроматографическое разделение смеси и идентификация компонентов по масс-спектрам.

В ряде случаев индивидуальные компоненты выделяют препаративной хроматографией и идентифицируют спектральными или другими независимыми методами.

Идентификация отдельных групп соединений возможна с помощью специальных детекторов, имеющих повышенную чувствительность к данным соединениям. Так, кулонометрический детектор, действие которого основано на титровании продуктов сгорания элюата электролитическим бромом, может использоваться для анализа сернистых соединений. Электронозахватный детектор имеет высокую чувствительность к фосфорным, галогенсодержащим соединением, обладающим большим сродством к электрону.

Хроматографические методы позволяют проводить не только идентификацию, но и количественный анализ. Состав смеси можно рассчитать по площадям пиков, которые определяются при помощи интеграторов, планиметров, взвешиванием вырезанных пиков или рассчитываются как произведение высоты пика на его ширину на половине высоты. При узких или не полностью разделяющихся пиках меньшую погрешность при расчете состава дает использование вместо площадей пиков,

пропорциональных им значений произведений высот пиков на время или удельный удерживаемый объем.

В связи с тем, что чувствительность детекторов к различным соединениям неодинакова, при количественном анализе смесей необходимо учитывать поправочные коэффициенты. При этом можно использовать несколько методов.

Метод нормализации основан на том, что сумма площадей (∑Si) всех пиков с учетом поправочных коэффициентов принимается за 100 *%*. Калибровочные коэффициенты Ki определяют, анализируя стандартную смесь известного состава, состоящую из компонентов, что и анализируемая смесь. Для одного из компонентов принимается Ki = 1 и рассчитываются поправочные коэффициенты для остальных компонентов. Состав анализируемой смеси рассчитывают по формуле

$$X_i = \frac{K_i S_i}{\sum K_i S_i} 100.$$

Метод может использоваться лишь в случае, если все компоненты смеси регистрируются на хроматограмме.

Метод внутренней нормализации удобнее всего использовать, если не все компоненты смеси регистрируются на хроматограмме или если необходимо определить содержание, лишь одного или нескольких компонентов в смеси. Метод основан на добавлении к анализируемым компонентам известных количеств вещества, выбранного в качестве внутреннего стандарта (или метки). Для калибровки проводят хроматографический анализ ряда смесей стандарта с каждым из анализируемых компонентов при различных их соотношениях. Затем известное количество внутреннего стандарта добавляют к анализируемой пробе и, определив соотношение площадей пиков искомого компонента и стандарта, по калибровочному графику рассчитывают концентрацию компонентов в смеси.

Метод абсолютной калибровки может применяться при анализе газовых смесей. В этом случае в колонку дозируют определенные количества компонента (qi), измеряют площади пиков (Si) и строят калибровочный график Si = f(qi). Дозируя затем известное количество смеси в колонку и пользуясь

калибровочным графиком, рассчитывают содержание компонента в смеси.

Способ применяется редко из-за погрешностей при дозировании микрошприцем (особенно велики погрешности при дозировании жидкостей) и необходимости строго постоянного режима работы хроматографа при калибровке и анализе. Методы внутреннего стандарта и нормализации не требуют знания количества пробы, введенной в колонку.

Капиллярная хроматография, открытая в 1957 г. Голэем, значительно расширила аналитические возможности хроматографии, в частности, при исследовании индивидуального состава нефтяных фракций. Капиллярные колонки – это металлические или стеклянные свернутые в спираль капилляры с внутренним диаметром около 0,25 *мм* и длиной в несколько десятков метров, заполненные неподвижной фазой – растворителем. Благодаря большой длине капиллярные колонки значительно более эффективны, чем обычные набивные колонки, заполненные твёрдым носителем с нанесённым растворителем, длина которых составляет несколько метров. Эффективность капиллярных колонок составляет до 3000–5 000 теоретических тарелок на 1 *м*, т. е. при длине 200 *м* эффективность может достигать 10^6 теоретических тарелок. Такие колонки успешно используются для разделения соединений с очень близкими летучестями, в том числе при анализе изотопов и изомеров.

При использовании набивных колонок даже анализ изомерных углеводородов С6 представлял определенные трудности, а капиллярные колонки с неполярной неподвижной фазой – скваланом позволяют анализировать все изомеры не только гексана, но и гептана, октана. Применение капиллярных колонок позволило провести почти полную идентификацию компонентов бензиновых фракций нефтей, перегоняющихся до 175 ^0C. Присутствующие в этих фракциях алкилбензолы можно анализировать после предварительного их выделения жидкостной адсорбционной хроматографией или экстракцией или без предварительного выделения, непосредственно в исходной фракции – на колонках с высокоселективными неподвижными фазами. Например, на полиэтиленгликоле (ПЭГ–600) индекс удерживания бензола при 100 ^0C равен 988, т.

е. бензольный пик на хроматограмме выходит между нонаном и деканом. На еще более высокоселективной фазе – N,N'-бис (2-цианоэтил) формамиде индекс удерживания бензола при 180 ^{0}C равен 1800, т. е. бензол удерживается так же, как октадекан.

Промежуточное положение между обычными набивными и капиллярными колонками занимают микронабивные колонки, имеющие внутренний диаметр 0,8–1 *мм*. Эффективность микронабивных колонок на единицу длины выше, чем капиллярных, за счет меньшей доли пустот в колонке. Микронабивные колонки эффективнее и обычных набивных с диаметром в несколько миллиметров, так как в них меньшую роль играют поперечная диффузия, стеночный эффект, приводящие к размыванию хроматографических полос.

ГЖХ с насадочными колонками позволяет анализировать и предварительно выделенные другими методами группы высококипящих углеводородов, в частности нормальных алканов, аренов. Температура анализа при этом должна быть такой, чтобы обеспечить давление пара последних компонентов смеси, выходящих из колонки, приблизительно 133 *Па*. Верхний температурный предел работы колонок лимитируется летучестью неподвижной фазы и термостабильностью анализируемых веществ. Применение твердых носителей, пропитанных очень небольшим количеством растворителя (< 1 %), позволяет уменьшить время удерживания компонентов и температуру анализа. Тот же эффект достигается при проведении газовой хроматографии с программированием температуры и давления. Использование этих методов позволило на таких высококипящих неподвижных фазах, как силиконовая смазка, полифениловая смола проанализировать не только производные нафталина и дифенила, но и другие полициклические и ароматические углеводороды от антрацена до бензперилина, а также смеси нормальных алканов до С68.

Большое распространение ГЖХ по сравнению с газовой адсорбционной хроматографией обусловлено широким выбором различных по селективности неподвижных жидкостей, создающим большие возможности для анализа разнообразных смесей. Кроме того, благодаря высокой однородности

жидкостей изотермы растворимости практически линейны, и в связи с этим пики анализируемых соединений, как правило, симметричны. Выбор же адсорбентов ограничен и они неоднородны, что приводит к нелинейности изотерм адсорбции, размыванию и несимметричности пиков, к ухудшению разделения.

Однако и ГЖХ не свободна от недостатков: летучесть и нестабильность неподвижных фаз затрудняет анализ микропримесей, а также высокомолекулярных соединений при высоких температурах; слабая растворимость газов в жидкостях и слишком малое время удерживания затрудняют анализ низкокипящих соединений методом ГЖХ.

Газовая адсорбционная хроматография отличается большей термической стабильностью неподвижных фаз – адсорбентов и может успешно применяться как при высоких температурах для анализа высококипящих соединений, так и при низких – для анализа природных и нефтяных газов. Для анализа слабо адсорбирующихся молекул газов и легкокипящих углеводородов используют адсорбенты с большой удельной поверхностью – цеолиты, тонкопористые силикагели. По мере увеличения объема анализируемых молекул необходимо применять макропористые адсорбенты с менее развитой поверхностью. Выпуск однородных адсорбентов, в частности цеолитов и пористых полимеров, так называемых порапаков, на основе сополимеров стирола, этилстирола и дивинилбензола позволил уменьшить несимметричность пиков и расширить область применения ГАХ.

Интересным адсорбентом для ГАХ является графитированная сажа. Адсорбция на ней осуществляется за счет неспецифических дисперсионных сил, и при разделении смесей определяющую роль играет число контактов звеньев молекулы с плоской поверхностью частиц сажи. Например, время удерживания углеводородов С6 в соответствии с уменьшением поверхности контакта изменяется в следующем ряду: гексан > бензол > > циклогексан. Графитированную сажу применяют и для анализа изомеров и изотопов.

