

ТЕХНОЛОГИЯ И УСТАНОВКИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

СВОЙСТВА НЕФТИ
И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Н. Н. Агибалова



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

Н. Н. АГИБАЛОВА

**ТЕХНОЛОГИЯ И УСТАНОВКИ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА
СВОЙСТВА НЕФТИ
И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Учебное пособие



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2020

УДК 665.6
ББК 35.514я723

А 24 Агибалова Н. Н. Технология и установки переработки нефти и газа. Свойства нефти и нефтепродуктов : учебное пособие / Н. Н. Агибалова. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 124 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-4285-0

Пособие разработано в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом и программой учебного междисциплинарного курса «Технология и установки переработки нефти и газа», входящего в профессиональный модуль базового уровня обучения «Ведение технологического процесса на установках I и II категорий».

В книге рассматриваются основные показатели, характеризующие физико-химические свойства нефтей и нефтяных фракций, расчётные и экспериментальные способы их определения.

Пособие предназначено для студентов образовательных учреждений СПО, обучающихся по специальности «Переработка нефти и газа».

УДК 665.6
ББК 35.514я723

Обложка
П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020
© Н. Н. Агибалова, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие «Технология и установки переработки нефти и газа. Свойства нефти и нефтепродуктов» разработано в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом для студентов, обучающихся по специальности «Переработка нефти и газа» программы учебного междисциплинарного курса «Технология и установки переработки нефти и газа», входящего в профессиональный модуль базового уровня обучения «Ведение технологического процесса на установках I и II категорий».

Данное пособие является частью учебно-методического комплекта для изучения профессионального модуля «Ведение технологического процесса на установках I и II категорий».

Изучение междисциплинарного курса «Технология и установки переработки нефти и газа» предусматривается на базе опорных знаний по химизму основных технологических процессов в нефтегазопереработке, принципу действия технологического оборудования и устройству технологических установок.

В пособии рассматриваются основные показатели, характеризующие физико-химические свойства нефтей и нефтяных фракций, расчетные и экспериментальные способы их определения.

В результате изучения междисциплинарного курса «Технология и установки переработки нефти и газа» осваиваются общие и профессиональные компетенции: организация собственной деятельности, выбор типовых методов и способов выполнения профессиональных задач, оценка их эффективности и качества; принятие решений в стандартных и нестандартных ситуациях; умение ориентироваться в условиях частой смены технологий и профессиональной деятельности; способность контролировать и регулировать технологический режим с использованием средств автоматизации и результатов анализа.

При самостоятельной подготовке с использованием учебного пособия студентам рекомендуется прорабатывать лекции совместно с материалами электронных ресурсов (содержащих теоретические и практические модули с интерактивными упражнениями и тренажерами и мультимедийные объекты) и ресурсов в Интернете.

ВВЕДЕНИЕ

Нефть и продукты ее естественного выхода на земную поверхность — асфальты и битумы — давно известны человечеству. Их использовали в Вавилоне и Византии как зажигательную смесь. В древнем Египте, Риме и междуречье Тигра и Евфрата их применяли как вяжущие и гидроизоляционные материалы при строительстве дорог, акведуков и других сооружений.

С конца XVIII в. продукт переработки нефти — керосин — стал использоваться для освещения жилищ и улиц, а с XIX в. в связи с изобретением двигателей внутреннего сгорания нефтепродукты стали основным видом топлива для различных транспортных средств.

В отличие от других видов горючих ископаемых, нефть относительно легко добывается, транспортируется (по трубопроводам) и довольно просто перерабатывается в широкую гамму продуктов различного назначения. Поэтому неудивительно, что в большинстве стран мира на нефть приходится более половины топливно-энергетического комплекса.

Экономика государств зависит от нефти больше, чем от любого другого продукта. Поэтому нефть с начала ее промышленной добычи и до настоящего времени является предметом острой конкурентной борьбы, причиной многих международных конфликтов и войн.

Большая часть добываемой в мире нефти (80–90%) перерабатывается в различные виды топлива и смазочных материалов; не менее важно использование нефти как сырья для органического синтеза. В последние 25–30 лет наблюдается тенденция опережающих темпов потребления нефти на нужды органического синтеза по сравнению с темпами ее переработки. В настоящее время около 8% добываемой в мире нефти используется для химических целей, причем в основном это легкая часть нефти — бензин и газы нефтепереработки. Основную массу полимерных материалов, каучука, синтетических волокон, поверхностно-активных и моющих средств, удобрений, лекарственных препаратов и ядохимикатов производят на основе нефтяного сырья.

Промышленная добыча и переработка природных и попутных газов мо- ложе добычи и переработки нефти, но в нашей стране развивается достаточно быстрыми темпами. За последние годы добыча газа в России возросла в 100 раз и достигла 600 млрд м³ в год. Это позволило заменить мазут и уголь на многих энергетических установках более калорийным и экологически чистым топливом. В настоящее время сжатые и сжиженные газы все шире используются как автомобильное топливо.

Природный газ, как и нефть, в первую очередь является энергетическим топливом, и лишь около 10% его идет на нужды химической промышленности. Между тем это наиболее однородное и чистое природное органическое сырье, которое в будущем должно найти широкое использование в химической технологии.

Повышенный интерес к нефти как сырью органического синтеза повлек за собой более глубокое изучение ее состава и свойств, а также совершенствование существующих и создание новых приемов переработки нефти. Этими

проблемами занимались такие видные русские и советские ученые, как Д. И. Менделеев, Ф. Ф. Бельштейн, А. А. Курбатов, В. В. Марковников, М. И. Коновалов, И. М. Губкин, Л. Г. Гурвич, Н. Д. Зелинский, С. С. Наметкин, Б. А. Казанский, А. Ф. Добрянский, Н. Б. Вассоевич, А. Д. Петров, Р. Д. Оболенцев.

В США систематические исследования состава нефти были начаты еще в 1928 г. по программе 6-го проекта Американского нефтяного института (Р. Вешборн, Ф. Россини, Б. Мейр). Большой вклад в науку о нефти внесли такие зарубежные ученые, как Уотерман и Флюггер с сотрудниками, Ван Несс, Ван Вестен, Т. Ф. Ен, Г. Абрагам, Ф. Айзингер, М. А. Бестужев и др.

Современный период исследований состава нефти характеризуется широким использованием в этих целях инструментальных методов физико-химического анализа. Стали известны все индивидуальные углеводороды, входящие в состав бензиновых фракций нефти. Значительно расширены сведения о химическом строении углеводородов и гетероорганических соединений в средних и тяжелых дистиллятных фракциях. Имеются значительные успехи в изучении строения веществ, входящих в остаточные фракции нефти, в том числе смол и асфальтеновых веществ.

Во многих странах мира существуют долговременные научно-технические программы по изучению нефти и технологии ее переработки. Достижения в изучении химического состава и свойств нефти, ее добыче и переработке систематически (один раз в четыре года) обсуждаются на международных нефтяных конгрессах, симпозиумах, международных и региональных научных форумах.

Наиболее актуальной проблемой в области химии нефти остается дальнейшее изучение ее химического состава, особенно тяжелой части, так как без этого невозможно дальнейшее углубление процессов переработки нефти и повышение их эффективности.

Роль нефти и газа в современном мире

Энергетические ресурсы играют ведущую роль в современной экономике. Уровень развития производительных сил каждого государства в значительной степени определяется масштабами потребления энергоресурсов. О важной роли энергоресурсов свидетельствует то обстоятельство, что более 70% добываемых в мире полезных ископаемых относится к источникам энергии.

Основные виды энергоресурсов — уголь, нефть, природный газ, гидроэлектроэнергия и ядерная энергия.

Ежегодное энергопотребление увеличивается быстрее, чем растет население Земли, и в настоящее время составляет в среднем 2,5–3,0 т на человека.

В конце XIX — начале XX в. основным источником энергии в мире было твердое топливо. Нефть и газ играли незначительную роль в мировом топливно-энергетическом балансе. С расширением поиска и увеличением добычи нефти и газа, а также с развитием трубопроводного транспорта роль этих источников энергии стала неуклонно расти.

Структура мировой добычи энергоресурсов приводится в таблице 1.

Таблица 1

**Структура мировой добычи энергоресурсов (в расчете на условное топливо
теплотворной способностью 29,5 тыс. кДж/т), млрд т**

	1900 г.	1940 г.	1960 г.	1980 г.	2000 г.	2020 г. (оценка)
Уголь	0,72	1,34	1,88	2,09	2,45	3,3
Нефть	0,03	0,14	0,45	1,37	3,8	4,1
Природный газ	0,01	0,03	0,12	0,63	2,7	3,0
Гидроэлектроэнергия	0,02	0,03	0,07	0,28	0,60	0,6
Ядерная энергия	—	—	—	—	0,65	3,7
Прочие	0,50	0,60	0,70	0,70	0,60	0,6
Всего	1,28	2,14	3,22	5,07	10,8	15,3

Как следует из приведенных данных, нефть и природный газ с середины 1960-х гг. начинают играть ведущую роль в мировой энергетике.

В таких странах, как ФРГ и Великобритания, на долю нефти и природного газа приходится 55–60% от общего потребления энергоресурсов, в США и Японии — 75–80%.

К достоинствам нефти и газа как источников энергии относятся сравнительно невысокая стоимость добычи, возможность безотходной переработки с получением многообразных видов топлива и химического сырья. Однако ресурсы нефти и газа ограничены. Они значительно меньше, чем запасы угля, горючих сланцев и битуминозных песков. В то же время добыча нефти и газа значительно превышает добычу других горючих ископаемых, что наглядно подтверждается приведенными в таблице 2 данными.

Таблица 2

Доля добычи горючих ископаемых

	Уголь	Горючие сланцы и битуминозные пески	Нефть	Газ
Промышленные запасы, млрд т	1700	1200	90	400
Доля, %, от:				
общих запасов	50	35	3	12
добычи	28	1	50,5	20,5

Высокий уровень потребления нефти в мире служит основанием для высказываемого рядом ученых и специалистов предположения о неизбежности скорого истощения нефтяных запасов. Наиболее часто высказывается точка зрения об исчерпании мировых нефтяных запасов к концу XXI в.

В условиях, когда нефть стала основным видом энергетического сырья, возросло ее экономическое и политическое значение в мире.

Наличие собственных ресурсов нефти, возможность организовать экспорт нефти и нефтепродуктов позволяют различным государствам добиваться значительных успехов в экономическом и социальном развитии. Вместе с тем колебание мировых цен на нефть и конъюнктура на нефтяном рынке приводят к серьезным изменениям в экономической политике как нефтедобывающих

стран, так и государств, промышленность которых базируется на привозной нефти.

Мировые цены на нефть в последние годы были нестабильными. В первые годы после второй мировой войны цены на нефть диктовал Международный нефтяной картель, в котором доминирующие позиции занимают нефтяные монополии США. Картель покупал нефть у ее экспортеров — развивающихся стран — по монопольно низким ценам (в 1970 г. — 22 долл. за 1 м³), а продавал нефтепродукты странам-импортерам по относительно высоким ценам. Такое положение не устраивало развивающиеся страны, которые для защиты своих политических интересов, борьбы с нефтяными монополиями и проведения согласованной политики в области экспорта нефти в 1960 г. создали Организацию стран экспортеров нефти (ОПЕК). В состав ОПЕК входят Ирак, Иран, Кувейт, Саудовская Аравия, Катар, ОАЭ, Венесуэла, Индонезия, Ливия, Нигерия, Алжир, Эквадор.

Учитывая резкое повышение спроса на энергетическое сырье на мировом капиталистическом рынке, страны ОПЕК в 1972–1973 гг. увеличили нажим на нефтяные монополии и подняли цены на нефть в четыре раза. Рост цен на нефть привел к перебоям в снабжении нефтью ряда капиталистических государств, а в дальнейшем — к ее острой нехватке. Эти события получили название энергетического, или нефтяного, кризиса.

Западные государства приняли ряд мер по ослаблению их зависимости от импорта нефти за счет расширения добычи собственного сырья (угля, нефти), экономии нефтепродуктов, использования различных других видов энергии (солнечной, ядерной, геотермальной). Под действием этих факторов цена на нефть на мировом рынке снизилась. В 1980 г. средний уровень мировых цен на нефть составлял 190 долл. за 1 м³, а в 1987 г. — 113 долл. С начала 1995 г. мировая цена на нефть колеблется в интервале 110–120 долл. за 1 м³.

Россия не только полностью обеспечивает свою потребность в нефти, но и является экспортером нефти и нефтепродуктов. Российская нефть поставляется в страны ближнего и дальнего зарубежья. Благодаря продаже нефти и природного газа на мировом рынке Россия получает значительное количество валюты, которая расходуется на закупку различных промышленных и продовольственных товаров, инновационных технологий.

Основные нефтегазоносные районы

Мировые разведанные запасы нефти оцениваются в 90–95 млрд т, а прогнозные запасы составляют 250–270 млрд т. Месторождения нефти находятся в различных районах мира, однако их распределение по странам и регионам крайне неравномерно. Наиболее крупные нефтяные месторождения расположены в странах Ближнего и Среднего Востока (Саудовская Аравия, Кувейт, Ирак), Северной Африки (Ливия, Алжир), а также в Иране, Индонезии, некоторых районах Северной и Южной Америки.

Свыше 85% нефти добывается на крупнейших месторождениях, общая численность которых составляет около 5% всех месторождений. 30 месторож-

дений нефти имеют извлекаемые запасы, превышающие 500 млн т, и относятся к месторождениям-гигантам.

Уникальные (запас нефти более 1 млрд т) зарубежные месторождения нефти (в скобках указаны начальные извлекаемые запасы): Гавар (10,1 млрд т), Сафания-Хафджи (4,1 млрд т) и Манифа в Саудовской Аравии (1,5 млрд т); Бурган в Кувейте (9,9 млрд т); Боливар (4,8 млрд т) и Лагунильяс (1,5 млрд т) в Венесуэле; Румайла (2,7 млрд т) и Киркук (2,2 млрд т) в Ираке; Ахваз (2,4 млрд т), Маруи (2,2 млрд т), Гачсаран (2,1 млрд т), Ага-Джари (1,9 млрд т) и Абхайк (1,7 млрд т) в Иране; Чиконтенек (1,6 млрд т) в Мексике.

На территории России гигантские (от 300 млн т до 1 млрд т) и крупные нефтяные месторождения находятся в районах Поволжья и Урала, Западной и Восточной Сибири, Республики Коми.

Уникальных (сверхгигантские с запасом более 1 трлн м³) месторождений в мире насчитывается 11, из них 7 находятся на территории России.

Мировые извлекаемые запасы природного газа оцениваются в 144,8 трлн м³ (\approx 171 млрд т условного топлива). По разведанным запасам природного газа первое место в мире занимает Россия (33%). Почти одна треть общемировых запасов приходится на Ближний и Средний Восток, где природный газ добывается преимущественно с нефтью, т. е. на страны, обладающие крупными месторождениями нефти: Иран (15% от общемировых запасов — 2-е место в мире), ОАЭ (4%), Саудовская Аравия (3,7%), Кувейт (1%).

В Азиатско-Тихоокеанском регионе значительными ресурсами обладают Индонезия, Малайзия, Китай, Индия и Австралия. Достаточно большие запасы (6,8%) газа размещены в Африке, прежде всего в Алжире (2,6%), Нигерии (2,2%), Ливии (0,9%).

Американский континент содержит 10,1% от общемировых запасов природного газа, в том числе США — 3,2% (5-е место), Венесуэла — 2,8%, Канада — 1,3%, Мексика — 1,2%.

Западная Европа обладает 3,3% от мировых запасов природного газа, в том числе Норвегия — 1,0%, Нидерланды — 1,2%, Великобритания — 0,5%.

Месторождения, в которых жидкие углеводороды растворены в газовой фазе, называются газоконденсатными. Продукцию газоконденсатных месторождений, содержащую пентаны и более тяжелые углеводороды, называют газовым конденсатом.

Контрольные вопросы

1. Значение нефти и нефтепродуктов.
2. В какие виды продуктов перерабатывается нефть?
3. Роль нефти и газа в современном мире.
4. Достоинства нефти и газа как источников энергии.
5. Основные нефте- и газоносные районы.

РАЗДЕЛ 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Тема 1.1. Химический состав нефти и нефтепродуктов

1.1.1. Краткие сведения о происхождении, добыче и транспортировке нефти и газа

1.1.2. Основные задачи современной нефтепереработки

1.1.3. Химическая природа и состав нефти, газа и газовых конденсатов

1.1.4. Элементарный и групповой химические составы

1.1.5. Фракционный состав. Кривые фракционного состава нефти и нефтепродуктов

1.1.1. Краткие сведения о происхождении, добыче и транспортировке нефти и газа

Условия залегания нефти

Нефть залегает в земных недрах в виде скоплений, объем которых колеблется от нескольких кубических миллиметров до миллиардов кубических метров. Практический интерес представляют залежи нефти массой в несколько тысяч тонн и более, которые располагаются в пористых и проницаемых породах, например в песчаниках и известняках. Глубина нефтяных залежей составляет, как правило, 500–3500 м, а основные запасы располагаются на глубине 800–2500 м.

Разведка месторождений

Выявление и оценка запасов и подготовка к промышленной разработке залежей нефти и газа проводятся с помощью нефтеразведки. Процесс нефтеразведки состоит из двух этапов: поискового и разведочного. В ходе поискового этапа осуществляются геологическая, аэромагнитная и гравиметрическая съемки местности, геохимическое исследование пород и вод, составление карт. Затем проводится разведочное бурение поисковых скважин. Результатом поискового этапа является предварительная оценка запасов новых месторождений. Главные цели разведочного этапа — обозначить (оконтурить) залежи, определить мощность и нефтегазонасыщенность пластов и горизонтов. После завершения разведочного этапа подсчитываются промышленные запасы нефти и разрабатываются рекомендации о вводе месторождения в эксплуатацию.

Бурение

Добыча нефти первоначально осуществлялась сбором с поверхности открытых водоемов, извлечением из колодцев песка или известняка, пропитанного нефтью. До нашей эры сбор нефти в водоемах проводили в Мидии, Вавилонии, Сирии. В 1825 г. из 120 нефтяных колодцев г. Баку было добыто 4126 т нефти.

В середине XIX в. начинается механическая добыча нефти из буровых скважин. Первая нефтяная скважина была пробурена в США в 1859 г., а в России (на Кубани) — в 1864 г.

В зависимости от того, как действует буровой инструмент, раздробляющий и разрыхляющий породу, различают ударное и вращательное бурение. При ударном бурении породу разрушают ударами специального долота, которое поднимают и опускают механической лебедкой. Разрыхленную породу периодически удаляют посредством желонки — полого стального цилиндра, имеющего сверху дужку для присоединения к канату или штанге, а внизу клапан.

При вращательном бурении породу высверливают вращающимся долотом. Различают долота скальвующего или режущего действия и шарошечные долота дробящего действия. Для бурения в твердых породах большей частью применяют трехшарошечные долота.

Бурение промышленных нефтяных скважин проводят с помощью стационарных установок с тяжелыми буровыми станками. Первоначально в скважину вводят одну бурильную трубу, по мере углубления скважины привинчивают новые трубы. Длина каждой бурильной трубы 6–10 м. Для удаления разбуренной породы скважину промывают циркулирующим глинистым раствором.

Недостаток этого вида бурения — необходимость вращать всю колонну бурильных труб вместе с долотом. Когда глубина скважины достигает 2500–3000 м, то лишь небольшая доля затрачиваемой энергии используется на бурение и углубление скважины. Основная же энергия тратится непроизводительно.

Более эффективен способ, основанный на применении забойных двигателей. Колонна буровых труб остается неподвижной, а вращается только долото при помощи электродвигателя или специальной турбины (турбобура), приводимой в действие потоком глинистого раствора, нагнетаемого в бурильные трубы. Электродвигатель или турбобур размещают в забое скважины, непосредственно над долотом.

Методы добычи нефти

Извлечение нефти из недр земли осуществляется за счет энергии двух видов — естественной энергии пласта и энергии, подаваемой в скважину тем или иным способом. Способ эксплуатации нефтяной скважины, при котором используется энергия пласта, называется фонтанным. Фонтанный способ применяется в начальный период эксплуатации, когда пластовое давление залежи достаточно велико. Фонтанный способ наиболее экономичен. Скважины, эксплуатирующиеся фонтанным способом, оборудуют специальной арматурой, которая позволяет герметизировать устье скважины, регулировать и контролировать режим работы скважины, надежно обеспечивать полное закрытие скважины под давлением.

Способы добычи, при которых нефть поднимается на земную поверхность за счет подводимой извне энергии, называют механизированными. Существуют два механизированного способа эксплуатации — компрессорный и насосный.

При компрессорном, или газлифтном, методе в скважину компрессором закачивают газ, который смешивается с нефтью. Плотность нефти снижается, забойное давление становится ниже пластового, что вызывает движение жидкости к поверхности земли. Иногда в скважину из близко расположенных газовых пластов подают газ под давлением (метод бескомпрессорного газлифта). На некоторых старых месторождениях существуют системы эрлифта, в которых в качестве рабочего агента используют воздух. Недостатки этого метода — необходимость сжигания попутного нефтяного газа, смешанного с воздухом, повышенная коррозия трубопроводов. Газлифтный метод применяется на месторождениях Западной Сибири, Туркмении, Западного Казахстана.

При насосном способе эксплуатации на определенную глубину спускают насосы, которые приводятся в действие за счет энергии, передаваемой различными способами. На большинстве нефтедобывающих месторождений мира получили распространение штанговые насосы.

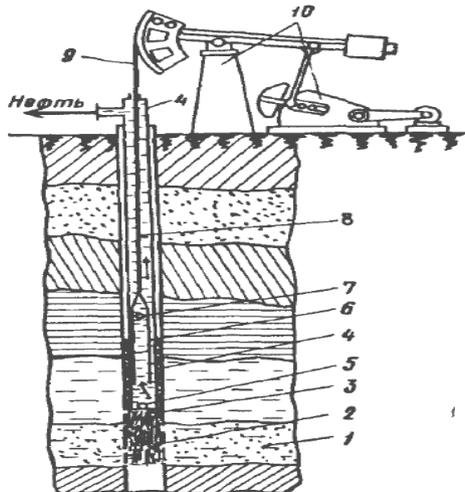


Рис. 1

Схема глубинной насосной добычи нефти:

1 — продуктивный пласт; 2 — перфорированный участок обводной колонны; 3 — обсадная колонна; 4 — напорная труба; 5 — всасывающий клапан; 6 — пустотельный штуцер; 7 — нагнетательный клапан; 8 — штанга; 9 — трос; 10 — маятниковый насос-качалка.

Для подъема нефти штанговыми насосами (рис. 1) в скважину опускают трубы, внутри которых находятся цилиндр и всасывающий клапан 1. В цилиндре вверх и вниз перемещается плунжер с нагнетательным клапаном 2. При движении плунжера вверх нагнетательный клапан закрыт, так как на него давит жидкость, находящаяся в насосных трубах, а всасывающий клапан открыт. При движении плунжера вниз нижний всасывающий клапан закрывается, а верхний нагнетательный клапан открывается. Жидкость из цилиндра переходит в пространство над плунжером. Постепенно поднимаясь, нефть выходит на поверхность. Возвратно-поступательное движение передается плунжеру от балансира станка-качалки, с которым плунжер соединен системой стальных насосных

штанг. Производительность штанговых глубинных насосов при глубине скважины 200–400 м достигает 500 м³/сут, а при глубине до 3200 м составляет не более 20 м³/сут.

Существуют также способы извлечения нефти с применением бесштанговых насосов. В этих случаях к насосу через ствол скважины подводят электрическую энергию (по специальному кабелю) или другой поток энергонесущей жидкости (сжатый газ, теплоноситель). Наиболее распространены в нашей стране установки с центробежными электронасосами. С их помощью добывают около 1/3 общего количества нефти. Установка с погружным электронасосом (рис. 2) состоит из погружного электродвигателя, многоступенчатого насоса и кабельной линии, опускаемых в скважину помощью насосных труб. На земле устанавливают станцию управления и трансформатор.

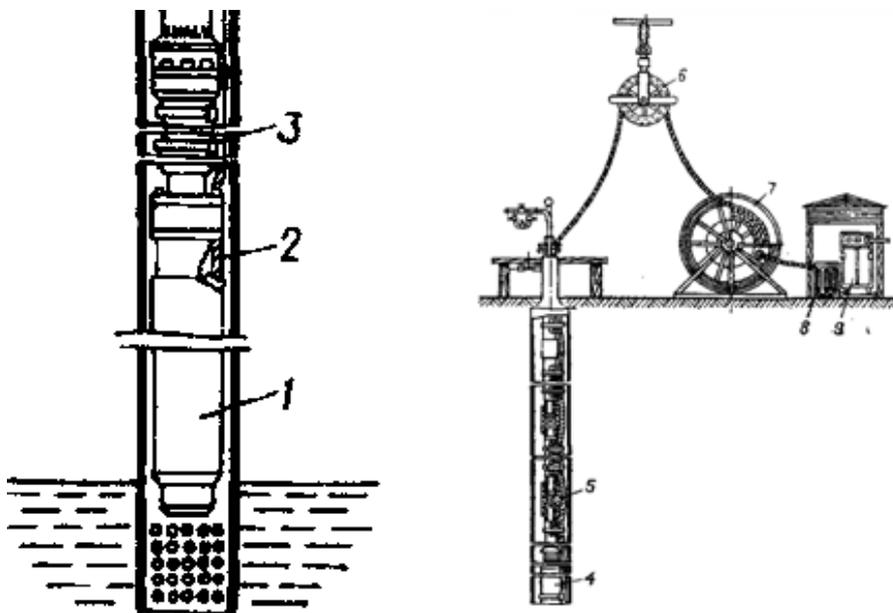


Рис. 2

Установка с погружным электронасосом:

1 — электродвигатель; 2 — протектор; 3 — сетчатый фильтр; 4 — погружной насос; 5 — кабель; 6 — направляющий ролик; 7 — кабельный барабан; 8 — трансформатор; 9 — станция управления.

Нефтеотдача пласта и пути ее повышения

Отношение количества добытой нефти к первоначальному ее запасу в залежи называется коэффициентом нефтеотдачи. Коэффициент нефтеотдачи зависит от геологического строения залежи, свойств породы, пластовых жидкостей и самой нефти, показателей разработки залежи (числа добывающих скважин, порядка их ввода в эксплуатацию и т. д.). Существуют различные режимы нефтедобычи: упругий, растворенного газа, газовой шапки, газонапорный, во-

донапорный. Наименьшее значение коэффициента нефтеотдачи характерно для режима растворенного газа. При водонапорном режиме коэффициент нефтеотдачи выше, поэтому для увеличения отбора нефти из пласта и повышения коэффициента нефтеотдачи применяют способ закачки воды в пласт. Различают законтурное, приконтурное и внутриконтурное заводнение. При законтурном заводнении скважины, через которые закачивают воду в пласт, размещают за внешним контуром нефтеносности по периметру залежи на расстоянии 300–500 м от внешнего контура. Метод применяют при разработке небольших залежей, когда имеется не более 3–4 рядов добывающих скважин. Недостаток метода — значительные потери закачиваемой воды за счет ее оттока во внешнюю область. Метод приконтурного заводнения позволяет более интенсивно воздействовать на пласт, в этом случае скважины располагают в зоне нефтеносности, вблизи от внешнего контура. При внутриконтурном заводнении пласт разрезают рядами нагнетательных скважин, причем на один ряд нагнетательных скважин приходится два-три ряда добывающих.

Использование методов водного воздействия на пласты не обеспечивает полного извлечения геологических запасов нефти, в недрах остается больше половины, а на месторождениях вязких нефтей — до 85% разведанных запасов. Для повышения нефтеотдачи пластов в последние годы применяют новые методы воздействия на пласт — закачку с водой поверхностно-активных веществ (ПАВ), полимеров, растворителей, эмульсий и др. Использование этих методов позволяет повысить нефтеотдачу пластов на 10–30%.

При закачке в нефтяной пласт воды с добавкой ПАВ снижается поверхностное натяжение на границе нефть — вода, увеличивается подвижность нефти и улучшается ее вытеснение водой. Добавка к воде полимеров, в частности полиакриламида, позволяет улучшить условия вытеснения водой нефти из пласта.

Закачка в пласт слабощелочных растворов весьма эффективна при вытеснении нефтей, содержащих значительное количество нафтеновых кислот. При контакте растворов с нефтями существенно уменьшается поверхностное натяжение на границе нефть — щелочной раствор.

Одним из самых эффективных способов повышения нефтеотдачи считается нагнетание в пласт диоксида углерода. Растворение CO_2 в нефти снижает ее вязкость и увеличивает объем, что способствует росту объема пор, занятых нефтью, и создает благоприятные условия для ее движения.

Большую роль в увеличении эффективности разработки месторождений с нефтями повышенной вязкости играют тепловые методы воздействия на залежь: закачка в пласты горячей воды, пара и внутрислоевого горения. Методы теплового воздействия позволили резко повысить отдачу пластов рядом месторождений острова Сахалин, Бориславского месторождения на Украине, Ярегского месторождения в Республике Коми. Основным фактором, определяющим эффективность вытеснения нефти из пласта, является соотношение вязкости нефти и воды: чем оно больше, тем выше нефтеотдача. Тепловое воздействие на высоковязкие нефти позволяет увеличить это соотношение в 30–50 раз.

Наряду с воздействием непосредственно на залежь для интенсификации добычи нефти используют различные химические, физические и тепловые способы воздействия на призабойную зону. При кислотной обработке призабойной зоны поступающая в пласт кислота взаимодействует с карбонатными породами, которые связывают частицы песка и растворяют породы, что приводит к увеличению диаметра каналов пор и возрастанию проницаемости пористой породы. Весьма эффективными оказались методы газокислотной обработки скважин, термохимического и термогазохимического воздействия на призабойные зоны.