Жидкостная адсорбционная хроматография применяется для группового разделения углеводородов на алкано-циклоалкановую и ареновую фракции, а также для разделения

аренов по степени цикличности. Хроматографические колонки заполняются силикагелем или двойным адсорбентом – окисью алюминия и силикагелем. В качестве десорбентов при анализе керосиновых и масляных фракций для вымывания насыщенных углеводородов используют нормальные алканы С5–С7, для десорбции ароматических и гетероатомных компонентов – бензол, спиртобензольные смеси, ацетон, хлороформ. Применение ступенчатого или непрерывного увеличения полярности подвижной фазы позволяет значительно уменьшить время удерживания веществ. Этот метод называется градиентным элюированием.

Пробу хроматографируют, разделяют на хроматографические фракции, определяют выход каждой фракции после отгона растворителей, показатель преломления n_d^{20}, дисперсию и строят хроматограмму n_d^{20} – по оси ординат – и выход фракций – по оси абсцисс. Хроматограмма помогает сгруппировать соседние фракции. Фракции до резкого подъема кривой n_d^{20} относят к алкано-циклоалкановым. Границу между алкано-циклоалканами и аренами можно определять и по возрастанию дисперсии, а также по резкому увеличению объемов растворителя, пошедшего на десорбцию микрофракций.

Проводя жидкостное адсорбционное хроматографирование алкано-циклоалканов (для фракций с началом кипения $\approx 250\ ^0C$), можно сконцентрировать углеводороды по следующим подгруппам: 1) нормальные или слаборазветвленные алканы, застывающие выше $20\ ^0C$; 2) разветвленные алканы изостроения (n_d^{20} 1,45–1,47); 3) моноциклические циклоалканы (n_d^{20} 1,47–1,48); 4) бициклические циклоалканы (n_d^{20} 1,48 – 1,49); 5) три- и полициклические циклоалканы (до резкого увеличения объема растворителя при десорбции). Арены можно также подразделить на легкие, в основном моноциклические ($n_d^{20} < 1{,}53$), средние – бициклические (n_d^{20} 1,53–1,55) и тяжёлые – три- и полициклические ($n_d^{20} > 1{,}55$). После тяжелых аренов иногда наблюдается понижение показателя преломления, и затем выделяются смолистые вещества.

Зона аренов в хроматографической колонке может быть установлена при освещении ультрафиолетовым светом – на

этом основано применение ультрахроматографии. Арены керосиногазойлевых фракций при этом люминесцируют – светятся ярко-голубым светом. По отношению длины люминесцирующей зоны к общей длине углеводородных зон рассчитывают объемное содержание аренов в смеси. Арены бензиновых фракций не дают флуоресценции в ультрафиолетовом свете, но ультрахроматографию можно использовать и в этом случае, добавляя к анализируемой фракции флуоресцирующие индикаторы.

Ультрахроматографию со смешанными флуоресцирующими индикаторами можно использовать и для определения группового химического состава фракций, содержащих не только арены, но и алкены. При этом алкены располагаются между зонами аренов и алканов и циклоалканов, и границы зон имеют различную окраску.

Жидкостная хроматография при исследовании химического состава нефтей применяется ограниченно. Осуществляться она может в колонках с носителем, пропитанным растворителем, или на бумаге. Так, методом ЖЖХ возможно концентрирование алканов из смесей с моно- и бициклическими циклоалканами бензиновых фракций при использовании в качестве неподвижной фазы анилина или метилового эфира этиленгликоля на силикагеле, а в качестве подвижной фазы – перфторалифатических соединений, обладающих повышенной растворяющей способностью по отношению к алканам.

В последнее время наблюдается возрождение ЖЖХ благодаря созданию совершенных жидкофазных хроматографов с чувствительными детекторами и автоматической записью хроматограмм. Для повышения скорости анализа и эффективности разделения ЖЖХ проводят под давлением до 30 *МПа*. Наиболее целесообразно использование ЖЖХ для исследования высокомолекулярных соединений нефти.

Бумажная хроматография, открытая в 1941 г. Мартином и Синджем, является одним из вариантов ЖЖХ. Роль хроматографической колонки выполняют полоски пористой бумаги, неподвижной фазой служит вода, удерживаемая волокнами целлюлозы, а подвижной фазой – органические растворители. Бумажная хроматография применяется при

анализе смолистых веществ и асфальтенов. Полоску бумаги погружают в спиртобензольный раствор образца и оставляют на 12–14 *ч*, в течение которых на бумаге образуется хроматограмма, а растворитель улетучивается. При облучении бумаги ультрафиолетовым светом зона смол дает ярко-желтую люминесценцию, а асфальтены – темно-коричневую.

Вместо бумажной хроматографии можно использовать тонкослойную хроматографию. Адсорбент, например силикагель, распределяют равномерным слоем толщиной ≈ 1 *мм* на стеклянной пластине, для закрепления слоя добавляют инертное вяжущее вещество. Анализируемый образец наносят на один край пластины и погружают ее в растворитель, которые постепенно мигрирует в слое адсорбента. При этом происходит образование зон компонентов образца, причем, как в хроматографической колонке, быстрее всего перемещаются наименее полярные компоненты.

Гель-хроматография является еще одним вариантом жидкостной хроматографии, в котором разделение компонентов осуществляется в соответствии с размером их молекул. Во всех хроматографических методах разделения вещества, особенно относящиеся к одному гомологическому ряду, элюируют в порядке возрастания молекулярной массы. При гель-хроматографии порядок выхода обратный: небольшие молекулы попадают в сетку геля и удерживаются в ней, в то время как большие молекулы не могут проникнуть в полимерную сетку и вымываются из колонки первыми.

Для разделения высокомолекулярных компонентов нефтей применяют два типа гелей: пористые полимеры и алкилированные сефадексы – полимеры типа полисахаров или декстранов, которые благодаря алкилированию набухают в органических растворителях и становятся пригодными для анализа углеводородов. Используя гели полистирола, удалось провести фракциирование асфальтенов по молекулярным массам.

Хроматография используется не только для идентификации и анализа смесей, но и для выделения отдельных компонентов.

Препаративная хроматография благодаря высокой разделяющей способности колонок и использованию селективных

неподвижных фаз позволяет разделять практически любые смеси, в том числе азеотропы и изомеры. Для выделения веществ с целью последующей идентификации другими методами можно пользоваться препаративными приставками к обычным хроматографам с колонками диаметром до 20 *мм* и производительностью несколько десятков граммов вещества в сутки. Для выделения соединений с целью исследования их свойств или использования в лабораторных синтезах применяют специальные препаративные хроматографы с колонками диаметром 100–200 *мм* и производительностью 1 *кг/сут.* и более. Для получения реагентов промышленного синтеза используется производственная хроматография – колонны диаметром 1–3 *м*, имеющие производительность до 1000 *т/год*.

Основной недостаток препаративной хроматографии – сравнительно низкая производительность. Увеличение диаметра колонок приводит к снижению эффективности разделения из-за стеночного эффекта: плотность неподвижной фазы у стенок колонки при их набивке всегда меньше, чем в центре. Поэтому доля пустот и скорость потока у стенок больше, чем в центре, что приводит к размыванию хроматографических полос.

Для повышения производительности возможно вместо обычного периодического процесса, при котором в каждый момент времени в разделении принимает участие только часть сорбента, применение непрерывной хроматографии с противоточным движением сорбента и подвижной фазы. Наиболее перспективен вариант, в котором слой сорбента неподвижен относительно стенок вращающейся кольцевой колонны, а газ-носитель может вводиться в различных точках колонны.

Увеличение производительности достигается и при применении нового метода – хромадистилляции, различные варианты которого предложены Жуховицким с сотрудниками. Этот метод находится на стыке хроматографии и ректификации, когда хроматография осуществляется с использованием в качестве неподвижной фазы компонентов разделяемой смеси. В трубку с инертным наполнителем – стеклянными или металлическими шариками – вводят разделяемую смесь и пропускают газ-носитель. При этом на заднем фронте жидкости

происходит испарение, а на переднем при охлаждении обеспечивается процесс конденсации.

Метод можно использовать в аналитических и препаративных целях, а также для получения кривых истинных температур кипения (НТК) нефтяных фракций. Преимущество хромадистилляции перед ректификацией в последнем случае – в более четком разделении вплоть до полного разделения компонентов и в значительно меньших количествах пробы (≈ 0,1 *мл*) для анализа.

8.4.6. Исследования на компьютерном хроматографе

Хроматограф «КРИСТАЛЛ–200 М», предназначен для анализа жидких и газовых проб сложных органических соединений с температурой кипения до 400 ^{0}C, в том числе содержащих галогены, фосфор, серу при выполнении лабораторных исследований и аналитическом контроле производственных процессов,микробиологической, пищевой, химической промышленностях и других отраслях народного хозяйства, с целью идентификации компонентов анализируемой смеси и измерение их относительного или абсолютного количества.

В медицинских исследованиях хроматограф используется для анализа наркотических и лекарственных средств, ядовитых веществ и других сложных органических соединений.

Структура хроматографического комплекса:

- сервисные устройства;
- сменные модули;
- сменные аналитические устройства;
- методика анализа.

Конструкция хроматографа позволяет использовать сменные аналитические модули. Сменные аналитические модули позволяют быстро перенастраивать хроматограф с методики на методику. Замена модулей проводится за считанные минуты объединение всех звеньев аналитического тракта. Испаритель, колонки, детекторы в едином легкосъемном модуле позволяют повысить точность и надежность результатов

при высокой скорости выполнения анализа, гибкость и универсальность всей системы в целом.

Новые возможности одновременной работы с двумя колонками различных типов: капиллярными и насадочными, одновременное четырехканальное детектирование с автоматическим перераспределением потока элюата между детекторами.

Возможности хроматографа:

- использование полного набора детекторов;
- полная автоматизация;
- ввод пробы;
- контроль параметров работы – до обработки получаемой информации и результатов анализа в виде документов;
- современная система управления.

Дополнительно к хроматографу предлагается:

1) компьютер с принтером;

2) капиллярные кварцевые и насадочные стеклянные колонки (как

пустые, так и заполненные);

3) комплексная газовая арматура (для оборудования хроматографических лабораторий, в том числе компрессор для воздуха с элементами автоматики, генератор водорода);

4) обучающая программа работы на хроматографе;

5) адаптация оборудования программного обеспечения и методики анализа под конкретную задачу пользователя, ремонт хроматографической аппаратуры. Аппаратно-программный комплекс позволяет решать следующие задачи:

- анализ наркотических, лекарственных и ядовитых веществ;
- исследование биожидкостей организма в клинических химических лабораториях при физиологическом и патологическом состояниях;
- идентификацию анализируемых соединений при производстве судебно-химических и химико-токсикологических экспертиз;
- определение микроколичеств вредных и токсических веществ в различных объектах окружающей среды (вода, воздух, почва), продуктах питания, биологических субстанциях, в частности определение микроколичеств хлор-, фосфор-,

азотсодержащих пестицидов, триазеновых гербицидов, парафиновых и ароматических углеводородов, бифенилов, диоксанов, фенолов, количественное определение ацетона, уксусного и пропионового альдегидов, этилового спирта, анализ этиленгликоля, диэтиламина;

- анализ воздуха рабочей зоны на наличие ПДК окисы этилена;
- анализ состава природного газа: идентификация и количественное определение компонентного состава природного газа.

Специальное программное обеспечение позволяет определить низшую и высшую теплоту сгорания, плотность природного газа по воздуху, средние значение низшей и высшей теплоты сгорания за любой период времени, создавать банк данных результатов анализов за несколько лет. При подводе природного газа к хроматографу от газопровода, проводить анализы через определенный интервал времени в автоматическом режиме круглосуточно.

Уникальные особенности системы управления хроматографа «КРИСТАЛЛ–200М»:

Применение новых технологических, конструкторских, схемотехнических, программных решений для системы управления позволил значительно улучшить потребительские свойства системы управления и хроматографа в целом. Основой системы управления является одноплатный микропроцессорный контролер, на котором размещены законченные функциональные узлы системы управления, выполненные на элементной базе ведущих западных производителей электронных компонентов с высоким уровнем надежности. Измерение сигналов детекторов производится одновременно по 4-м каналам. Электронная цифровая система регулирования обладает 20-разрядным разрешением малым уровнем собственных шумов, обеспечивает точность поддержания температур объектов до 0,05 ^{0}C и расходов газа до 0,03 *см/мин*. Повышенная яркость и уменьшенная величина точек индикатора позволяет без усталости работать долгое время с прибором.

Взаимодействие хроматографа и компьютера, новый протокол обмена данными позволяет осуществлять полный

контроль хроматографа компьютером, а именно задание всех режимов работы, получение исчерпывающей информации о состоянии хроматографа.

Программа сбора и обработки хроматографической информации хроматографа «КРИСТАЛЛ–200 М».

Тонкая настройка алгоритма выявления пиков на хроматограмме избавит нас от лишних хлопот при проведении серий однотипных анализов: полное управление и контроль за режимом работы хроматографа из программы позволит нам более оперативно следить за ходом анализа.

Идентификация компонентов по отношению откликов детекторов на нескольких колонках позволяет получать более достоверные результаты. Максимальное количество обсчитываемых пиков, компонентов зависит от возможностей компьютера.

ГЛАВА 9. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

9.1. Методы ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии

Известно, что при прохождении через вещество лучей от источника излучения это вещество поглощает лучи только определенной длины волны (частоты), и по закону Кирхгофа само вещество излучает только те лучи, которые оно в данных условиях поглощает. В результате этого каждая молекула, каждый атом или ион дают характерные частоты в спектре поглощения, спектре испускания или спектре комбинационного рассеяния. Спектр – это распределение энергии излучения, испускаемого (поглощаемого) телом по частотам или длинам волн. Задача качественного спектрального анализа заключается в обнаружении этих характеристических частот и сравнении их с частотами индивидуальных веществ. Для количественного анализа требуется еще оценка интенсивности излучения [13,17].

В случае атомов или ионов, содержащих одно атомное ядро, полная энергия частицы представляет собой энергию взаимодействия электронов между собой и ядром. Электрон, вращающийся вокруг ядра по определенной орбите, обладает определенным запасом энергии, но не излучает ее. Поглощение и излучение энергии наблюдается при переходе электрона с одной орбиты на другую, т. е. с одного энергетического уровня на другой. При этом разность энергий начального и конечного состояний воспринимается или отдается в виде энергии фотона, которая выражается уравнением

$$Енач - Екон = h\nu_{ин},$$

где h – постоянная Планка (квант действия); $\nu_{ин}$ – частота излучения, которое возникает при изменении энергии тела от Енач. до Екон.

Частота ν измеряется в герцах ($1\ Гц = c^{-1}$) и определяется отношением

$$\nu = \frac{c}{\lambda},$$

где с – скорость распространения излучения; λ – длина волны в ангстремах (1 Å = 10–8 *см*).

Для характеристики спектров часто применяется так называемое *волновое число,* – величина, обратная длине волны в пустоте, показывающее, сколько раз длина волны укладывается в 1 *см*. Волновое число выражается в обратных сантиметрах ($см^{-1}$).

Для исследования углеводородов определяют их спектры поглощения в ультрафиолетовой области, в инфракрасной области и спектры комбинационного рассеяния.

Полосы поглощения в электронном спектре характеризуются длиной волны (λ) и интенсивностью поглощения. Интенсивность полос поглощения определяется вероятностью электронного перехода; измеряется она обычно величиной молярного коэффициента поглощения в максимуме полосы (εмакс или lg εмакс).

Для аналитических целей в ультрафиолетовой области служат полосы поглощения в области длин волн 210–470 *мμ*. Парафины и нафтены не дают характерных полос поглощения в этой области. Углеводороды, содержащие сопряженные двойные связи, обычно поглощают в области 210–240 *мμ*. Наибольшее значение ультрафиолетовая спектроскопия имеет для изучения ароматических углеводородов. В области 240–280 *мμ* можно определять бензол и толуол в смеси с парафинами, нафтенами и олефинами. Ксилолы и этилбензол мешают определению бензола и толуола и должны быть удалены из исследуемого образца перегонкой. Сернистые соединения, диолефины, некоторые олефины и ацетилены тоже должны быть предварительно удалены из образца обработкой растворами ацетата или нитрата ртути. Ароматические углеводороды состава С8–С9 анализируют после предварительного фракционирования и после очистки водным раствором ацетата или нитрата ртути. Они определяются в области длин волн 261–274 *мμ*.