К числу физических методов относится гидравлический разрыв пласта, который проводят для образования новых трещин и повышения проницаемости призабойной зоны. Гидравлический разрыв пласта происходит в результате закачки в пласт жидкости под высоким давлением.

Сбор и подготовка нефти к транспортировке

Нефть, поступающая из недр на поверхность земли, содержит попутный газ (50–100 м³/т), воду (20–300 кг/т), минеральные соли (до 10–5 кг/т), механические примеси. Перед транспортировкой и подачей на переработку газы, механические примеси, основная часть воды и солей должны быть удалены из нефти.

Существуют различные системы внутри промыслового сбора и транспортировки нефти, различающиеся условиями перемещения нефти и газа, схемой отделения газа от нефти. Старейшей является самотечная система, при которой перемещение нефти происходит за счет превышения отметки устья скважины над отметкой замерной установки (рис. 3а). Нефть, газ и вода от скважины 1 поступают на индивидуальную замерную установку (ИЗУ) 2, расположенную вблизи от скважины. В ИЗУ от газа отделяют нефть и воду, которые по самотечным выкидным линиям 4 транспортируют в участковые негерметизированные резервуары 5. Из резервуаров 5 нефть насосами 6 подают по коллектору 7 на установку подготовки нефти 9, а воду после отстоя сбрасывают в канализацию. Если позволяет рельеф местности, то насосы 6 не сооружают, а коллектор 7 представляет собой самотечный трубопровод. Газ, выделившийся в ИЗУ, передают на газоперерабатывающий завод (ГПЗ).

Самотечные системы сбора нефти имеют ряд существенных недостатков: из-за низкой скорости движения потока жидкости в них образуются отложения механических примесей, солей, парафина; из-за наличия открытых мерников и резервуаров велики потери газа и легких фракций, достигающие 3% от общего объема нефти. Эти системы трудно автоматизируются и требуют многочисленного обслуживающего персонала.

На новых нефтяных месторождениях эксплуатируются герметизированные высоконапорные системы сбора нефти, газа и воды, технологическая схема которых определяется величиной и формой площади месторождения, рельефом местности, физико-химическими свойствами нефти. На рисунке 3б изображена одна из таких систем, характерная для большого месторождения.

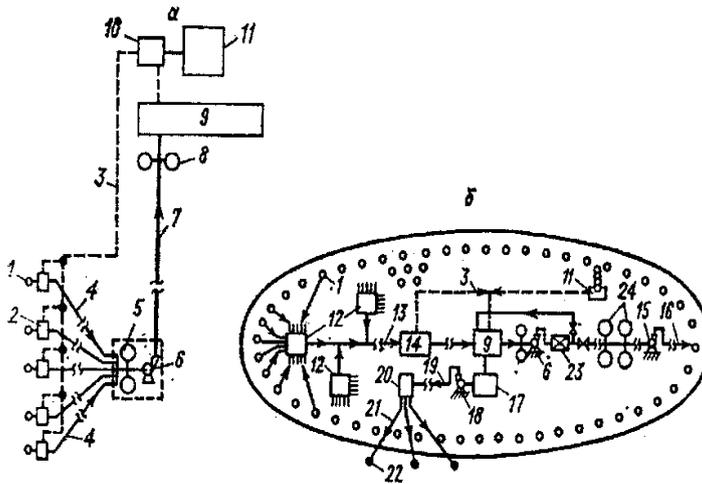


Рис. 3

Системы самотечного (а) и герметизированного (б) сбора нефти, газа и воды на нефтяных промыслах:

1 — скважина; 2 — индивидуальная замерная установка (ИЗУ); 3 — газопровод; 4 — самотечная выкидная линия; 5 — участковые резервуары сборного пункта; 6, 15, 18 — насосы; 7 — сборный коллектор; 8 — сырьевые резервуары; 9 — установка подготовки нефти (УПН); 10 — компрессорная станция; 11 — газоперерабатывающий завод (ГПЗ); 12 — групповые замерные станции (ГЗУ); 13 — сборный коллектор нефти, газа и воды; 14 — дожимная станция; 16 — магистральный нефтепровод; 17 — установка очистки воды; 19, 21 — водоводы; 20 — кустовая насосная станция; 22 — нагнетательные станции; 23 — автоматизированная станция «Рубин»; 24 — товарные резервуары подготовленной нефти.

Сырая нефть от устья скважины 1 направляется под собственным давлением по выкидным линиям длиной 1–3 км к групповым замерным установкам (ГЗУ) 12. На ГЗУ происходит отделение нефтяного газа от жидкости и автоматическое измерение количества полученных продуктов. Затем газ вновь смешивают с водой и нефтью; смесь по коллектору 13 длиной до 8 км перемещается на дожимную насосную станцию 14, в составе которой имеются сепараторы первой ступени для отделения газа от нефти. Газ из сепараторов под собственным давлением поступает на ГПЗ 11, а частично дегазированная нефть подается на установку подготовки нефти (УПН) 9. На УПН осуществляются вторая и третья ступени сепарации газа от нефти, обезвоживание и обессоливание нефти. Газ с УПН подают на ГПЗ, а воду — на установку очистки воды 17. Очищенную воду насосами кустовой насосной станции 20 закачивают через нагнетательные скважины 22 в пласт.

Обезвоженную и обессоленную на УПН нефть подают в герметизированные резервуары, а затем насосами б — на автоматизированную установку «Рубин» 23, предназначенную для оценки качества и количества нефти. С установки «Рубин» нефть подают в товарные резервуары 24, из которых насосами направляют в магистральный нефтепровод 16, транспортирующий нефть к нефтеперерабатывающим заводам. Если на установке «Рубин» определили, что нефть не соответствует кондициям, то ее возвращают на УПН.

С помощью герметизированных систем устраняют потери легких фракций нефти, создают возможность транспортирования нефти по всей площади месторождения за счет давления на устье скважин.

После многоступенчатой сепарации в нефти все же остается значительное количество углеводородов C_1-C_4 , которые могут быть потеряны при перекачках из резервуара в резервуар, хранении и транспортировке нефти. Чтобы предотвратить возможные потери углеводородов, устранить опасность загрязнения воздуха газами и легкими фракциями, нефть на многих промыслах подвергают стабилизации в специальных ректификационных колоннах. В стабильной нефти содержится не более 1% углеводородов C_1-C_4 , а в нестабильной 2–3%. Обессоленную и обезвоженную нефть по магистральным трубопроводам или железной дороге транспортируют на нефтеперерабатывающие заводы.

Добыча природных газов

Месторождения горючих газов подразделяют на собственно газовые, в которых скопление газов не связано с другими полезными ископаемыми; газонефтяные, где газообразные углеводороды растворены в нефти или находятся над нефтяной залежью в виде так называемой газовой шапки: газоконденсатные, в которых газ обогащен жидкими углеводородами. Добыча горючих газов включает их извлечение из земли, сбор, учет, подготовку в транспортировке потребителю. Газ, как и нефть, извлекают из земли через сеть скважин. Поскольку он находится в земных недрах под высоким давлением, для его добычи применяют, как правило, фонтанный способ. Чтобы газ начал поступать на поверхность, достаточно открыть скважину, пробуренную в газоносном пласте. При свободном истечении газа нерационально расходуется энергия пласта, возможно разрушение скважины. Поэтому на головке скважины устанавливают штуцер (местное сужение трубы), ограничивая поступление газа. Разработка газовой залежи продолжается 15–20 лет, за это время извлекается 80–90% запасов.

Поступивший из скважины газ непосредственно на промысле подготавливают к транспортировке. Из газа удаляют механические примеси, водяные пары, тяжелые углеводороды, в случае необходимости очищают от серосодержащих соединений.

1.1.2. Основные задачи современной нефтепереработки

Упоминания о выделении нефти и газа из горных пород содержатся в различных древних рукописях. В трудах Геродота, Плутарха, Плиния описываются нефтяные источники, находившиеся в окрестностях Мертвого моря, в Сирии, Персии, Индии, на берегу Каспийского моря и на Аму-Дарье. Древние применяли нефть в медицине, военном деле, строительстве.

Использование нефти, как топлива и осветительного средства началось очень давно. Поскольку в светильники заливали натуральную нефть, то наиболее пригодной считалась легкая светлая нефть. Со временем легких нефтей стало не хватать, и для получения осветительного масла начали осуществлять примитивную перегонку тяжелого сырья. Установки примитивной перегонки

нефти существовали в средние века в Закавказье, Западной Украине, на реке Ухте. В 1821–1823 гг. на Северном Кавказе в районе г. Моздока братьями Дубиниными была сооружена первая промышленная установка для перегонки нефти. В Англии перегонку нефти начали осуществлять в 1848 г., а в США первая перегонная установка была построена в г. Титусвилле (штат Пенсильвания) в 1860 г.

Основным агрегатом на первых перегонных установках был куб периодического действия, а единственным целевым продуктом — осветительный керосин. Легкую бензиновую фракцию и тяжелый остаток — мазут — сжигали, так как они не находили применения.

На смену кубам периодического действия в середине 80-х гг. XIX в. пришли кубовые батареи непрерывного действия, создателями которых были русские инженеры А. Ф. Инчик, В. Г. Шухов и Н. Н. Елин.

В 1876 г. была изобретена форсунка для сжигания жидкого топлива, что позволило начать применение мазута в качестве топлива для паровых котлов. В том же году великий русский ученый Д. И. Менделеев обосновал возможность получения из мазута смазочных масел. Нефтяные масла начали вытеснять смазочные масла растительного и животного происхождения, а в России, США и некоторых других странах были сооружены заводы по производству масел из нефти.

В 1890 г. В. Г. Шухов и С. П. Гаврилов запатентовали трубчатую нефтеперегонную установку непрерывного действия, которая состояла из огневого змеевикового нагревателя, испарителя, ректификационной колонны и теплообменной аппаратуры.

После 1910 г. перегонные установки непрерывного действия получили распространение во всем мире.

Этапы развития технологии переработки нефти в первой половине XX в. Начальный этап развития нефтеперерабатывающей промышленности характеризовался применением методов первичной перегонки нефти, при которой из нефти выделяли только те вещества, которые в ней изначально присутствуют. В дальнейшем для увеличения выхода таких ценных продуктов, как бензин, керосин, дизельное топливо, а также для улучшения их качества начали широко использовать вторичные процессы переработки нефти. Вторичные процессы характеризуются применением различных термических и химических методов воздействия на продукты, выделенные из нефти при первичной перегонке.

Разработка теоретических основ и промышленное внедрение вторичных процессов переработки нефти началось в первой половине XX в. Были изучены основные принципы производства бензина с помощью термического крекинга тяжелых нефтяных фракций, а в 1913 г. в США была введена в эксплуатацию первая установка термического крекинга газойлевых фракций под давлением.

В 20–30 гг. XX в. в связи с увеличением степени сжатия в автомобильных двигателях повысились требования к антидетонационной стойкости бензинов. Для получения высокооктановых бензинов предназначались созданные в этот период процессы каталитического крекинга средних дистиллятов, алкилирования непредельных углеводородов изобутаном, полимеризации алкенов C₃–C₄.

В дореволюционной России переработку нефти вели на мелких предприятиях, число которых превышало 60. Большинство заводов принадлежало иностранным капиталистам. После Великой Октябрьской социалистической революции нефтеперерабатывающая промышленность в нашей стране пережила второе рождение. Совет Народных Комиссаров 20 июня 1918 г. издал декрет о национализации нефтяной промышленности. Для управления отраслью был создан Главный нефтяной комитет при отделе топлив ВСНХ — Главнефть.

На восстановление разрушенных в период гражданской войны предприятий и дальнейшее развитие нефтеперерабатывающей промышленности Советское государство выделяло значительные средства. Например, в 1923–1924 гг. на эту отрасль приходилось 37,2% всех затрат на капитальное строительство. К 1925 г. восстановление нефтеперерабатывающей промышленности было в основном завершено, а с 1927 г. началось строительство новых предприятий.

Стремительно развивалась нефтеперерабатывающая промышленность в годы первых пятилеток. В 1930-х гг. были введены в эксплуатацию новые нефтеперерабатывающие заводы в районах Урала и Поволжья — в Уфе, Ишимбае, Сызрани, Куйбышеве.

Строительство новых заводов было связано не только с освоением нефтяных месторождений «Второго Баку», но и с внедрением нового принципа размещения предприятий по переработке нефти. Если до этого времени нефтеперерабатывающие заводы (НПЗ) строили только в районах добычи нефти, то теперь предприятия стали сооружать в местах массового потребления нефтепродуктов. Было доказано, что эффективнее передавать по трубопроводам или железной дороге сырье (нефть), чем развозить готовые нефтепродукты дальним потребителям. К концу второй пятилетки (1937) объем переработки нефти увеличился по сравнению с 1927 г. почти в три раза и составил 26,4 млн т.

В годы Великой Отечественной войны многие нефтеперерабатывающие заводы были эвакуированы в восточные районы страны; работники отрасли героически трудились, обеспечивая фронт и тыл горючими и смазочными материалами.

Нефтеперерабатывающая промышленность во второй половине XX в. Характерной чертой второй половины XX в. является быстрое развитие нефтеперерабатывающей промышленности.

В конце 1940-х гг. началась интенсивная разработка крупного Ромашкинского месторождения (район между Волгой и Уралом). Только за пять лет (1954–1958) добыча нефти удвоилась. В ряде городов началось строительство крупных нефтеперерабатывающих заводов (Кстово, Сызрань, Волгоград, Саратов, Пермь, Краснодар, Омск, Ангарск, Баку, Рязань и др.). Особенно бурно нефтяная промышленность стала развиваться в 1960-е гг., когда были открыты месторождения в Западной Сибири, прежде всего в Тюмени.

К середине 1970-х гг. Советский Союз вышел на первые позиции по добыче нефти в мире.

В настоящее время основная часть добычи нефти приходится на частные компании.

По объему добычи нефти Россия занимает лидирующее положение в мире. К 2020 г. намечается увеличение добычи нефти и газового конденсата до 450–520 млн т/год. Располагая огромными невосполнимыми природными ресурсами, важно развивать их рациональную переработку и использование. России предстоит менять структуру нефтяного комплекса, интенсивно развивая переработку и сокращая экспорт нефти, сохраняя тем самым природные богатства для будущих поколений.

Переработка нефтяного сырья на российских НПЗ осуществляется с недозагруженной мощностью и низкой (относительно мировой) степенью конверсии мазута, что обусловлено особенностью потребления топлив в энергетическом балансе.

Потребление моторных топлив и других нефтепродуктов на душу населения остается крайне низким по сравнению с развитыми странами мира.

Очень важны вопросы обновления технической базы, увеличения глубины и объемов переработки нефти.

Во многих развитых странах объемы переработки значительно больше, чем добыча нефти (млн т/год): США — 800 и 360, Западная Европа — 700 и 300 соответственно, в то время как в России эти цифры составляют 180–200 и 400–450 соответственно. Таким образом, даже имеющиеся в стране мощности первичной переработки нефти (около 268 млн т/год) загружены не полностью.