Сопряжение двойных связей вызывает смещение полос поглощения в длинноволновую сторону с одновременным увеличением их интенсивности. Таким образом, УФ-спектроскопию можно использовать для анализа

полиеновых и ароматических структур, остальные углеводороды «прозрачны» в средней ультрафиолетовой области. При анализе продуктов термической переработки нефтяных фракций, в которых возможно присутствие полиенов, их необходимо предварительно отделить от ароматических углеводородов.

Таблица 9.1

Типы ароматических углеводородов, анализируемые в ультрафиолетовой области

Соединения ряда	Характеристические полосы поглощения, *мμ*	Соединения ряда	Характеристические полосы поглощения, *мμ*
Бензола	270 (широкая, слабая)	Хризена	260, 270
Нафталина	228, 286 (широкая)	Бензфенантрена	280, 290
Фенантрена	258, 300 (плечо)	Бензантрацена	290, 345, 383
Антрацена	258, 378	Бензпирена	278 (широкая), 368, 374, 387
Пирена	248, 339	Перилена	403, 423, 432

Для количественного анализа различных типов ароматических углеводородов в высококипящих нефтяных фракциях применяют ультрафиолетовую абсорбцию в сочетании с ректификацией и хроматографией (табл. 9.1). УФ-спектры аренов, как следует из рис. 9.1, существенно различаются в зависимости от числа циклов и линейного (типа антрацена) или нелинейного (типа фенантрена) характера их конденсации. Максимум поглощения моноциклических аренов находится в области 255–275 *нм*, для бициклических характерна более интенсивная полоса с максимумом 275–290 *нм* и два рядом расположенных пика в области 310–330 *нм*.

Благодаря высокой чувствительности УФ-спектроскопия находит применение для определения следов аренов в неароматических продуктах.

Наличие во фракции гетероатомных соединений сильно увеличивает поглощение в УФ-спектре и поэтому может привести к значительным погрешностям анализа. Большая ширина и перекрывание полос существенно ограничивают область применения УФ-спектроскопии при исследованиях состава нефтей.

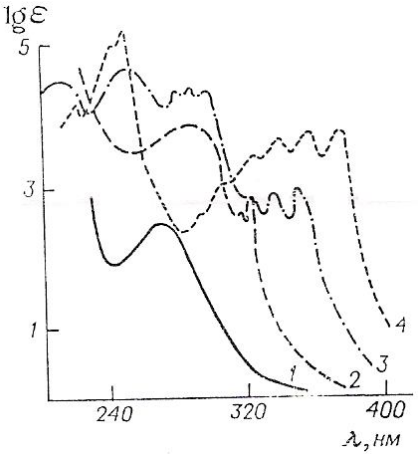


Рис. 9.1. Схематические кривые поглощения основных типов в УФ-области:
1 – моноциклические; 2 – бициклические; 3 – полициклические нелинейно конденсированные; 4 – полициклические линейноконденсированные

В инфракрасной области, в отличие от средней ультрафиолетовой, поглощают все органические соединения. Эта область электромагнитного спектра связана с колебаниями атомов в молекулах. Каждая структурная группа характеризуется своим набором полос поглощения, число которых, положение и интенсивность в большей или меньшей степени зависят от состава остальной части молекулы. Для определения группового состава сложных смесей используют обычно характеристические полосы – интенсивные [при $\varepsilon > 10$ *моль/(л·см)*], практически

сохраняющие свою интенсивность и общий вид вне зависимости от строения остальной части молекулы; положение характеристических полос меняется в небольших пределах – до полуширины полосы.

ИК-спектры можно использовать для определения типа нефтей. Мерой содержания аренов служит площадь (S1) полосы $\nu = 1610$ *см*$^{-1}$, обусловленной колебаниями связей C = C ароматического кольца, а мерой содержания алканов – площадь (S2) полосы $\nu = 720$ *см*$^{-1}$, характеризующей колебание связей C – C в длинных цепях. Отношение A = S1/S2 принято за показатель ароматизированности нефтей. Нафтеновые структуры по ИК-спектрам не выявляются. Для метановых нефтей $A < 0{,}35$; метанонафтеновых $0{,}3 \le A \le 0{,}5$; нафтеновых $0{,}6 < A < 1{,}2$; нафтеноароматических $1{,}2 \le A \le 3{,}5$.

С помощью ИК-спектров можно установить положение заместителей в бензольном кольце по полосам поглощения в области 880–680 *см*$^{-1}$, обусловленным неплоскими колебаниями незамещенных атомов водорода в цикле. Для алкенов возможна оценка содержания цис- и транс-изомеров, α-алкенов и винилиденовых структур.

Пользуясь ИК-спектрами, можно приблизительно определить содержание CH3-групп (по интегральной интенсивности полосы поглощения $\nu = 1375$ *см*$^{-1}$), а также содержание CH2-групп в алканах. Однако точность этих определений невелика, так как при этом используются усредненные значения коэффициентов поглощения для различных веществ.

Инфракрасные спектры углеводородов изучают в области основных колебательно-вращательных частот (2,5–25 μ, соответственно 4000–400 *см*$^{-1}$). Максимумы поглощения отдельных полос соответствуют определенным частотам собственных колебаний молекул. Полосы поглощения не только характеризуют молекулу в целом, но многие из них характерны также для отдельных атомных группировок внутри молекулы. Часть этих полос специфична для данного соединения и не повторяется у других веществ; другая часть характерна для отдельных структурных элементов и повторяется у всех соединений, имеющих эти структурные элементы. Так, все

молекулы, содержащие группу CH3, имеют полосы с максимумами поглощения при частотах 2960, 2910, 2850, 1450 и 1380 $см^{-1}$. Соединения, содержащие группу CH2, имеют полосы с максимумами поглощения 2850, 2880, 2940 и 1470 $см^{-1}$. Соединения, содержащие двойные связи, характеризуются полосами поглощения 1600–1670 $см^{-1}$, а соединения, содержащие связи С – С, – 600–1500 $см^{-1}$. Для связи С–Н в ароматических углеводородах характерны частоты 3000–3100 $см^{-1}$. При помощи инфракрасных спектров определяют наличие в исследуемом веществе углеводородов различных рядов и изомерных углеводородов, вплоть до обнаружения столь близких структур, как цис- и транс-изомеры.

Явление комбинационного рассеяния заключается в следующем.

При фотографировании спектра света ртутной лампы, рассеянного исследуемым веществом, наряду со спектральными линиями ртути на спектрограмме появляются новые линии более слабой интенсивности, отличающиеся по частоте от линий источника. Каждая линия источника вызывает появление системы спутников, которые располагаются симметрично по отношению к основной (возбуждающей) линии на расстояниях, соответствующих собственным колебательным частотам молекулы исследуемого вещества. При изучении рассеянного света пользуются спектральной аппаратурой, рассчитанной на регистрацию видимого (или ультрафиолетового) света. Эта аппаратура более проста и доступна, чем аппаратура инфракрасной спектроскопии. Частоты собственных колебаний молекулы ν^{i}_{1} вычисляются по разности частоты падающего света и частот линий ν1, ν2, ν3 характерных для молекулы рассеивающего вещества:

$$\nu - \nu 1 = \nu^{i}_{1},$$

$$\nu - \nu 2 = \nu^{i}_{2} \text{ и т. д.}$$

Методы инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния света часто заменяют друг друга при исследовании углеводородов (табл. 9.2). В ряде случаев они дополняют друг

друга, так как одни частоты активны только в спектре комбинационного рассеяния, другие – только в инфракрасном спектре.

Таблица 9.2

Характеристические частоты некоторых типичных связей в спектре комбинационного рассеяния

Связь	ν, $см^{-1}$	Примечание
C-C	750–1100	В открытых цепях
C-C	800–1200	В циклических, повышается от циклогексана к циклопропану
C=C	1600–1680	В разнообразных соединениях
C≡C	1970–2240	То же
C=N	1560–1660	»
C=O	1650–1800	»
N=O	~1650	
C-H	2700–3000	»
C-H	3000–3100	В молекулах типа RCH3
C-H	3300	» » » RHC=CH2
		» » » RC≡CH

Линии с частотами от 900 до 1500 $см^{-1}$ приписывают колебаниям средних и тяжелых атомов друг относительно друга (C, O, N, S, галоиды и др.). В этой группе находится частота 1450 $см^{-1}$, характерная для CH_2 и CH_3. Линии между 1500 и 1800 $см^{-1}$ появляются при наличии двойной связи между двумя любыми атомами, а частоты от 2000 до 2500 $см^{-1}$ – при наличии тройной связи. Линии с частотами от 2500 до $3300_{см\text{-}1}$ обусловлены колебаниями атомов водорода по отношению к более тяжелым атомам.

Аналитические частоты эталонных индивидуальных углеводородов, необходимые при исследовании состава нефтяных фракций при помощи спектров комбинационного рассеяния, находят в специальной литературе.

Спектроскопия нашла наибольшее применение при изучении индивидуального химического состава бензинов.

9.1. Масс-спектрометрический метод и метод ядерного магнитного резонанса анализа нефтей

Среди современных методов исследования углеводородов необходимо отметить масс-спектрометрию. Под влиянием интенсивной бомбардировки ионами, например, положительными, молекула исследуемого вещества разбивается на частицы, заряженные противоположными зарядами. Если эти частицы пропускать через магнитное поле, то они отклоняются от прямого пути, и при одинаковом заряде их скорость пропорциональна их массам. При помощи масс-спектрометра (рис. 9.1 – I) ионы группируются в серии спектров одинаковой массы; число частиц и скорость движения этих спектров регистрируют прибором. Количества каждой массы рассчитывают по спектрограммам (рис. 9.1 – II). Масс-спектры неодинаковы не только у молекул различной молекулярной массы, но и у изомеров. Метод применяется преимущественно для исследования газов и паров легкокипящих веществ, но был использован также и для изучения более высокомолекулярных углеводородов. Масс-спектрометрия впервые была использована для анализа легкокипящих нефтяных фракций в 1940 году. Применение метода для идентификации компонентов более высокомолекулярных смесей осложнялось из-за аналогии масс-спектров отдельных углеводородов, в частности, изомеров. Значительно расширились возможности масс-спектрометрии при комбинировании этого метода с предварительным хроматографическим разделением после создания приборов типа Хромасс.

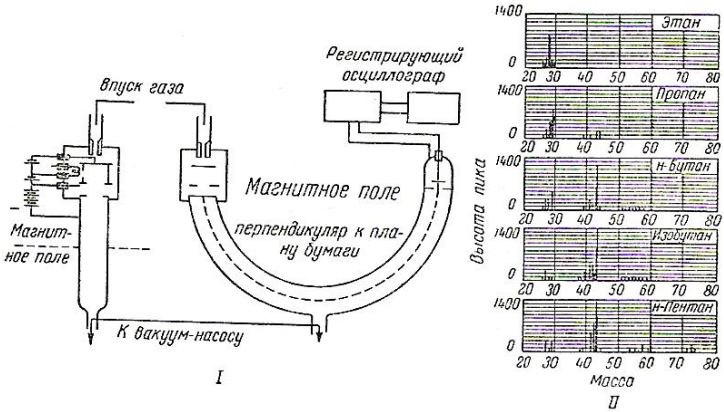


Рис. 9.1. Схема масс-спектрометра (I) и масс-спектры чистых углеводородов (II)

Сущность масс-спектрометрии состоит в том, что под действием электронного удара происходит диссоциативная ионизация молекул органических соединений с образованием набора регистрируемых осколков, характеризующих исходные молекулы. Процесс протекает при глубоком вакууме, исключающем соударения молекул, которые могли бы отразиться на масс-спектрах. Ионизация молекул, т. е. отрыв валентных электронов и образование молекулярного иона, происходит при столкновении с электронами, имеющими энергию несколько выше порога ионизации (10–12 э*В*). Увеличение энергии электронов приводит к разрыву химических связей молекул и образованию ионов и нейтральных осколков.

Молекулярный ион диссоциирует через состояние активированного комплекса, распад которого идет преимущественно в направлении образования стабильных продуктов. Ионизация молекул протекает быстро (за 10–15 *с*), а распад – сравнительно длительный акт продолжительностью 10–6–10–10 *с*. За этот промежуток времени избыточная энергия, полученная ионизированной молекулой от электрона (сверх потенциала ионизации), перераспределяется по вращательным, колебательным и электронным состояниям. Если в молекуле имеется система, благоприятствующая передаче возбуждения, например, система сопряженных связей, то избыточная энергия

успевает равномерно распределиться по всей молекуле, и степень диссоциации подобных соединений оказывается сравнительно небольшой. При отсутствии подобной системы избыточная энергия не успевает перераспределиться по всему молекулярному иону, на одной из наиболее слабых связей в окрестности атома с локализованным положительным зарядом оказывается энергия, достаточная для разрыва, и происходит диссоциация.

Устойчивость молекул к электронному удару характеризуется относительным количеством нераспавшихся молекулярных ионов Wм:

$$W_M = \frac{I_{мол}}{I_{мол} + \sum I_{оск}},$$

где Iмол и Iоск – количества молекулярных и осколочных ионов.

Влияние структурных особенностей молекул анализируемых соединений на направления распада молекулярного иона может быть охарактеризовано кривыми распределения интенсивностей ионов по числу углеродных атомов. Так, на рис. 15.2 в качестве примера приведены кривые распределения для гексадекана (1) и 2-метилпентадекана (2). Кривая для гексадекана имеет максимум, соответствующий ионам C4Hx+, и далее происходит плавное уменьшение интенсивностей пиков, вплоть до молекулярного иона. Возникновение любого максимума на этой кривой означает наличие заместителя в молекуле. Так, при метильной группе в положении 2 на кривой распределения появляется максимум, соответствующий ионам (M–C3Hx)+; в частности, при диссоциации 2-метилпентадекана максимум отмечается для ионов (C13H27)+, что объясняется меньшей энергией разрыва соответствующей связи C – C:

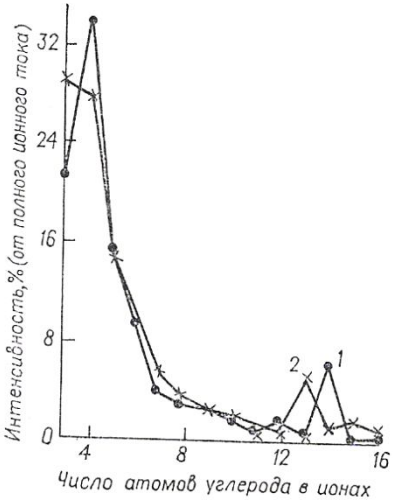
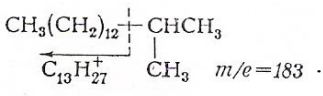
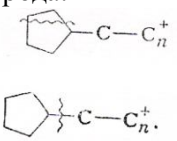


Рис. 9.3. Кривые распределения интенсивностей пиков ионов по числу углеродных атомов в масс-спектрах гексадекана (1) и 2-метилпентадекана (2)

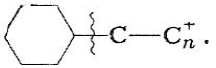


Молекулярные ионы алканов неустойчивы, причем алканы с разветвленной цепью еще менее устойчивы, чем нормальные алканы. Например, для тетрадекана и 2-метилтридекана значения Wм равны 1,34 и 0,38 %.

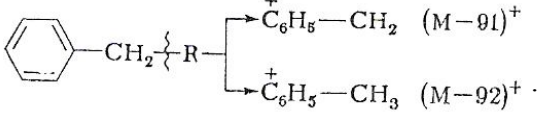
Циклоалканы несколько более устойчивы к электронному удару, чем алканы, причем шестичленные циклы стабильнее пятичленных, а бициклические циклоалканы более стабильны, чем моноциклические. Пятичленные циклоалканы образуют интенсивный пик с массовым числом (M–28)+ и менее интенсивный пик (M–70)+, соответствующий отщеплению радикала и миграции водорода:



Для шестичленных циклоалканов характерен пик (M–84)+:



Ароматические углеводороды легко ионизируются, так как имеют низкие потенциалы ионизации, но распад молекулярных ионов идет сравнительно слабо. Так, для бензола 33 %, для хризина – 48 %. Наиболее вероятное направление распада алкилбензолов – по β-связи, которое может сопровождаться и миграцией водорода:



Таким образом, по характеристическим пикам масс-спектров соединений возможна их идентификация. При определении группового состава используют сумму высот пиков, отвечающих ионам, характерным для данной группы соединений. При анализе бензиновых фракций масс-спектрометрия позволяет определять содержание алканов, циклоалканов, алкенов, суммарно диенов и циклоалкенов, алкилбензолов и алкенилбензолов. Алкены и циклоалканы образуют одинаковые характеристические пики, поэтому для их раздельного определения снимают масс-спектры двух образцов: исходного и после удаления алкенов обработкой серной кислотой. Кроме того, можно устанавливать распределение молекул по числу углеродных атомов, соотношение алканов с прямой и разветвленной цепью (по различной интенсивности молекулярных пиков), а также пяти- и шестичленных циклоалканов.