Одна из главных задач отрасли в нашей стране — углубление переработки нефти с получением ценных продуктов, отвечающих современным требованиям по эксплуатационным и экологическим характеристикам.

Глубина переработки нефти характеризуется в основном количеством полученных моторных топлив (составляющих большую часть нефтепродуктов) — самых крупнотоннажных продуктов производства. Суммарное количество вырабатываемых предприятием моторных топлив зависит от мощности вторичных процессов, сырьем которых является тяжелое нефтяное сырье — остатки атмосферной и вакуумной перегонки, тяжелые вакуумные газойли, газойли термических процессов, дающие возможность получить дополнительное количество светлых нефтепродуктов.

В США в качестве промышленного топлива в основном используется природный газ, а мазут, вакуумные и другие тяжелые газойли перерабатываются в светлые нефтепродукты на установках каталитического крекинга, гидрокрекинга и коксования. В России основным видом топлива для электростанций, печей, котельных установок и т. п. является мазут. Замена топочного мазута другими видами топлив (газом, углем), а также развитие деструктивных вторичных процессов переработки тяжелого сырья — один из главных путей повышения глубины переработки нефти.

Работу НПЗ принято характеризовать величиной отбора светлых нефтепродуктов и глубины переработки нефти.

Величину отбора светлых нефтепродуктов C определяют по формуле (% масс.)

$$C = \frac{B + K + Д + ЖП + СГ + Р}{H} \cdot 100, \quad (1)$$

где B, K, Д, А, ЖП, СГ, Р — количество получаемых на НПЗ бензина, керосина, дизельного топлива, ароматических углеводородов, жидких парафинов, сжиженных газов, растворителей соответственно, тыс. т/год; H — мощность НПЗ, тыс. т/год.

Глубину переработки нефти рассчитывают по формуле (% масс.)

$$ГП = \frac{НП - ТМ - П}{H} \cdot 100, \quad (2)$$

где НП, ТМ — количество вырабатываемых на НПЗ товарных нефтепродуктов (без топочного мазута) и топочного мазута соответственно, тыс. т/год; П — безвозвратные потери, тыс. т/год; H — мощность НПЗ, тыс. т/год.

Ужесточение требований к экологическим и эксплуатационным характеристикам нефтепродуктов выдвигает другую важную задачу нефтепереработки — улучшение качества нефтепродуктов, в первую очередь повышение показателей, связанных с горением топлива, улучшение низкотемпературных свойств средних топлив и нефтяных масел, а также снижение содержания серы и других вредных примесей во всех продуктах нефтепереработки.

В связи с последним обстоятельством громадное значение приобретает процесс очистки сырья и нефтепродуктов под давлением водорода (гидроочистка). Важно, что наряду с удалением серы в этом процессе происходит общее облагораживание сырья и нефтепродуктов — снижение содержания азота, насыщение олефинов, гидрирование ароматических углеводородов.

Повышение качества автомобильных бензинов связано с повышением октанового числа при одновременном снижении в них содержания ароматических углеводородов, особенно бензола (сумма ароматических углеводородов — не более 25–30% (об.), а бензола — не более 1% (об.)). Для дизельных топлив следует повышать цетановое число (не ниже 50) при ограничении содержания ароматических углеводородов. Улучшение низкотемпературных свойств топлив (реактивных, дизельных), а также нефтяных масел (температура начала кристаллизации, помутнения, застывания, предельной температуры фильтруемости и других характеристик) достигается проведением процесса депарафинизации, а также использованием соответствующих присадок (депрессорных). Развитие производства новых эффективных многофункциональных присадок к топливам и маслам — одно из важнейших направлений улучшения показателей отрасли.

В связи с изменением требований к нефтепродуктам будут меняться структура НПЗ, роль и направленность процессов, их значимость и взаимосвязь.

До последнего времени одним из основных высокооктановых компонентов товарного бензина являлся риформат — продукт процесса каталитического риформинга (ароматизации) прямогонной бензиновой фракции. Однако задача снижения содержания ароматических углеводородов в товарных бензинах дик-

тует необходимость изменения роли процесса риформинга, разработки новых катализаторов, способствующих изомеризации парафиновых углеводородов, что позволит получать бензины с пониженным содержанием ароматики при сохранении высоких октановых чисел.

Уже сегодня часть установок риформинга, имеющихся практически на всех отечественных НПЗ, реконструируется в установки изомеризации легкой бензиновой фракции (н-С₅–С₆).

Возрастание роли гидрогенизационных процессов с одновременным снижением производства водорода при изменении подхода к процессу каталитического риформинга более остро поставит проблему получения водорода отдельным процессом, например паровой конверсией метана.

Основная задача отечественного нефтяного комплекса состоит в структурной перестройке нефтеперерабатывающей отрасли в первую очередь для экспортзамещенной сырой нефти высококачественными нефтепродуктами, а также насыщения ими внутреннего рынка. Для этого необходима выработка оптимального соотношения между объемами модернизации старых и строительство новых установок.

1.1.3. Химическая природа и состав нефти, газа и газовых конденсатов

Современные представления о происхождении нефти возникли в XVIII — начале XIX в. М. В. Ломоносов в 1757 г. заложил основы гипотезы органического происхождения нефти, объясняя ее образование воздействием «подземного огня» на «окаменелые уголья», в результате чего, по его мнению, образовывались асфальты, нефти и «каменные масла». Идея о минеральном происхождении нефти впервые была высказана А. Гумбольдом в 1805 г.

Развитие химии, эксперименты по неорганическому синтезу углеводородов, проведенные М. Берглю (1866), Т. Биассоном (1871), послужили отправной точкой для развития гипотезы минерального происхождения.

Д. И. Менделеев, придерживавшийся до 1867 г. представлений об органическом происхождении нефти, в 1877 г. сформулировал известную гипотезу ее минерального происхождения, согласно которой нефть образуется на больших глубинах при высокой температуре вследствие взаимодействия воды с карбидами металлов.

За прошедшее столетие накопилось огромное количество химических, геохимических и геологических данных, проливающих свет на проблему происхождения нефти. В настоящее время преобладающая часть ученых — химиков, геохимиков и геологов — считает наиболее обоснованными представления об органическом генезисе нефти, хотя имеются ученые, которые до сих пор отдают предпочтение минеральной гипотезе ее образования.

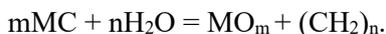
Все гипотезы минерального происхождения нефти объединяет идея синтеза углеводородов, кислород-, серо- и азотсодержащих компонентов нефти из простых исходных веществ (С, Н₂, СО, СО₂, СН₄, Н₂О) и радикалов при высоких температурах и взаимодействии продуктов синтеза с минеральной частью глубинных пород.

Д. И. Менделеев считал, что основой процесса образования углеводов является взаимодействие карбидов металлов глубинных пород с водой, которая проникает по трещинам с поверхности на большую глубину.

Схема процесса представлялась следующим образом:



или в общем виде:



Образовавшиеся в газообразном состоянии углеводороды, по мнению Д. И. Менделеева, поднимались затем в верхнюю холодную часть земной коры, где они конденсировались и накапливались в пористых осадочных породах. Карбиды металлов в то время в глубинных породах еще не были известны.

В настоящее время предположение Д. И. Менделеева подтвердилось, в глубинных породах найдены карбиды ряда элементов (Fe_3C , TiC , Cr_2C_3 , WC , SiC). Но крупных скоплений они не образуют, это мельчайшие (доли миллиметра) редко встречающиеся и рассеянные в породах минеральные выделения. Поэтому процесс образования углеводов в огромных количествах, которые известны в природе, с этих позиций объяснить очень трудно. Не вызывает сомнений тот факт, что вода с поверхности по трещинам на большие глубины поступать не может. Но это и не существенно, флюидная фаза глубинных пород в определенных условиях воду содержит, поэтому в принципе ее взаимодействие с карбидами возможно. Вполне вероятно и образование простейших углеводов, однако вряд ли это возможно в больших количествах.

В 1892 г. Н. А. Соколовым была выдвинута гипотеза космического происхождения нефти. Суть ее сводится к тому же минеральному синтезу углеводов из простых веществ, но на первоначальной, космической стадии формирования Земли. Предполагалось, что образовавшиеся углеводороды находились в газовой оболочке, а по мере остывания поглощались породами формировавшейся земной коры. Высвобождаясь затем из остывавших магматических пород, углеводороды поднимались в верхнюю часть земной коры, где образовывали скопления. В основе этой гипотезы лежали факты о наличии углерода и водорода в хвостах комет и углеводов в метеоритах.

Согласно современным данным в атмосфере Юпитера и Титана, а также в газопылевых облаках обнаружены C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , HCN , C_2N_2 . В метеоритах (углистых хондритах) обнаружены твердые углистые вещества, нормальные алканы, аминокислоты, однако происхождение их неясно. Когда речь идет о низких концентрациях, не исключено загрязнение метеоритов при падении на Землю. Кроме того, рядом ученых в метеоритах обнаружены форменные органические образования, очень сходные с простейшими одноклеточными организмами древнейших пород Земли. Во всяком случае, к объяснению поступления минеральной нефти из больших глубин Земли эти факты о нахождении органических веществ в метеоритах прямого отношения не имеют.

В первой половине XX в. интерес к гипотезе минерального происхождения нефти в основном был потерян. Во всем мире поиски нефти велись исходя из представлений о ее органическом происхождении.

С 1950 г. снова начал возрастать интерес к минеральной гипотезе, причиной чего была, по-видимому, недостаточная ясность в ряде вопросов органической концепции, что и вызывало ее критику.

Наибольшую известность получили представления Н. А. Кудрявцева. Они заметно изменялись во времени, но сущность их заключается в том, что нефть и газ образуются в глубинных зонах Земли из смеси H_2 , CO , CO_2 и CH_4 в результате реакций прямого синтеза углеводородов из CO и H_2 :



а также полимеризации радикалов $=\text{CH}$, $-\text{CH}_2$, CH_3 .

Предполагалось, что образование углеводородов происходит из реакционной смеси в раздробленных глубинными разломами участках литосферы. Прорыв находящаяся под высоким давлением углеводородов вверх, в осадочную толщу, приводит к образованию залежей нефти и газа.

Близкие к этим взгляды высказывались и другими советскими учеными: В. Б. Порфирьевым, П. Н. Кропоткиным, Э. Б. Чекалюком и другими, а также американским исследователем Т. Голдом.

В поисках доказательств абиогенного синтеза нефти некоторые исследователи обращались к промышленным процессам получения синтетических топлив (например, процесс синтеза Фишера — Тропша). Однако по мере углубления знаний о составе нефти отчетливо выявились глубокие различия в составе природных и синтетических углеводородных смесей. Последние практически не содержат широко представленных в нефтях сложнопостроенных углеводородных молекул, насыщенных структурных аналогов компонентов живого вещества — жирных кислот, терпенов, стеролов и т. д.

Ряд аргументов сторонников минерального происхождения нефти основан на термодинамических расчетах. Э. Б. Чекалюк попытался определить температуру нефтеобразования по соотношениям между некоторыми изомерными углеводородами, допуская, что высокотемпературный синтез приводит к образованию термодинамически равновесных смесей. Рассчитанная таким образом температура нефтеобразования составила 450–900°C, что соответствует температуре глубинной зоны (100–160 км) в пределах верхней мантии Земли. Однако для тех же нефтей расчет по другим изомерным парам дает другие значения температуры (от –100 до 2000°C), совершенно нереальные в условиях земной коры и мантии.

В настоящее время доказано, что изомерные углеводороды нефтей являются неравновесными системами. С другой стороны, расчеты термодинамических свойств углеводородов в области очень высоких давлений (десятки тысяч Паскалей) весьма условны из-за необходимости прибегать к сверхдальним экстраполяциям.

Вполне возможно, в глубинных условиях Земли при наличии C (углерода) и H_2 (водорода) синтез CH_4 , его гомологов, а может быть, и некоторых бо-

лее высокомолекулярных соединений и происходит. Но пока нет достаточных теоретических и экспериментальных данных, которые могли бы однозначно доказать возможность минерального синтеза такой сложной и закономерной по составу системы углеводородов, азот-, серо- и кислородсодержащих соединений, какой является природная нефть, обладающая оптической активностью и весьма сходная по многим признакам на молекулярном и изотопном уровнях с живым веществом организмов и биоорганическим веществом осадочных пород.

Недавно получены важные изотопные данные, которые также свидетельствуют о крайне незначительной роли мантийных веществ в образовании нефтегазовых залежей в осадочных толщах. Известно, что в залежах углеводородов всегда содержится небольшое количество гелия (обычно не более десятых долей процента). Отношение содержания CH_4 к H_2 в мантии около 10. Из этих данных следует, что в залежах углеводородов доля поступившего из мантии гелия в преобладающем большинстве случаев не превышает 1% от его общего количества, а доля мантийного метана — не более 0,1%. Как видим, минеральное образование CH_4 действительно имеет место в глубинах Земли, но доля его, а тем более других, более высокомолекулярных углеводородов, в нефтегазовых залежах осадочных толщ ничтожна.

Геологические доказательства минеральной гипотезы — наличие следов метана и некоторых нефтяных углеводородов в глубинных кристаллических породах, газах и магмах, извергающихся из вулканов, проявления нефти и газа по некоторым глубинным разломам и т. п. — являются косвенными и всегда допускают двойную трактовку. Внедряющиеся в земную кору глубинные породы расплавляют и ассимилируют осадочные породы с имеющимся в них биогенным органическим веществом; жерла вулканов также проходят через осадочные толщи, причем иногда регионально-нефтегазоносные, поэтому находящиеся в них CH_4 и некоторые другие нефтяные углеводороды могли образоваться не только в результате минерального синтеза, но и при термической деструкции захваченного биогенного органического вещества осадочных пород или при поступлении нефти в осадочные породы уже после остывания магматических пород. Но главное доказательство состоит в большом сходстве химических и геохимических показателей многих углеводородных и неуглеводородных соединений нефти с аналогичными компонентами живого вещества организмов и биогенного органического вещества современных осадков и древних осадочных пород.

Гениальная догадка М. В. Ломоносова об образовании нефти в результате воздействия повышенной температуры на биогенное органическое вещество осадочных пород начала получать подтверждение в конце XIX — начале XX в. при проведении экспериментальных химических и геологических исследований.

Энглер (1888) при перегонке сельдевого жира получил коричневого цвета масла, горючие газы и воду. В легкой фракции масел содержались углеводороды от C_5 до C_9 , во фракции $>300^\circ\text{C}$ — парафины, нафтены, олефины и ароматические углеводороды. Возникла гипотеза образования нефти из жиров животного происхождения.

В 1919 г. Н. Д. Зелинский подвергнул перегонке озерный сапропелевый ил, почти целиком состоявший из растительного материала — остатков планктонных водорослей с высоким содержанием липидов. При этом были получены кокс, смолы, газ и пирогенетическая вода. Газ состоял из CH_4 , CO_2 , H_2 и H_2S . Смола содержала бензин, керосин и тяжелые смолистые вещества. В бензине были обнаружены алканы, нафтены и арены; в керосине преобладали циклические полиметиленовые углеводороды. Полученная смесь углеводородов во многом была сходна с природной нефтью, тяжелые фракции обладали оптической активностью.

Оптическая активность — одно из фундаментальных свойств, общих для живого вещества, продуктов его преобразования и природных нефтей. При минеральном синтезе углеводородов возникают смеси, не обладающие оптической активностью, поскольку они содержат равное количество лево- и правовращающих молекул, что выгодно с позиций термодинамики (такая смесь характеризуется максимумом энтропии). Для живой природы, напротив, характерна зеркальная асимметрия: все биогенные аминокислоты — левые, сахара — правые зеркальные изомеры. Оптическая асимметрия органических молекул — достаточное основание для утверждения о наличии живого вещества или продуктов его посмертного преобразования. С этих позиций оптически активная нефть может быть только продуктом биосферы, а не минерального синтеза. Оптическая активность нефтей связана главным образом с углеводородами типа тритерпалов и стеранов.

Получение оптически активных нефтеподобных продуктов при перегонке органического вещества планктонных водорослей послужило основой для гипотезы происхождения нефти из растительного материала. Этому способствовали и геологические исследования. При поисках и разведке нефтяных месторождений геологи уже в XIX в. стали отмечать частую приуроченность нефтяных залежей к древним морским отложениям, обогащенным сапропелевым органическим веществом, которые были названы нефтематеринскими.

Начиная с работ А. Д. Архангельского (1927) и П. Д. Траска (1926–1932) развернулись исследования органического вещества современных осадков и древних осадочных пород. Значительное влияние на направление исследований оказал И. М. Губкин. Он подчеркивал, что широкое региональное распространение месторождений нефти в осадочных толщах заставляет отбросить любые возможные экзотические источники для образования нефти (животные жиры, скопления морской травы и т. п.) и считать, что источником нефти может быть только широко распространенное в осадочных породах рассеянное органическое вещество смешанного растительно-животного происхождения. Позже оказалось, что в нем обычно преобладает сапропелевый материал, состоящий из остатков мельчайших планктонных водорослей. Средняя концентрация вещества в осадочных глинистых породах несколько менее 1%, но в ряде битуминозных сланцев, с которыми часто связана промышленная нефтеносность, доходит до 5–6 и даже до 10–20%. Гумусовое органическое вещество, источником которого является наземная растительность, распространено в основном в континентальных угленосных отложениях, в которых встречаются залежи углево-

дородного газа, но, как правило, отсутствуют залежи нефти. Это вполне понятно, так как в гумусовом веществе обычно очень мало липидного материала, и при повышении температуры оно генерирует только сухой метановый газ.

Исследования морских планктонных организмов и иловых бактерий доказали, что они содержат значительное количество липидного материала (иногда до 40%), из которого легко могут образоваться углеводороды, а также небольшое количество самих углеводородов — до 0,06%. В органическом веществе морских илов обнаружено уже до 3–5% битуминозных веществ и до 0,5% углеводородов, причем они представлены всеми характерными для нефти классами — алканами, нафтенами и аренами. Правда, в отличие от нефти, в них еще нет легких углеводородов бензиновых фракций.

Изучение сапропелевого органического вещества осадочных пород, испытывавших погружение на 2–3 км и температуру до 100–150°C, показало, что оно содержит уже до 10–20% битуминозных веществ (масел, смол, асфальтенов), до 10–12% углеводородов, в том числе до 2–3% низкокипящих. В них присутствуют все основные классы нефтяных углеводородов — алканы, изоалканы, нафтены и арены. Имеются также азот-, серо- и кислородсодержащие соединения, свойственные нефтям.

Детальные исследования выявляли все большие черты сходства между углеводородами рассеянного органического вещества осадочных пород, названных Н. Б. Вассоевичем микронептью, и нефтями из ее месторождений. Особо важное значение имело открытие в нефтях унаследованных от живого вещества биомолекул («химических ископаемых», по аналогии с палеонтологическими). Это прежде всего порфирины, состоящие из четырех пиррольных колец, образующих через атом азота комплексные соединения с металлами (обычно с V и Ni).

С ростом глубины и повышением температуры в недрах содержание парафинов в нефтях падает, поскольку они термически нестойки. Поэтому представить себе возможность поступления парафиринов в нефть из высокотемпературных зон вместе с продуктами минерального синтеза абсолютно невозможно.

Интересно, что углеводород $C_{20}H_{42}$ теоретически может иметь более 366 тыс. изомеров, но в нефтях в заметных количествах присутствует только один из них — фитан, структура которого характерна для живого вещества.

Очень многие «биомаркеры» в органическом веществе осадков и нефтях представлены полициклическими углеводородами типа стеранов и тритерпанов, в частности гопанов. Многие из них несомненно являются производными таких характерных биомолекул, как стероиды и тритерпеноиды, которые имеются во всех живых организмах, от простейших цианобактерий до высших млекопитающих, и имеют важное биохимическое значение. К ним относятся холестерин, фитостерин и др.

Благодаря большому сходству в молекулярной структуре между стероидами и стеранами, тритерпеноидами и тритерпанами (гопанами) живого вещества и нефтей их присутствие является надежным показателем органического генезиса нефти.

К унаследованным биогенным структурам относятся и нормальные алканы (от C₇ и выше). Содержание их в нефтях достигает 10–15, а иногда и 30%. Свидетельством образования n-алканов из биогенных жирных кислот являются случаи преобладания в малообразованных нефтях n-алканов с нечетным числом атомов углерода над n-алканами с четным числом атомов углерода. Для живого вещества и образованного из него органического вещества осадков всегда характерно преобладание жирных кислот с четным числом атомов углерода. При декарбоксилировании «четных» жирных кислот образуются «нечетные» углеводороды.

Таким образом, по многим признакам на молекулярном уровне и наличию «биомаркеров» прослеживается связь между живым веществом организмов, органическим веществом осадочных нефтематеринских пород и нефтями в залежах. Суммарное количество унаследованных от живого вещества биогенных молекулярных структур иногда достигает в нефтях 30% от их массы.

Детальное изучение состава и распределения «биомаркеров» в органическом веществе осадочных пород и нефтях позволяет не только утверждать органическое происхождение нефти, но даже определять для конкретных залежей, из каких именно отложений в них поступали нефтяные углеводороды при формировании месторождений. Этот вопрос успешно решается также и по сходству изотопного состава углерода в аналогичных фракциях битуминозных компонентов органического вещества осадочных пород и нефтей.

Оказалось, что в осадочных толщах Земли в составе органического вещества содержится огромное количество рассеянных нефтяных углеводородов (микронепти), которое в 100 раз превышает все открытые и предполагаемые мировые запасы нефти в ее месторождениях. Следовательно, для образования всех нефтяных месторождений было достаточно, чтобы в процессе миграции рассеянных нефтяных углеводородов совместно с газами и водами в благоприятных геологических условиях (в пористых пластах на антиклинальных ловушках) скопилось не более 1% от их общего количества.

Известно, что нефть распределена в осадочных толщах неравномерно, и это также понятно с позиций органической концепции ее образования. Исходное для нефти органическое вещество в течение геологического времени накапливалось в осадках неравномерно. Максимумам его накопления в девонских, юрско-меловых и третичных отложениях соответствуют максимальные массы образовавшихся рассеянных нефтяных углеводородов в нефтематеринских отложениях этого возраста и максимумы запасов нефти в открытых месторождениях.

Таким образом, все химические, геохимические и геологические данные с несомненностью свидетельствуют об органическом происхождении нефти.

1.1.4. Элементарный и групповой химические составы

Главные элементы, из которых состоят все компоненты нефти, — углерод и водород. Содержание углерода и водорода в различных нефтях колеблется в сравнительно узких пределах и составляет в среднем для углерода 83,5–87% и для водорода 11,5–14%. По высокому содержанию водорода нефть занимает

исключительное положение среди остальных (кроме углеводородных газов) горючих ископаемых.

Наряду с углеродом и водородом во всех нефтях присутствуют сера, кислород и азот. Азота в нефтях мало (0,001–0,3%), содержание кислорода колеблется в пределах 0,1–1%, однако в некоторых высокосмолистых нефтях оно может быть и выше.

Нефти значительно различаются по содержанию серы. В нефтях многих месторождений серы сравнительно мало (0,1–0,5%). Но доля сернистых нефтей с содержанием серы 0,5–2% в последнее время значительно возросла. Имеются и высокосернистые нефти с содержанием серы выше 2%. Максимальное содержание серы отмечено в кохановской нефти на Украине (5,6%), нефтях месторождений Хау-даг и Уч-Кизыл в Узбекистане (3,2–6,3%), мексиканской нефти (3,65–5,3%). Уникальной является нефть месторождения Этцель (ФРГ), в которой 9,6% серы. Фактически эта нефть почти целиком состоит из серосодержащих соединений.

В очень малых количествах в нефтях присутствуют и другие элементы, главным образом металлы: ванадий, никель, железо, магний, хром, титан, кобальт, калий, кальций, натрий и др. Обнаружены также фосфор и кремний. Содержание этих элементов выражается незначительными долями процента. В различных нефтепродуктах был найден германий в количестве 0,15–0,19 г/т.

В соответствии с элементным составом (табл. 3) основная масса компонентов нефти — углеводороды.

Таблица 3

Содержание отдельных элементов, смол и асфальтенов в некоторых нефтях

Нефть	Состав, %						
	С	Н	S	О	N	смолы	асфальтены
Арланская	84,12	12,15	3,04	0,06	0,33	16,60	5,80
Ромашкинская	85,13	13,00	1,61	0,09	0,17	10,24	4,00
Сураханская (масляная)	86,70	12,50	0,20	0,26	0,14	9,00	0
Усть-балыкская	85,37	12,69	1,53	0,22	0,19	11,10	2,30
Самотлорская	86,23	12,70	0,63	0,25	0,10	10,00	1,36

В низкомолекулярной части нефти, к которой относятся вещества с молекулярной массой не более 250–300 и перегоняющиеся до 300–350°C, присутствуют наиболее простые по строению углеводороды. Они принадлежат к следующим гомологическим рядам:

C_nH_{2n+2} — алканы (парафины);

C_nH_{2n} — алканы, циклоалканы (нафтены), моноциклические полиметиленовые углеводороды;

C_nH_{2n-2} — бициклоалканы, бициклические полиметиленовые углеводороды (пяти-, шестичленные и смешанные);

C_nH_{2n-4} — трициклоалканы, трициклические полиметиленовые углеводороды (пяти-, шестичленные и смешанные);

C_nH_{2n-6} — моноциклические арены (ароматические углеводороды), углеводороды ряда бензола;

C_nH_{2n-8} — бициклические смешанные циклоалкано-арены (нафтоароматические углеводороды);

C_nH_{2n-12} — бициклические арены.

В бензиновой фракции практически присутствуют только три класса углеводородов: алканы, циклоалканы и арены ряда бензола. В керосиновой и газойлевой фракциях значительную долю составляют би- и трициклические углеводороды.

Непредельных углеводородов с ненасыщенными связями в цепи, как правило, в сырых нефтях нет. Имеются только отдельные нефти с незначительным содержанием непредельных углеводородов, например пенсильванская (Бредфорд, США).

Помимо углеводородов в низкомолекулярной части нефти присутствуют также кислородсодержащие (нефтяные кислоты, фенолы и др.) и серосодержащие (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофаны и др.) соединения, а иногда и азотсодержащие типа пиридиновых оснований и аминов. Количество всех этих гетероатомных веществ, перегоняющихся в пределах до 300–350°C, как правило, невелико, так как основная масса кислорода, серы и азота концентрируется.

Смолы и асфальтены не являются характерной группой химических соединений, они представляют собой концентрат высокомолекулярных (свыше 1500–2000) соединений, находящихся в нефти в виде коллоидов.

В нефти присутствуют углеводороды, образующиеся на различных этапах геохимической истории органического вещества. Первым источником углеводородов является их биосинтез в живом веществе организмов. Вторым источником нефтяных углеводородов является процесс микробиальной переработки исходного органического вещества, протекающий на стадии диагенеза осадков. Направленность процесса определяется различной устойчивостью биомолекул к микробиальному ферментативному разрушению в осадке и геохимическими условиями среды (pH). Биомолекулы отмершего вещества организмов превращаются в осадке в более устойчивые в данных условиях соединения, частично с образованием углеводородов. В углеводороды могут превращаться спирты и альдегиды; возможно превращение циклических терпеноидов в циклоалканы и арены. Третьим и, как теперь стало ясно, основным источником углеводородов является образование преимущественно из липидных компонентов органического вещества при его термической (или термокаталитической) деструкции при 90–160°C во время проявления главной фазы нефтеобразования.

На состав углеводородов нефти влияет ряд факторов:

- особенности исходного органического вещества осадков;
- геохимические условия (pH) при преобразовании органического вещества в осадках;
- степень катагенетического (термического) превращения исходного для нефти органического вещества в зоне повышенных температур;
- вторичные изменения нефти в процессе образования ее залежей и при дальнейшем их существовании в течение длительного геологического времени (физическая дифференциация углеводородов в процессе миграции, длительное

воздействие повышенной температуры, окислительные процессы в залежах вблизи от земной поверхности и т. п.).

Состав углеводородов конкретной нефти формируется под воздействием многих причин, и не всегда легко выделить из них основную.

Газовые конденсаты различных месторождений сильно различаются по своему групповому химическому составу и содержанию гетеросоединений. Одни конденсаты обладают ярко выраженным метановым характером, в других преобладают нафтеновые углеводороды, в некоторых конденсатах содержатся в значительных количествах ароматические углеводороды. Это определяет схему их переработки, количество и качество получаемых продуктов.

Конденсат одного и того же месторождения может иметь различные показатели. Это зависит от снижения пластового давления месторождения и режима эксплуатации установки, на которой производится выделение тяжелых углеводородов из газа. Так, снижение температуры на установках низкотемпературной сепарации повышает степень конденсации пентанов и гексанов, что, в свою очередь, приводит к увеличению содержания легких фракций в конденсате. Особенно существенно влияние температуры сепарации на фракционный состав конденсата при его незначительном содержании в пластовом газе и высоком содержании высококипящих фракций.

Алканы. Низшие члены этого ряда (метан, этан, пропан и бутаны (нормального и изостроения)) — газообразные соединения. Они находятся в нефти в растворенном состоянии, кроме того, являются составной частью природного и попутного газов.

Углеводороды C_5 – C_{15} — жидкие вещества. По своим температурам кипения углеводороды от пентана до декана и их многочисленные изомеры при разгонке нефти попадают в бензиновые фракции. Число теоретически возможных изомеров углеводородов от C_5 – C_{10} равняется 145.

Углеводороды C_{11} – C_{16} (удекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан и гексадекан (цетан)) при разгонке попадают в керосиновую фракцию.