Масс-спектрометрия дает ценную информацию и о составе отдельных групп соединений, предварительно выделенных из средних и высокомолекулярных фракций нефти. В частности, с помощью масс-спектров изучено распределение аренов по типам от C_nH_{2n} - 6 до C_nH_{2n-24} для различных нефтей, азот- и кислородсодержащих соединений, определено содержание изопреноидов.

Интерпретация масс-спектров при анализе нефтяных фракций достаточно сложна и проводится с помощью ЭВМ.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР). Метод ЯМР широко применяется для исследования структуры органических соединений наряду с методами оптической спектроскопии. Поглощение энергии радиочастотного излучения, которое используется в этом методе, связано с магнитными свойствами ядер.

Для получения спектров ЯМР образец помещают в сильное однородное магнитное поле и действуют на него радиочастотным излучением. Изменяя частоту генератора, возбуждающего магнитное поле, перпендикулярное к постоянному полю магнита, достигают условия резонансного поглощения энергии. Резонансная частота зависит от напряженности постоянного магнитного поля и от магнитного момента ядер. Наиболее широко в исследованиях органических соединений, в том числе нефти, применяется протонный магнитный резонанс (ПМР).

Спектры ПМР характеризуются значениями химических сдвигов протонов. Химическим сдвигом называется расстояние между резонансными сигналами протонов образца и стандарта – тетраметилсилана. Это расстояние зависит от напряженности магнитного поля (или частоты), поэтому химический сдвиг измеряется в относительных единицах – миллионных долях (м. д.) поля или резонансной частоты. Химический сдвиг зависит от структуры молекул – от электронной плотности у протона и от вторичных магнитных полей, возникающих вследствие движения электронов соседних атомов.

По мере усовершенствования техники ЯМР и увеличения рабочей частоты спектрометров до 100–220 *МГц* повышается селективность определения положения протонов в различных структурах. Метод ПМР дает информацию о распределении водорода, связанного с ароматическими циклами, гетероатомами, а также входящего в состав метильных, метиленовых и метиновых групп. Особый интерес представляет применение метода ЯМР для исследования высококипящих нефтяных фракций.

ГЛАВА 10. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОПЛИВ

Физико-химические, эксплуатационные и технические свойства определяются для оценки качества нефтепродуктов.

Физико-химические свойства характеризуют состояние нефтепродуктов и их состав (плотность, вязкость, теплоемкость, элементный, фракционный и групповой углеводородные составы и т. д.), которые косвенно позволяют судить об эксплуатационных свойствах. Например, как уже указывалось ранее, по фракционному составу судят о пусковых свойствах бензинов, по плотности реактивного топлива – о дальности полета и т. д.

Эксплуатационные свойства определяют область их применения (испаряемость, горючесть, воспламеняемость, детонационная стойкость, прокачиваемость, склонность к образованию отложений и т. д.).

Технические свойства проявляются в процессах хранения, транспортирования и длительной эксплуатации (физическая и химическая стабильность, биологическая стойкость, токсичность, пожаро-взрывоопасность, коррозионная активность и т. д.).

Детонационная стойкость является основным показателем качества авиационных и автомобильных бензинов. Она характеризует способность бензина сгорать в двигателях внутреннего сгорания с воспламенением от искры без детонации [22-25]. Детонацией называется особый ненормальный режим сгорания карбюраторного топлива в двигателе, при этом только часть рабочей смеси после воспламенения от искры сгорает нормально с обычной скоростью. Последняя порция топлива, находящаяся перед фронтом пламени, мгновенно самовоспламенятся, и скорость распространения пламени возрастает до 1500– 2000 *м/с*, а давление нарастает скачками. Этот резкий перепад давления создает ударную детонационную волну. Удар такой волны о стенки цилиндра и ее многократное отражение от них приводит к вибрации и вызывает характерный металлический стук. При таком детонационном сгорании топлива двигатель перегревается, повышается его износ,

увеличивается расход топлива и дымность отработанных газов. При длительной работе двигателя в таком режиме возможны и аварийные последствия. Особенно опасна детонация в авиационных двигателях. Явление детонации с химической точки зрения объясняется образованием высоко активных перекисных радикалов и протеканием разветвленных цепных свободно радикальных реакций окисления [26–29].

Оценка детонационной стойкости (ДС) бензинов проводится на стандартном одноцилиндровом двигателе с переменной степенью сжатия (УИТ-65). Определение ДС сводится к подбору смеси эталонных углеводородов, которая при данной степени сжатия стандартного двигателя сгорает с такой же интенсивностью детонации, как и испытуемый бензин. В качестве эталонных углеводородов приняты изооктан(2,2,4-триметилпентан) и н-гептан, а за меру ДС принято октановое число (ОЧ). ОЧ изооктана принято равным 100. а гептана – нулю. Октановое число характеризует склонность к детонации автомобильных и авиационных бензинов при работе двигателей на бедных смесях и без применения наддува, т. е. без принудительного питания двигателя воздухом.

Октановое число бензинов – показатель ДС, численно равный процентному содержанию изооктана в эталонной смеси с н-гептаном, которая по детонационной стойкости эквивалентна испытуемому бензину в условиях стандартного одноцилиндрового двигателя. Определение ОЧ на установке УИТ–65 ведут при двух режимах: в жестком режиме с частотой вращения коленчатого вала двигателя 900 *об/мин* (моторный метод) и в мягком режиме с частотой вращения коленчатого вала двигателя 600 *об/мин* (исследовательский метод). Октановое число бензина, найденное по исследовательскому методу (ОЧИМ), как правило, выше ОЧ, определенного моторным методом (ОЧММ). Разницу между ОЧИМ и ОЧММ называют «чувствительностью», которая зависит от химического состава бензина: наибольшая у алкенов, несколько меньше у аренов, затем идут нафтеновые углеводороды и самая низкая чувствительность у алканов.

Лучшими компонентами высокооктановых авиа- и автобензинов являются изопарафины и арены (их содержание

лимитируется до 25 %). Для увеличения ДС бензинов к ним прибавляют антидетонационные присадки – метилтретбутиловый эфир, ферроциановые антидетонаторы и др. [30–32].

Для авиационных бензинов, предназначенных для двигателей с зажиганием от искры и работающих с наддувом, помимо октанового числа введен еще показатель детонационной стойкости на богатой смеси, так называемая *сортность*. Сортность авиатоплив определяется также на стандартной установке ИТ9–1, но в условиях и на режимах, отвечающих условиям эксплуатации авиадвигателях на богатых смесях и с наддувом.

Сортность топлива на богатой смеси – это характеристика, показывающая величину мощности двигателя (%) при работе на испытуемом топливе по сравнению с мощностью, полученной на эталонном изооктане, сортность которого принята за 100. Так, если в стандартных условиях испытания на богатой смеси и при работе двигателя с наддувом на испытуемом топливе двигатель развил мощность на 35 %, большую чем при работе на чистом изооктане, то сортность испытуемого топлива будет равна 135.

При прибавлении к изооктану специальных добавок (например, тетраэтилсвинец) его ОЧ увеличивается, и эту смесь используют как эталонное топливо. Методика определения сортности на установке ИТ9–1 заключается в снятии так называемой детонационной характеристики испытуемого топлива и сравнении ее с такими же характеристиками для эталонных смесей.