Для высокомолекулярных *n*-алканов нефти возможны три основных источника образования: *n*-алканы, синтезируемые в живых организмах; высокомолекулярные алифатические одноатомные спирты, входящие в состав восков живого вещества; высшие одноосновные предельные жирные кислоты.

Неомыляемая фракция растительных или животных жиров составляет обычно десятые доли процента и состоит из углеводородов и спиртов. По структуре и происхождению эти углеводороды, видимо, связаны с соответствующими жирными кислотами, которым они сопутствуют в виде примеси. Часть из них принадлежит к *n*-алканам, другая — к изопреноидным.

В живом веществе широко распространены *n*-алканы $CH_3(CH_2)_nCH_3$ с нечетным числом атомов углерода. Часть высокомолекулярных *n*-алканов биосинтетического происхождения непосредственно наследуется нефтью от исходного органического вещества осадков. В зависимости от исходного органического вещества они имеют некоторую специфику. В хемосинтезирующих бактериях обнаружены *n*-алканы C_{12} – C_{31} с примерно одинаковым числом четных и нечетных атомов углерода; в фотосинтезирующих бактериях — *n*-алканы

C₁₁–C₂₉. В синезеленых водорослях присутствуют n-алканы C₁₅–C₂₀, причем более 80% в водорослях приходится на углеводороды C₁₇ и более высокомолекулярные n-алканы; коэффициент нечетности — в пределах 1–5. Для высших растений характерны более высокомолекулярные n-алканы C₂₅–C₃₅ с преобладанием C₂₅, C₂₇ и C₂₉ при массовом отношении нечетных углеводородов к четным более 10. Эти особенности углеводородов проявляются нередко и в нефтях, связанных с образованием из морского планктоногенного органического вещества или керогена, в котором большую роль играли остатки высшей наземной растительности.

Некоторое количество n-алканов образуется при ферментативном биохимическом превращении жирных кислот, спиртов и альдегидов на стадии диагенеза осадков. Однако значительно большее их количество образуется при повышенной температуре (100–150°C) во время проявления главной фазы нефтеобразования, в основном вследствие декарбоксилирования высших одноосновных предельных жирных кислот по схеме R-COO-H → CO₂+RH.

Образующийся углеводород содержит на один атом углерода меньше, чем исходная кислота, а поскольку в живом веществе распространены в основном четные жирные кислоты (например, олеиновая C₁₈H₃₄O₂, стеариновая C₁₇H₃₆O₂), то в образующихся n-алканах преобладают нечетные углеводороды, в данном случае C₁₇H₃₆.

Другой важный механизм образования n-алканов связан с превращением высших жирных кислот в алифатические кетоны с удвоением углеродной цепи и последующим их восстановлением в углеводороды. А. И. Богомолов осуществил, например, реакцию превращения стеарона и пальмитона в n-пентаэтриаконтан (C₃₅H₇₂) и гентриаконтан (C₃₁H₆₄) в присутствии глины как катализатора, без внешнего источника водорода, только в результате реакций перераспределения водорода, находящегося в системе реагирующих веществ.

Выход n-алканов при 200°C составлял около 30%, n-гентриаконтана — 27%.

Источниками образования n-алканов могут быть также спирты, ненасыщенные жирные кислоты и, возможно, аминокислоты.

Одним из источников разветвленных алканов являются биосинтетические углеводороды, среди которых в живом веществе широко распространены 2-метилалканы CH₃CH(CH₂)CH₃ и 3-метилалканы CH₃CH₂CH(CH₂)CH₃ с преобладанием нечетного числа атомов углерода.

Значительное количество разветвленных алканов образуется во время проявления главной фазы нефтеобразования при интенсивной термической деструкции липидов. В этих реакциях образуются как насыщенные, так и ненасыщенные углеводороды. Образующиеся алканы, по мнению А. И. Богомолова, претерпевают при каталитическом воздействии ряд превращений, дающих начало разветвленным алканам. Они могут образовываться также вследствие отрыва алкильных радикалов от углеводородов стероидного строения.

Специфической группой разветвленных алканов являются свойственные нефтям углеводороды C₃₀–C₄₀ с регулярным чередованием метильных групп, так называемые изопреноидные алканы (изопренаны). Их источником в неко-

торой степени являются непосредственно биосинтетические изопреноидные углеводороды, содержащиеся в эфирных маслах живого вещества, но главным образом их кислородные производные, имеющие изопреноидную структуру, — спирты, альдегиды, кетоны, сложные эфиры, карбоновые кислоты, входящие в молекулярную структуру органического вещества пород.

Изопреноидная структура лежит в основе всех терпеновых соединений, в том числе алифатических. Собственно терпенами являются соединения, содержащие два изопреноидных звена; сочетание трех звеньев характерно для сесквитерпенов; дитерпены построены из четырех изопреноидных звеньев. Встречающиеся в живом веществе алифатические монотерпены представлены в основном мирденом и оцименом, но чаще в природе встречаются кислородсодержащие производные монотерпенов, например спирт, при гераниолизе которого при дегидратации может образоваться соответствующий изопреноидный углеводород. Дитерпены включают много соединений, характерных для живых организмов. К алифатическим дитерпенам относятся такие характерные для нефти изоалканы, как фитан ($C_{20}H_{42}$) и пристан ($C_{19}H_{40}$), которые образуются из входящего в состав хлорофилла всех зеленых растений неопределенного спирта фитола ($C_{20}H_{39}OH$).

Изоалкан встречается и непосредственно в телах многих морских животных. Предполагается, что первая стадия образования изоалканов — дегидратация фитола с образованием фитадиена. Затем при диспропорционировании водорода и насыщении диена происходит образование фитана. Одновременно протекают и другие реакции, связанные с деструкцией углеродной цепи и образованием изопреноидных углеводородов с меньшим числом атомов углерода.

Твердые парафиновые углеводороды присутствуют во всех нефтях и находятся в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. При перегонке мазута в масляные фракции попадают твердые алканы, имеющие состав C_{18} – C_{35} . В гудронах концентрируются более высокоплавкие углеводороды C_{36} – C_{53} . Количество возможных изомеров для этих углеводородов огромно. Гексадекан ($C_{16}H_{34}$) имеет 10 359 изомеров, кипящих в пределах 266–288,5°C.

Циклоалканы. Циклоалканы (нафтены) — очень характерный для природных нефтей класс углеводородов, который был впервые открыт в нефти В. В. Марковниковым. В 1880-х гг. Марковников и Оглоблин показали наличие в бакинской нефти углеводородов циклического строения ряда C_nH_{2n} . Ими были открыты циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и другие гомологи без расшифровки строения до C_{15} включительно. Эти полиметиленовые углеводороды, или циклопарафины, а по современной номенклатуре — циклоалканы и были Марковниковым названы нафтенами.

По общему содержанию циклоалканы во многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем в различных нефтях содержится от 25 до 75% полиметиленовых углеводородов всех типов. Циклоалканы входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех фракциях. Их содержание, как правило, растет по мере утяжеления фракций. Только в наиболее высококипящих масляных фракциях их количество уменьшается за счет увеличения ароматических структур. Особенно богаты циклоалканами бакинские и эмбен-

ские нефти (40–60%, считая на нефть, а в отдельных фракциях до 60–80%). Нефти восточных районов, наоборот, характеризуются значительно меньшим их содержанием.

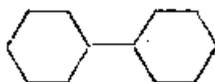
Наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы. Они и преобладают в нефтях.

В бензиновых и керосиновых фракциях различных нефтей обнаружено более 80 индивидуальных представителей этого класса углеводородов состава C_5 – C_{12} . В относительно больших количествах в нефтях присутствуют метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан, некоторые диметильные гомологи циклопентана. В незначительных количествах обнаружены также циклогептан и метилциклогептан.

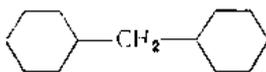
Простейшие циклоалканы — циклопропан, циклобутан и их гомологи — в нефтях не обнаружены. Во фракциях выше $200^\circ C$ наряду с гомологами циклогексана присутствуют бициклические (C_nH_{2n-2}) и полициклические циклоалканы с числом циклов не более шести (C_nH_{2n-4} – C_nH_{2n-10}). Выделение из нефти или хотя бы идентифицирование их представляет очень большие трудности. Из большой массы этих углеводородов доказано строение пока только 25 индивидуальных бициклических (C_8 – C_{12}), пяти трициклических (C_{10} – C_{13}) и четырех тетра- и пентациклических циклоалканов.

Открытые в нефтях бициклические циклоалканы по способу сочетания циклов относятся к следующим трем типам.

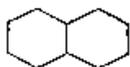
I. Неконденсированные с ординарной связью C–C между циклами, например дициклогексил (температура кипения $238,5^\circ C$), выделенный из нефти еще в XIX в. Марковниковым:



Неконденсированные углеводороды могут быть представлены также гомологами дициклопентила и циклопентилциклогексила, а также системами с углеродным мостиком между циклами, как в дициклогексилметане:



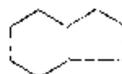
II. Конденсированные, имеющие два общих углеродных атома, с одинаковыми и разными циклами:



декалин или
бицикло (4,4,0) декан



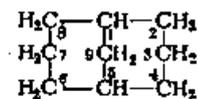
пенталан или
бицикло (3,3,0) октан



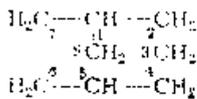
гидридан или
бицикло (4,3,0) нонан

Гидриндан, декалин и его гомологи от моно- до тетраметилпроизводных найдены во многих российских нефтях. Пенталан выделен из калифорнийской нефти.

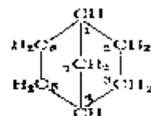
III. Конденсированные с внутренними углеродными мостиками. В различных нефтях найдены бициклогептаны, бициклооктаны и бициклононаны и некоторые их гомологи, как, например:



бицикло (3,3,1) ионан



бицикло (3,2,1) октан



бицикло (2,2,1) гептан
(норборнан)

Трициклические циклоалканы также присутствуют в нефтях в значительных количествах, но идентифицированы из них только трицикло(3,3,1)декан ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), названный адамантаном, и его гомологи — 1- и 2-метил-, 1,3-диметил- и 1,3,5-триметиладамантаны.

Число углеродных атомов в боковых цепях циклоалканов может быть самым разнообразным: от 3–10 в средних до 20–28 в высококипящих фракциях нефти. Высокомолекулярные циклические углеводороды с большим числом углеродных атомов в алкановых цепях правильнее относить не к циклоалканам, а к смешанным (гибридным) алканоциклоалкановым углеводородам. Полициклические циклоалканы с длинными алкановыми цепями имеют высокую температуру плавления и поэтому при переработке нефти попадают в состав парафинов и, главным образом, церезинов.

По химическим свойствам циклоалканы близки к алканам. Для них характерны реакции с галогенами и азотной кислотой. При этом получают вторичные и третичные галоген- и нитропроизводные. Окисление моноциклических циклоалканов сильными окислителями (азотная кислота, перманганат калия) при повышенной температуре идет таким образом, что боковые цепи окисляются до диоксида углерода и воды, а цикл разрывается с образованием двухосновных кислот. Эта реакция имеет большое промышленное значение для получения адипиновой кислоты из циклогексана.

Источником циклоалканов в нефти в незначительной степени могут быть непосредственно некоторые биосинтетические углеводороды живого вещества, такие, как моноциклические лимонен, α -пинен, камфен, полициклические углеводороды типа ρ -каротина.

Однако более важным источником циклоалканов в нефти являются широко распространенные в живом веществе организмов кислородсодержащие производные различных циклических терпенов (монотерпенов ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}$), сесквитерпенов ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}$), дитерпенов ($\text{C}_{20}\text{H}_{32}$), тритерпенов ($\text{C}_{30}\text{H}_{44}$) и тетратерпенов ($\text{C}_{40}\text{H}_{64}$)) с функциями спиртов, кетонов и кислот.

Образование циклоалканов из них происходило в результате потери функциональных кислородных групп и реакций диспропорционирования водорода при почти полном сохранении основы молекулярной структуры исходных терпеноидов живого вещества. Образующиеся в результате этих процессов различные циклоалканы, например стераны и гопаны, уже упоминались при рассмотрении «химических ископаемых», или биомаркеров, свидетельствующих об органическом происхождении нефти.

Другой, более значительный по масштабам источник образования циклоалканов связан с дегидратационной циклизацией непредельных жирных кислот с образованием насыщенных циклических углеводородов.

Арены. В состав нефтей входят ароматические углеводороды преимущественно с числом циклов от одного до четырех. Распределение их по фракциям различно.

Углеводороды ряда бензола были выделены из бакинской нефти в конце XIX в. Общее содержание аренов в различных нефтях меньше, чем алканов и циклоалканов, и составляет в среднем 10–20%, исключая ароматические нефти (такие, как чусовская), где содержание аренов составляет 35%.

В бензиновых фракциях содержится 6–11% аренов. Это моноциклические углеводороды C_6 – C_{10} , т. е. бензол и его гомологи — толуол, о-, м-, п-ксилолы, этилбензол, псевдокумол. Содержание алкилбензолов, особенно с короткими боковыми цепями, выше, чем бензола.

В средних фракциях нефти (200–350°C) наряду с производными бензола присутствуют также нафталин и его ближайшие гомологи, т. е. бициклические конденсированные арены ряда C_nH_{2n-12} . Во многих российских нефтях открыты следующие гомологи нафталина: метил-, этил-, диметил-, триметил- и тетраметилнафталины.

Содержание аренов в средних фракциях всегда несколько выше, чем в бензиновых фракциях из той же нефти, и колеблется в пределах 15–35%.

В высших фракциях нефти обнаружены более сложные полициклические арены с тремя, четырьмя и пятью конденсированными бензольными кольцами. Имеются указания, что они являются гомологами аценафтена, антрацена, фенантрена, пирена, бензантрацена, хризена, перилена.

По физическим свойствам бензол и его гомологи значительно отличаются от алканов и циклоалканов с тем же числом углеродных атомов в молекуле. Плотности и показатели преломления их выше. Бензол, п-ксилол, дурол, тетра-, пента- и гексаметилбензолы плавятся при температуре выше 0°C.

Присутствие аренов в бензинах весьма желательно, так как они обладают высокими октановыми числами. Наоборот, наличие их в значительных количествах в дизельных топливах (средние фракции нефти) ухудшает процесс сгорания топлива. Полициклические арены с короткими боковыми цепями, попадающие при разгонке нефти в масляные фракции, должны быть удалены в процессе очистки, так как их присутствие вредно отражается на эксплуатационных качествах смазочных масел.

Бензол, толуол, этилбензол, изопропилбензол, ксилолы, нафталин — очень ценное химическое сырье для многих процессов нефтехимического и органического синтеза, включая такие важные отрасли химической промышленности, как производство синтетических каучуков, пластических масс, синтетических волокон, взрывчатых, анилиноокрасочных и фармацевтических веществ.