Наиболее важным показателям качества дизельных топлив является воспламеняемость, которая характеризует способность дизельного топлива к самовоспламенению в среде разогретого от адиабатического сжатия в цилиндре двигателя воздуха. Время между началом впрыска и воспламенением топлива называется периодом задержки самовоспламенения (оно не должно быть больше 0,002 *с*). Появление стуков и жесткая работа двигателя тесно связаны с длительностью периода задержки самовоспламенения.

Определение воспламеняемости дизельных топлив проводится на специальной установке со стандартным одноцилиндровым

двигателем ИТ9–3 и заключается в сравнении испытуемого топлива с эталонными топливами. Для оценки моторных свойств дизельных топлив принято считать цетановое число (ЦЧ), которое определяется как объемная доля (%) цетана в смеси с 1-метилнафталином, которая эквивалентна по самовоспламеняемости испытуемому топливу в стандартных условиях испытания. Цетановое число н-гексадекана (цетана) принято равным 100, а 1-метилнафталина – 0. ЦЧ дизельных топлив нормируется в пределах 40–50 единиц. ЦЧ дизельных топлив зависит от фракционного и химического состава. Алканы нормального строения и алкены имеют наибольшие ЦЧ, а арены – наименьшие. ЦЧ высококипящих фракций нефти обычно выше ЦЧ низкокипящих фракций.

Коррозионная активность топлив характеризует способность топлива вызывать коррозию деталей двигателя, топливной аппаратуры, топливопроводов, резервуаров, и обусловлена содержанием в них неуглеводородных примесей – сернистых и кислородных соединений и водорастворимых кислот и щелочей. При квалификационных испытаниях топлив она оценивается кислотностью, общим содержанием серы, содержанием меркаптановой серы, испытанием на медной пластинке и содержанием водорастворимых кислот и щелочей. Наиболее чувствительным методом является проба на медную пластинку, в котором оценивается изменение цвета медной пластинки после контакта с испытуемым топливом в условиях опыта.

Содержание меркаптановой серы в товарных бензинах не должно быть больше 0,01 %. Общее содержание серы в бензинах и дизельных топливах не должно превышать 0,01 %. Для уменьшения коррозионной активности выпускают малосернистые топлива и в них вводят антикоррозионные присадки.

Химическая стабильность топлив определяет способность сохранять свои качества в процессах хранения, транспортирования и длительной эксплуатации. Для оценки химической стабильности нормируют следующие показатели: содержание фактических смол и индукционный период. Стабильность против окисления бензинов характеризуется индукционным периодом, т. е. временем, в течение которого испытуемый бензин, находящийся в среде кислорода под

давлением 7 *кг/см*^{2} при 1000 ^0C, практически не поддается окислению. О химической стабильности бензинов можно судить по содержанию в них реакционноспособных непредельных соединений или по йодному и бромному числам. Олефины под действием воздуха окисляются с образованием высокомолекулярных смолоподобных веществ. Олефины можно удалять гидроочисткой. Для повышения антиокислительной активности в топлива вводят антиокислительные присадки типа ионола.

Оценку термоокислительной стабильности реактивных топлив проводят в специальных приборах в статистических и динамических условиях. Статистический метод оценки заключается в окислении образца топлива при температуре 1500 ^0C в изолированном объеме с последующим определением образовавшегося осадка (*мг/100 мл*) в течение 4 или 5 *часов*. Стабильность в динамических условиях оценивается по величине перепада давления в фильтре при прокачке нагретого до 150–1800 ^0C топлива в течение 5 *ч* или по образованию осадка в нагревателе (в баллах).

Испаряемость автомобильных бензинов обусловливает многие эксплуатационные свойства при применении в двигателях внутреннего сгорания с принудительным воспламенением. Испаряемость зависит от фракционного состава и давления насыщенных паров. Фракционный состав бензинов оценивается обычно по 5 точкам: температуре начала кипения, температуре выкипания 10 %, 50 %, 90 % и 97,5 % топлива.

Давление насыщенных паров (*МПа*) определяют главным образом для топлив, применяемых в двигателях с искровым зажиганием (бензинов). Определение проводят в стальной бомбе при соотношении объемов жидкой и паровой фаз 1 : 4, при 380 ^0C.

Давление насыщенных паров реактивного топлива обусловливает потери топлива и избыточное давление в баках, необходимое для обеспечения бескавитационной работы топливных насосов. Оно определяется в приборах типа бомбы Рейда при температуре 380 ^0C для топлива Т–2 и при 1500 ^0C для топлив, не содержащих бензиновой фракции.

Высота некоптящего пламени – косвенный показатель склонности топлива к нагарообразованию. Она определяется путем сжигания испытуемого образца в лампе специальной конструкции и измерением максимальной высоты некоптящего пламени. Значение этого показателя зависит от содержания ароматических углеводородов и фракционного состава топлива. Например, для реактивного топлива Т–1 она должна быть не меньше 16 *мм*.

Экологические свойства топлив. По сравнению с бензинами дизельные топлива характеризуются значительно меньшей пожароопасностью. Пожароопасность дизельных топлив оценивают по температуре вспышки (минимальной температуре, при которой смесь паров топлива с воздухом вспыхивает при поднесении пламени) в закрытом тигле специальной конструкции и формы. Для быстроходных дизелей она нормируется не ниже 30–350 ^{0}C, а для топлив, предназначенных для применения на кораблях, – не ниже 610 ^{0}C, а в особо опасных условиях (например, в подводных лодках) – не ниже 900 ^{0}C.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Рыбак Б. М.* Анализ нефти и нефтепродуктов. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 888 с.

2. *Белянин Б. В., Эрих В. Н.* Технический анализ нефтепродуктов и газа. – Л.: Химия, 1975. – 335с.

3. *Мановян А. К., Хачатурова Д. А., Лозин В. В.* Лабораторная перегонка и ректификация нефтяных смесей. – М.: Химия, 1984. – 236 с.

4. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов: Сб. статей. / Ред. проф. *Л. А. Потоловский*]; *С. Н. Павлова, З. В. Дриацкая*. Методика исследования нефтей. – С. 7–23. – М.: Гостоптехиздат, 1955. – 320 с.

5. Методы оценки эксплуатационных свойств реактивных топлив и смазочных материалов: Сб. статей / Под ред. канд. техн. наук *Б. Д. Залога*; *М. Е. Тарарышкин, О. М. Чечкина*. Определение давления насыщенных паров топлив на мембоанном приборе. – С. 61–68. – М.: Машиностроение, 1966. – 132 с.

6. Расширение и уточнение программы исследования нефтей: Сб. избранных докл. по мат. Всесоюз. науч.-техн. конф. / *А. С. Эйгенсон, Е. Г. Ивченко*. Методы расчета некоторых свойств дистиллятов нефтей. – С. 124–131. –Грозный: ГрозНИИ, 1976. –162 с.

7. Товарные нефтепродукты. Свойства и применение: Справочник. – 2-е изд. / Под ред. *В. М. Школьникова, Л. В. Малявинского, С. В. Тимофееева и др.* – М.: Химия, 1978. – 470 с.

8. Нефтепродукты. Методы испытаний. – Ч. I. – М.: Изд-во стандартов, 1987. – 424 с. – Ч. 2. II Госкомитет стандартов и мер и измерительных приборов СССР, 1987. –392 с.

9. *Рудин М. Г. и др.* Справочник нефтепереработчика / Под ред. Г. *А. Ластовкина, Е.Д. Радченко, М. Г. Рудина.* – Л.: Химия, 1986. – 648 с.

10. *Боровая М. С., Нехамкина Л. Г.* Лаборант нефтяной и газовой лаборатории. – М.: Недра, 1990. – 316 с.

11. Химия нефти и газа: Учеб. пособие для вузов / Под ред. *В. А. Проскурякова и А. Б. Драбкина*. – Л.: Химия, 1989. – 421 с.

12. Химия нефти: Руководство к лабораторным занятиям / *И. Н. Дияров, И. Ю. Батуева, А. Н. Садыков, Р. М. Солодова.* – Л.: Химия, 1990. – 239 с.

13. *Исагулянц В. И., Егорова Г. М.* Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. – М.: Химия, 1965. – 520 с.

14. *Писаренко В. В., Захаров Л. С.* Основы технического анализа. – М.: Высшая школа, 1972. – 280 с.

15. *Сарданашвили А. Г., Львова Н. В.* Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1973. – 272 с.

16. *Хорошко С. И., Хорошко А. Н.* Сборник задач по химии и технологии нефти и газа. – Минск: Высшэйшая школа, 1989. – 122 с.

17. Химия нефти / *Ю. В. Поконова, А. А. Гайле, В.Г. Спиркин и др.* / Под ред. *З. И. Сюняева.* – Л.: Химия. 1984. – 360 с.

18. *Черножуков Н. И.* Технология переработки нефти и газа. – Ч. 3. Очистка нефтепродуктов и производство специальных продуктов. – М.: Химия. 1967. – 360 с.

19. Ахметов С. А. Производство моторных топлив. – Уфа, 1990.

20. *Левинтер М. Е., Ахметов С. А.* Глубокая переработка нефти. – М.: Химия, 1992. – 222 с.

21. *Омарәлиев Т.* Мұнай мен газ өңдеудің химиясы және технологиясы. –І-бөлім. Құрылымды өзгертпей өңдеу процестері. – 400 бет. – ІІ-бөлім. Құрылымды өзгертіп өңдеу процестері. – 278 бет. – Алматы: Білім, 2001.

22. *Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В. Л.* Химмотология. – М: Химия, 1986. – 366 с.

23. *Александров И. А.* Перегонка и ректификация в нефтепереработке. – М.: Химия, 1981. – 351 с.

24. *Войцеховский Б. В., Корма А.* Каталитический крекинг. Катализаторы. Химия. Кинетика / Под ред. *Н. С. Печуро.* – М.: Химия, 1990. – 150 с.

25. *Бекиров Т. М.* Первичная переработка природных газов. – М.: Химия, 1987. – 252 с.

26. Нефтепродукты. Масла и смазки. Нефтепродукты промышленного и бытового потребления: Методы испытаний. Госстандарты СССР. – Изд. офиц. – М.: Стандартов. 1977. – 558 с.

27. *Танатаров М. А., Ахметшина М. Н.* технологические расчеты установки переработки нефти. – М.: Химия, 1987. – 352 с.

28. *Берлин М. А., Гореченков В. Г., Волков Н. П.* Переработка нефтяных и природных газов. – М.: Химия, 1981. – 470 с.

29. Новые нефти Казахстана и их использование. Подсолевые нефти Прикаспиской впадины. – Алматы: Наука, 1983. – 304 с.

30. *Ягудеев Т. А., Егинбаев Ж. Е., Алиев Н. У., Абетаева С. А.* Методы анализа нефти, газа и нефтепродуктов. Методические указания к выполнению практических работ. – Ч. I, II. – Алматы: КазНТУ, 2006. – 81 с.

31. *Ягудеев Т. А., Егинбаев Ж. Е., Алиев Н. У.* Теоретические основы переработки нефти, газа и угля: Методические указания к выполнению лабораторных работ. – Ч. I, II. – Алматы: КазНТУ, 2006. – 80 с.

32. *Егинбаев Ж. Е., Ягудеев Т. А., Алиев Н. У.* Химия и физика нефти, газа и угля: Методические указания к выполнению лабораторных работ. – Ч. I, II. – Алматы: КазНТУ, 2006. – 121 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение..... 3
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБЫ НЕФТЕЙ И ГАЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ..... 5
1.1. Отбор проб из резервуаров…...……...……..... 5
1.2. Отбор проб из трубопроводов..... 10
ГЛАВА 2. СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ, СОЛЕЙ, МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ И МЕТОДЫ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ..... 13
2.1. Качественный метод определения содержания воды в нефтях и нефтепродуктах..... 16
2.1.1. Проба на потрескивание..... 16
2.1.2. Проба Клиффорда..... 17
2.1.3. Проба на прозрачность..... 17
2.1.4. Проба на реактивную бумажку..... 18
2.2. Количественный метод определения содержания воды в нефти и нефтепродуктах..... 19
2.2.1. Определение содержания воды по методу Дина и Старка 19
2.2.2. Определение содержания воды по методу Фишера..... 21
2.3. Определение содержания воды хроматографическим методом..... 23
2.4. Обезвоживание нефтей..... 25
2.5. Методы определения содержания солей в нефти..... 27
2.5.1. Определение содержания хлоридов методом индикаторного титрования..... 29
2.6. Механические примеси в нефти и нефтепродуктах и методы их определения..... 33
2.7. Определение механических примесей весовым методом. Реактивы, лабораторная посуда, материалы..... 35
ГЛАВА 3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ..... 37
3.1. Плотность..... 37
3.2. Определение плотности ареометром (нефтеденсиметром).. 44
ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ..... 46
4.1. Определение показателя преломления рефрактометром ИРФ–454. Приборы, реактивы, материалы..... 49

4.2. Молекулярная масса..... 50
4.2.1. Определение молекулярной массы с применением термистора. Приборы, реактивы..... 53
4.3. Методы определения вязкости нефтей и нефтепродуктов... 57
4.4. Определение кинематической вязкости..... 61
ГЛАВА 5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАФИНА, СЕРЫ И АЗОТА В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ..... 66
5.1. Содержание парафина..... 66
5.2. Стандартный метод определения парафина..... 69
5.3. Проведение анализа..... 71
5.4. Методы определения серы в нефтях и нефтепродуктах..... 73
5.4.1. Ускоренный метод определения серы..... 79
5.4.2. Подготовка к анализу..... 80
5.4.3. Проведение анализа..... 80
5.4.4. Ламповый метод..... 82
5.5. Методы определения содержания азота в нефтях и нефтепродуктах..... 86
5.5.1. Определение азота методом Кьельдаля..... 90
5.5.2. Проведение анализа..... 91
ГЛАВА 6. МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕТАЛЛОВ, КИСЛОТНОГО ЧИСЛА И СМОЛИСТО АСФАЛЬТЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ..... 94
6.1. Содержание металлов в нефтях..... 94
6.2.Определение металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии..... 97
6.3. Кислотное число..... 100
6.4. Стандартный метод определения кислотного числа нефти..... 104
6.5. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ..... 106
6.6. Смолы..... 109
6.7. Асфальтены..... 110
6.8. Количественное определение смолистых и асфальтеновых веществ по Маркуссону..... 115
6.9. Определение асфальтенов..... 117
6.9.1. Методика определения..... 118
6.10. Определение смол..... 119
6.10.1. Методика определения..... 119
ГЛАВА 7. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ НЕФТЕЙ И

НЕФТЕПРОДУКТОВ..... 121
7.1. Температура застывания..... 121
7.1.1. Определение температуры застывания..... 123
7.1.2. Методика определен..... 124
7.1.3. Определение температур помутнения и начала кристаллизации..... 127
7.1.4. Устройство прибора..... 127
7.1.5. Методика определения температуры помутнения..... 129
7.2. Методика определения температуры начала кристаллизации..... 129
ГЛАВА 8. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И ПОПУТНЫХ (НЕФТЯНЫХ) ГАЗОВ..... 131
8.1.Природные газы..... 131
8.2. Попутные (нефтяные) газы..... 134
8.3. Применение газа..... 135
8.4. Методы определения состава природных и попутных газов..... 138
8.4.1. Определение углекислого газа..... 139
8.4.2. Определение сернистых соединений..... 140
8.4.3. Определение азота..... 141
8.4.4. Газовый анализ предельных углеводор..... 142
8.4.5. Хроматографические методы разделения и анализа нефтей и газов..... 144
8.4.6. Исследования на компьютерном хроматографе..... 160
ГЛАВА 9. СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. МЕТОДЫ УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ И ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРО..... 164
9.1. Методы ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии..... 164
9.2. Масс-спектрометрический метод и метод ядерного магнитного резонанса анализа нефтей..... 171
ГЛАВА 10. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОПЛИВ……..……..... 177
Библиографический список……..... 183

Учебное издание

Ягудеев Темирбулат Абдрахманович

ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Учебное пособие

Нач. РО УИЦ	*З. А. Губайдулина*
Редактор	*З. А. Губайдулина*
Компьютерная верстка	*А.Б. Аришова*

Подписано в печать 01.06.2015 г.
Тираж 300 экз. Формат 60x84x 1/16. Бумага типографская № 1.
Уч.-изд.л. 11,9. Усл. п.л. 11,7. Заказ № 459. Цена договорная.

Издание Казахского национального технического
университета им. К. И. Сатпаева
Учебно-издательский центр КазНТУ,
г. Алматы, ул. Сатпаева, 22

ISBN 978-601-228-776-9