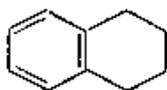
В живом веществе ароматические структуры содержатся в лигнине (производные гидроксифенилпропана), некоторых аминокислотах, а также гидрохинонах (витамины Е, К) в виде отдельных ароматических колец. Их доля в исходном для нефти веществе организмов очень мала, поэтому образование аре-

нов в сапропелевом органическом веществе осадков, пород и в нефтях следует связывать главным образом с вторичными процессами преобразования органического вещества, происходящими в осадках на стадиях диагенеза и особенно катагенеза в зоне повышенных температур.

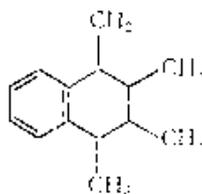
Частично арены образуются сразу же после отмирания организмов в свежих илах вследствие преобразования полиеновых соединений типа каротиноидов, из стероидных соединений, бензохинонов, а также гидрохинонов и нафтохинонов, в структуре которых имеются ароматические ядра.

Углеводороды смешанного (гибридного) строения. Значительная часть углеводородов нефти имеет смешанное, или гибридное, строение. Это означает, что в молекулах таких углеводородов имеются различные структурные элементы: ароматические кольца, пяти- и шестичленные циклоалкановые кольца и алкановые цепи. Понятно, что сочетание этих элементов может быть исключительно разнообразным, а число изомеров огромным.

В керосиновых фракциях обнаружены простейшие гибридные бициклические углеводороды тетрагидронафталин (тетралин) и некоторые его гомологи:



тетралин



1,2,3,4-тетрамилтетралин

Масляные фракции почти целиком состоят из углеводородов смешанного строения. Их можно разделить на три типа: алкано-циклоалкановые; алкано-ареновые; алкано-циклоалкано-ареновые.

Гетероатомные соединения

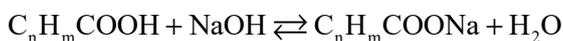
Кислородсодержащие соединения. Основная часть кислорода, находящегося в нефти, входит в состав смолистых веществ, и только около 10% его приходится на долю кислых органических соединений — карбоновых кислот и фенолов. Нейтральных кислородсодержащих соединений в нефтях очень мало. В свою очередь среди кислых соединений преобладают соединения, характеризующиеся наличием карбоксильной группы, — нефтяные кислоты. Содержание фенолов в нефтях незначительно (до 0,1%). Исследование строения нефтяных кислот, выделенных из светлых фракций, показало, что карбоксильная группа чаще всего связана с остатками циклопентановых и иногда циклогексановых углеводородов и значительно реже с алкановыми радикалами. В более высококипящих фракциях найдены полициклические кислоты с циклоалкановыми, ареновыми и гибридными радикалами.

Содержание жирных карбоновых кислот $C_nH_{2n+1}COOH$ в нефтях не превышает сотых долей процента. В различных нефтях идентифицировано до 40 отдельных их представителей с числом углеродных атомов от C_1 до C_{25} . Среди

них преобладают кислоты изостроения, включая и изопреноидные, и с четным числом углеродных атомов.

Карбоновые кислоты — производные моноциклических нафтенов с общей формулой $C_nH_{2n-1}COOH$ или $C_nH_{2n-2}O_2$, где $n = 5$ или 6 получили название нафтенных кислот. Более 10 представителей этого класса кислот выделены из нефти и хорошо изучены. Карбоксильная группа в этих кислотах может быть связана непосредственно с циклоалкановым радикалом или входить в состав боковой цепи.

По физическим свойствам нефтяные кислоты представляют собой либо жидкости, либо кристаллические вещества, напоминающие по запаху жирные кислоты. Плотность их близка к единице. По химическим свойствам они вполне сходны с жирными карбоновыми кислотами. Так, со щелочами образуются соли



Щелочные соли нефтяных кислот обладают хорошими моющими свойствами. Поэтому отходы щелочной очистки (так называемый мылонафт) используются при изготовлении моющих средств для текстильного производства.

Технические нефтяные кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и легких масляных дистиллятов, имеют разнообразное применение: в качестве растворителей смол, каучука и анилиновых красителей; для пропитки шпал; для смачивания шерсти при валянии; при изготовлении цветных лаков; в качестве антисептика в текстильном производстве и т. п.

Не меньшее значение имеют и различные соли нафтенных кислот. Кальциевые, бариевые, свинцовые и алюминиевые соли используются в качестве загустителей при изготовлении консистентных смазок. Бариевые, цинковые, оловянные, алюминиевые, кобальтовые и никелевые соли являются присадками к смазочным маслам. Нафтенат хрома — хорошее клеящее вещество. Нафтенат марганца — известный катализатор в процессах окисления парафина.

Серосодержащие соединения. Серосодержащие соединения нефти неравномерно распределены по ее фракциям. С повышением температурных пределов выкипания фракции содержание их увеличивается (табл. 4).

Таблица 4

Примерное распределение (в %) серы по фракциям сернистых и высокосернистых нефтей

Фракция, °С	Нефтеносные районы			
	Башкортостан	Татарстан	Оренбургская область	Сибирь
н.к.–120	0,57	0,25	0,18	0,05
120–200	1,74	1,04	0,67	0,36
200–250	2,50	2,29	1,17	0,72
250–300	3,95	3,13	2,40	1,58

Основная часть серосодержащих соединений нефти имеет большую молекулярную массу и высокую температуру кипения. Поэтому от 70 до 90% всех серосодержащих соединений концентрируется в мазуте и гудроне.

По химическому строению серосодержащие соединения нефти весьма разнообразны. В нефтях встречаются: сера (растворенная или в коллоидном состоянии), растворенный сероводород, меркаптаны (тиолы), сульфиды (тиоэфиры), полисульфиды, циклические сульфиды, производные тиофена. Кроме того, в нефтях, особенно в смолисто-асфальтеновой части, содержатся очень сложные соединения, включающие серу, азот, кислород.

Меркаптаны содержатся главным образом в бензиновых и керосиновых фракциях. Их содержание в нефтях невелико. Так, в башкирских и татарских нефтях оно колеблется от 0,1 до 15,1% от суммы серосодержащих соединений. Исключением является марковская нефть (Восточная Сибирь). Почти все серосодержащие соединения (общее содержание серы 0,89%) представлены меркаптанами и концентрируются в бензиновой фракции.

Меркаптаны имеют строение RSH . Метилмеркаптан (метантиол) — газ с температурой кипения $5,9^{\circ}C$. Этилмеркаптан и более высокомолекулярные гомологи — жидкости, нерастворимые в воде. Температура кипения меркаптанов C_2-C_6 $35-140^{\circ}C$. Меркаптаны обладают очень неприятным запахом. У низших представителей этот запах настолько интенсивен, что обнаруживается в ничтожных концентрациях ($0,6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-6}\%$ для C_2H_5SH). Это их свойство используется в практике газоснабжения городов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве отдушки.

Меркаптаны являются очень вредной примесью к товарным продуктам, так как вызывают коррозию, особенно цветных металлов, способствуют смолообразованию в крекинг-бензинах и придают нефтепродуктам отвратительный запах.

Элементарная сера, сероводород и меркаптаны — как весьма агрессивные вещества — наиболее нежелательные составные части нефти. Их необходимо полностью удалять в процессах очистки и строго контролировать их наличие в товарных продуктах.

Алифатические сульфиды имеют строение RSR' . Это жидкие вещества с неприятным запахом. Сульфиды C_2-C_7 имеют низкие температуры кипения ($37-150^{\circ}C$) и при перегонке нефти попадают в бензиновый дистиллят.

Сульфиды составляют основную часть серосодержащих соединений, попадающих при разгонке в светлые дистилляты. Их содержание в бензинах, керосинах, дизельном топливе колеблется от 50 до 80% от суммы серосодержащих соединений в этих фракциях. Как и меркаптаны, сульфиды нефти хорошо изучены. Около 180 индивидуальных представителей меркаптанов и сульфидов выделены или идентифицированы во многих нефтях.

По химическим свойствам сульфиды — нейтральные вещества, не реагирующие со щелочами, хорошо растворяющиеся в серной кислоте. Характерной их особенностью является способность давать устойчивые комплексные соединения со многими веществами, такими как хлорная ртуть, фтористый водород, фтористый бор, сернистый ангидрид и др.

Моноциклические сульфиды, найденные в нефтях, представляют собой насыщенные пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы:



тиофан, или тетраметиленсульфид



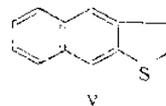
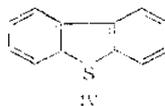
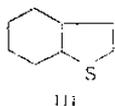
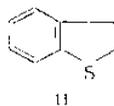
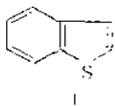
пентаметиленсульфид
(циклогексилсульфид)

Тиофан — жидкость с температурой кипения 121,12°C и неприятным запахом. Пентаметиленсульфид кипит при 141,8°C.

Циклические сульфиды с металлами не реагируют, термически они более устойчивы, чем сульфиды с открытой цепью. Из различных нефтей выделено около 20 индивидуальных представителей моноциклических сульфидов, в основном металльных и полиметиленных производных тиофана.

Тиофен и его гомологи представляют собой жидкости с характерным запахом, близкие по физическим и химическим свойствам к ароматическим углеводородам. В серной кислоте тиофен хорошо растворяется, на чем основана очистка от него каменноугольного бензола.

Полициклические серосодержащие соединения при разгонке попадают в керосиновые и масляные фракции. Выделение из нефти индивидуальных высокомолекулярных серосодержащих соединений представляет собой исключительно трудную задачу. Многие исследователи считают, что наиболее вероятными типами высокомолекулярных серосодержащих соединений являются такие, в которых основные структурные элементы представлены следующими соединениями: бензтиофеном (I), бензтиофаном (II), тионафеном (III), дибензтиофеном (IV), нафтотиофеном (V):



Соединения с более сложной структурой молекул (VI, VII) встречаются в высокомолекулярной части нефти (мазуте, гудроне), на которую приходится 70–90% всех серосодержащих соединений нефти.

Азотсодержащие соединения. Органических азотсодержащих соединений в нефтях в среднем не более 2–3%, максимально (в высокосмолистых нефтях) — до 10%. Большая часть азота концентрируется в тяжелых фракциях и остаточных продуктах. Азотсодержащие соединения нефти принято делить на основные и нейтральные.

Азотсодержащие соединения — как основные, так и нейтральные — достаточно термически стабильны, особенно в отсутствие кислорода, и не оказывают заметного влияния на эксплуатационные качества нефтепродуктов. Однако отмечено, что при хранении дизельных топлив и мазутов некоторые азотсодержащие соединения вызывают усиленное смолообразование.

Минеральные компоненты нефти. В настоящее время в нефтях найдено более 40 различных элементов, которые можно разделить на три группы: 1 — металлы переменной валентности (V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pd, Ca, Ag,

Ti); 2 — щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg); 3 — галогены и другие элементы (O, Br, I, Si, Al, Zn и др.).

Знание состава и содержания микроэлементов имеет значение для вопросов переработки нефти, так как ванадий, никель и другие металлы — яды катализаторов, а оксиды ванадия способствуют коррозии топливной аппаратуры.

Смолисто-асфальтеновые вещества

Смолисто-асфальтеновые вещества не относятся к определенному классу органических соединений. Это наиболее высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, в состав которых одновременно входят углерод, водород, кислород, сера, а часто азот и металлы. Летучесть их невелика, поэтому при разгонке нефти они концентрируются в основном в остаточных нефтепродуктах. В бензиновый дистиллят они не попадают. Чем выше пределы перегонки фракций, тем больше с ними перегоняется смол. Но их доля во всех дистиллятах не превышает 15% от общего количества в нефти.

Смолистые вещества термически и химически неустойчивы и сравнительно легко окисляются, конденсируются, а при нагревании расщепляются. Как правило, смолистые вещества нейтральны. Их разделение на индивидуальные компоненты — пока совершенно невыполнимая задача. Поэтому изучение их идет по линии упрощения состава, т. е. концентрирования и выделения более узких фракций, имеющих общие свойства. По химическим признакам из всей массы смол можно выделить только незначительное количество веществ кислого характера — так называемые асфальтогеновые кислоты. В природных асфальтах их содержание доходит до 6–7%. По внешнему виду это вязкие темные смолы. Они растворимы в спирте, бензоле и хлороформе. Плотность их выше единицы. Изучены асфальтогеновые кислоты слабо. Они реагируют со щелочами, но по многим свойствам отличаются от нефтяных кислот.

В основу классификации нейтральных смолистых веществ положено их отношение к различным растворителям. По этому признаку принято различать следующие группы:

- 1) нейтральные смолы, растворимые в легком бензине (петролейном эфире), пентане, гексане;
- 2) асфальтены, нерастворимые в петролейном эфире, но растворимые в горячем бензоле;
- 3) карбены, частично растворимые только в пиридине и сероуглероде;
- 4) карбоиды, практически ни в чем нерастворимые.

Основная масса всех гетероорганических высокомолекулярных веществ относится к нейтральным смолам. Асфальтенов в нефтях значительно меньше, чем нейтральных смол. Карбенов и карбоидов в сырых нефтях почти нет, они характерны для остаточных продуктов термокаталитической переработки нефтяных фракций. Общее содержание смолисто-асфальтеновых веществ в различных нефтях колеблется в широких пределах — от 1–2 до 40–45%. В настоящее время в мировой добыче нефти резко возросла доля высокосмолистых нефтей.

Нейтральные смолы хорошо растворяются в легком бензине и нефтяных маслах, а также в бензоле, эфире и хлороформе. Смолы, выделенные из дистиллятов нефти, имеют жидкую и полужидкую консистенцию; выделенные из гудронов представляют собой почти твердые, но обладающие значительной пластичностью вещества (с молярной массой от 500 до 1200). Относительная плотность от 0,99 до 1,08. Содержание гетероатомов (O, S, N) колеблется от 3 до 12%.

Смолы обладают сильной красящей способностью. Темная окраска дистиллятов, как и сырой нефти, обусловлена в основном присутствием в них нейтральных смол. Характерная особенность нейтральных смол — их способность уплотняться в асфальтены под воздействием таких факторов, как нагревание, обработка адсорбентами или серной кислотой. Особенно легко этот процесс протекает при нагревании и одновременном продувании воздуха.

Асфальтены — это наиболее высокомолекулярные гетероорганические соединения нефти. По внешнему виду асфальтены — порошкообразные вещества бурого или черного цвета. Относительная плотность их выше единицы; молярная масса около 2000. По элементному составу асфальтены отличаются от нейтральных смол меньшим содержанием водорода (на 1–2%) и соответственно большим содержанием углерода и гетероатомов.

Асфальтены растворяются в бензоле, сероуглероде, хлороформе, четыреххлористом углероде, высокомолекулярных ароматических углеводородах и смолах, но не растворяются в легком бензине, спирте и этиловом эфире. Асфальтены являются лиофильными коллоидами по отношению к бензолу, смолам и т. п. и лиофобными по отношению к легкому бензину и спирту. Поэтому они хорошо растворяются с набуханием в веществах первой группы и осаждаются из растворов веществами второй группы. Из этого следует, что асфальтены в нефтях находятся в виде коллоидных систем.

При нагревании асфальтены размягчаются, но не плавятся. При температурах выше 300°C они образуют кокс и газ. Под воздействием серной кислоты, при нагревании гудронов с продувкой воздуха или в присутствии серы асфальтены способны уплотняться в еще более высокомолекулярные вещества, обогащенные углеродом и кислородом, — карбены.

Все смолистые вещества, и особенно асфальтены, карбены и карбоиды, весьма отрицательно влияют на качество смазочных масел. Они ухудшают цвет масла, увеличивают нагарообразование, понижают смазывающую способность и т. д. Поэтому при очистке масляных дистиллятов одна из главных задач — удаление смолисто-асфальтеновых веществ. Наряду с этим смолистые вещества обладают рядом ценных технических свойств и, входя в состав нефтяных битумов, придают им качества, позволяющие широко использовать остаточные продукты для разнообразного применения в народном хозяйстве. Главные направления их использования: дорожные покрытия, гидроизоляционные материалы в строительном деле, производство кровельных изделий.

1.1.5. Фракционный состав. Кривые фракционного состава нефти и нефтепродуктов

Нефти, представляющие собой сложную смесь углеводородов и неуглеводородов, разделяют путем перегонки на отдельные части, каждая из которых является менее сложной смесью. Такие части называют фракциями или дистиллятами. Эти фракции не имеют постоянной температуры кипения в отличие от индивидуальных углеводородов. Они выкипают в определенных интервалах температур — имеют температуру начала и температуру конца кипения.

Под фракционным составом нефтей и нефтепродуктов понимают содержание в них массовых или объемных процентов различных фракций, выкипающих в определенных температурных пределах. Определив фракционный состав нефти, можно решать вопросы об ассортименте и количестве нефтепродуктов, получаемых из нефти. Фракционный состав бензинов и других моторных топлив характеризует их испаряемость и полноту испарения.

В обозначение нефтяных фракций обычно входят температуры их выкипания: например, выражение «фракция 200–350°C» означает, что фракция выкипает в интервале температур от 200 до 300°C.

Для облегчения анализа нефтей и нефтепродуктов используют разнообразные методы их предварительного разделения как по молекулярным массам, так и по химическому составу. Для разделения нефти и выделения различных групп углеводородов и гетероатомных компонентов применяют химические и физические методы.

Химические методы основаны на неодинаковой реакционной способности разделяемых компонентов, а физические (или физико-химические) — на различии концентраций компонентов в сосуществующих равновесных фазах (табл. 5).

Таблица 5

Методы разделения нефти и ее компонентов

Разделение нефти как истинного раствора			Разделение нефти как дисперсной системы
С изменением агрегатного состояния	Без изменения агрегатного состояния		
	Физические методы	Химические методы	
Перегонка и ректификация Абсорбция Кристаллизация Комплексообразование	Экстракция (селективное растворение) Мембранное разделение Термодиффузия Адсорбция Хроматография	Хемосорбция Ионный обмен	Отделение газа от жидкости Отделение твердых частиц от газа и жидкости Отделение жидкости от газа и жидкости

Простыми условно названы методы разделения, при которых изменение концентрации разделяемых компонентов в сосуществующих фазах достигается лишь благодаря сообщению — системе энергии, а сложными — методы с применением дополнительных разделяющих агентов (селективных растворителей, адсорбентов и т. д.), увеличивающих различие составов фаз.

К физико-химическим методам разделения относят также разнообразные виды хроматографии, различающиеся агрегатным состоянием подвижной и неподвижной фаз.

Сочетание эффективных приемов разделения с современными инструментальными методами анализа позволило создать информативные экспресс-методики определения качественного и количественного состава нефтей и нефтепродуктов.

Перегонка — старейший метод разделения нефти на фракции, содержащие компоненты с близкими молекулярными массами, которому удалось выделить из нефтей ряд индивидуальных соединений. Так, еще в конце XIX в. дробной перегонкой были выделены и идентифицированы пентан, изопентан, 2-метилпентан, 2,3-диметилбутан, 2- и 3-метилгексан и ряд других низкокипящих углеводородов.

Различные виды перегонки и ректификации широко используют и в настоящее время — ни одна схема анализа нефтей не обходится без фракционирования при атмосферном давлении или под вакуумом.

Фракционный состав нефти определяют с помощью перегонки при атмосферном давлении без ректификации на стандартном аппарате. При этом оценивают выход фракций, выкипающих до 300°C. Перегонять более высококипящие нефтяные фракции и нефтепродукты при атмосферном давлении не рекомендуется, так как они при этом могут разлагаться.

Для определения группового углеводородного и структурно-группового составов обезвоженную нефть разделяют ректификацией при атмосферном давлении на унифицированных аппаратах (типа ЦИАТИМ-58а или АРН-2) на стандартные фракции: н.к.–60, 60–95, 95–122, 122–150, 150–200°C. Затем под вакуумом при остаточном давлении 666,5–133,3 Па (5–1 мм рт. ст.) отбирают средние фракции: 200–250, 250–300 и 300–350°C. Для приведения температур кипения в вакууме к температурам кипения при атмосферном давлении пользуются специальными пересчетными формулами или номограммами, чаще всего номограммой УОР.

Для фракционирования масляных фракций вместо насадочных аппаратов можно применять колонки с вращающимся ротором, имеющие меньшее гидравлическое сопротивление и обеспечивающие получение фракций без разложения вплоть до 550°C.

Для выделения высококипящих масляных фракций возможно использование молекулярной перегонки. Процесс протекает в глубоком вакууме (остаточное давление < 0,1 Па) при небольшом расстоянии между поверхностями испарения и конденсации (10–30 мм), меньшем, чем длина свободного пробега молекул. В связи с этим испарившиеся молекулы не сталкиваются и достигают конденсатора с минимальными затратами энергии. Современные роторные пленочные аппараты позволяют отгонять фракции с температурой кипения до 650°C практически без разложения.

Ректификация при различных давлениях используется для выделения индивидуальных углеводородов из бензиновых фракций. При этом учитывается, что наиболее пологий характер зависимости давления насыщенного пара от

температуры отмечается для *n*-алканов, более крутая зависимость характерна для алканов изостроения и циклоалканов.

Для разделения смесей углеводородов с близкими температурами кипения, например аренов C_6 , необходима сверхчеткая ректификация. Так, для выделения наиболее высококипящего изомера — *o*-ксилола (коэффициент относительной летучести α ключевой пары компонентов *p*-ксилол — *o*-ксилол при 180°C равен 1,135) используют ректификационные колонны, имеющие 100–150 тарелок при кратности орошения (5–8):1.

Азеотропная ректификация с использованием сравнительно низкокипящих растворителей, таких как метанол, ацетон, ацетонитрил, применяется для выделения аренов (бензола, толуола, ксилолов) из смесей с насыщенными углеводородами, а также для очистки аренов. Азеотропная ректификация с более высококипящими растворителями (бутилцеллозольвом, монометилловым эфиром диэтиленгликоля, диметилловым эфиром тетраэтиленгликоля, триэтиленгликолем) используется для препаративного выделения аренов C_6 – C_{10} из узкокипящих нефтяных фракций, а также для разделения аренов — производных бензола, тетралива и нафталина.

Основные фракции, выделяемые из нефти на промышленных установках:

— бензиновая фракция н.к. (28°C)– 180°C (без отбора керосиновой фракции) или н.к. (28°C)– 150°C (с отбором керосиновой фракции);

— керосиновая фракция 150 – 250°C ;

— дизельная фракция (180°C)– 350°C (без отбора керосиновой фракции) или 250 – 350°C (с отбором керосиновой фракции). В ряде случаев отбирают дизельную фракцию утяжеленного состава с концом кипения 360°C .

Суммарный выход этих фракций (до 360°C) составляет количество светлых фракций в нефти.

Из остатка мазута > 350 (360°C) получают вакуумный газойль 350 (360°C)– 500 (550°C) и гудрон > 500 (550°C) — самый тяжелый продукт перегонки нефти.

При определении фракционного состава нефть и нефтепродукты перегоняют в стандартном приборе при определенных условиях и строят кривую разгонки в системе координат: ось абсцисс — выход фракции (отгон) в % (об.) или % (масс.) и ось ординат — температура кипения в $^\circ\text{C}$.

В основе всех методов определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов лежит процесс перегонки (дистилляции).

Дистилляция — процесс разделения сложных смесей углеводородов путем частичного испарения жидкости или частичной конденсацией паровой смеси с образованием двух фаз, из которых паровая обогащается низкокипящим компонентом (н.к.к.), а жидкая — высококипящим (в.к.к.) по сравнению с исходной смесью.

При перегонке такой сложной смеси, как нефть, в паровую фазу прежде всего переходят низкокипящие компоненты, обладающие высокой летучестью. Частично с ними уходят высококипящие компоненты, однако концентрация низкокипящего компонента в парах всегда больше, чем в кипящей жидкости. По мере отгона низкокипящих компонентов остаток обогащается высококипя-

щами. Поскольку давление насыщенных паров высококипящих компонентов при данной температуре ниже внешнего давления, кипение в конечном счете может прекратиться. Для того чтобы сделать кипение безостановочным, жидкий остаток непрерывно подогревают. При этом в пары переходят все новые и новые компоненты со всевозрастающими температурами кипения. Отходящие пары конденсируются, образовавшийся конденсат отбирают по интервалам температур кипения компонентов в виде отдельных нефтяных фракций.

До 200°C перегонку проводят при атмосферном давлении, после этого давление снижают до 1,3 кПа (10 мм рт. ст.) (остаточное давление), а по достижении температуры 320°C — до 0,1–0,15 кПа (1–2 мм рт. ст.).

Перегонку ведут до первых признаков термического разложения остатка в кубе. Чаще всего это наблюдается при 480–500°C (при $P = 101,3$ кПа).

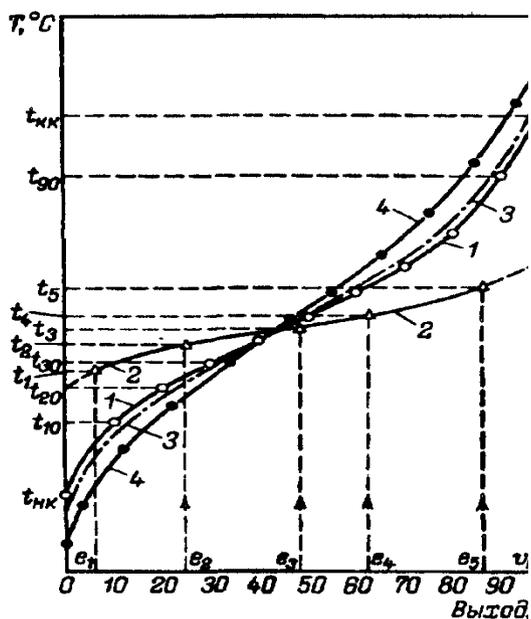


Рис. 4

Кривые фракционного состава нефти и нефтепродуктов:

1 — кривая, полученная простой перегонкой (перегонка по Энглеру); 2 — кривая однократного испарения (ОИ); 3 — кривая, полученная перегонкой из колбы с диффлюгатором; 4 — кривая, полученная с четкой ректификацией (кривая ИТК); $t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ — температуры кипения при отборе дистиллята в точках $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$; фракции t_1, t_2 выкипают в количестве $x_2 - x_1$; e — массовая доля отгона.

Полученные значения температур кипения отбираемых фракций и их выход представляют в виде таблиц или кривой, называемой кривой фракционного состава нефти по ИТК (истинные температуры кипения).

Кривая ИТК строится в координатах $t_{\text{кип}}$ — выход фракции. Кривую ИТК проводят точно по экспериментальным точкам. Отдельные перегибы на кривой ИТК нефти объясняются не погрешностями разгонки (если разгонка проведена

согласно требованиям ГОСТ), а наличием в составе нефти углеводородов с близкими температурами кипения, образующих на кривой участки, приближающиеся к горизонтальным.

Кривые ИТК используются в технологических расчетах и позволяют графически определять в нефти содержание любой фракции с заданными температурными пределами.

Контрольные вопросы

1. Условия залегания нефти.
2. Добыча нефти и газа.
3. Сбор и подготовка нефти к транспортировке.
4. Начальный период добычи и переработки нефти.
5. Этапы развития технологии переработки нефти.
6. Задачи современной переработки нефти.
7. Этапы развития теории происхождения нефти.
8. Элементарный состав нефти.
9. Газовые конденсаты, групповой состав газовых конденсатов.
10. Групповой состав нефти.
11. Фракционный состав нефти.
12. Определение фракционного состава нефти.
13. Кривые ИТК. Значение и построение кривых ИТК.

Тема 1.2. Свойства нефти

- 1.2.1. Физико-химические свойства нефти.
- 1.2.2. Коллоидные свойства нефти.
- 1.2.3. Оптические свойства.
- 1.2.4. Электрические свойства.
- 1.2.5. Низкотемпературные свойства.
- 1.2.6. Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения. Температура растворения.
- 1.2.7. Свойства нефтяных вязжущихся материалов.
- 1.2.8. Теплофизические свойства.

1.2.1. Физико-химические свойства нефти

Знание физических и химических свойств нефтей, нефтяных фракций и газов, а также углеводородов, входящих в их состав, позволяет управлять процессами переработки нефти и газа.

Кроме того, знание физических свойств нефтепродуктов необходимо для контроля их качества и их квалификационного использования на транспорте и в других областях промышленности.

Нефтепродукты представляют собой, как правило, сложные смеси углеводородов различных классов с примесями серо-, азот-, кислородсодержащих и других соединений, поэтому качество нефтяных фракций и нефтепродуктов можно оценить только набором физико-химических показателей. Основные показатели, характеризующие свойства нефтепродуктов, следующие:

- плотность;
- молярная масса;
- давление насыщенных паров;
- вязкость;
- индекс вязкости;
- фракционный состав;
- температура застывания;
- температура начала кристаллизации;
- температура вспышки;
- температура воспламенения;
- температура самовоспламенения и т. д.

Плотность

Плотность — один из основных показателей качества нефтей и нефтепродуктов.

В первую очередь ее значение важно в случае прямого определения объема нефтепродуктов для того, чтобы перейти к их массе. Кроме того, знание плотности позволяет дать приблизительную характеристику нефтепродукта, судить о его химической природе, происхождении, качестве. Знание плотности необходимо также при выполнении технологических расчетов.

Для характеристики нефтей и нефтепродуктов применяют как абсолютную, так и относительную плотность.

Под абсолютной плотностью понимают массу вещества в единице объема

$$\rho = \frac{G}{V}, \quad (3)$$

где ρ — плотность вещества, кг/м³, г/см³; G — масса вещества, кг, г; V — объем вещества, м³, см³.

В нефтепереработке чаще используют относительную плотность.

Под относительной плотностью понимают отношение плотности нефтепродукта при температуре t_2 к плотности дистиллированной воды при температуре t_1 и обозначают $\rho_4^{t_2}$.

Относительная плотность — безразмерная величина, равная отношению массы нефтепродукта при $t_2 = 20^\circ\text{C}$ к массе чистой воды при $t_1 = 4^\circ\text{C}$, взятой в том же объеме, что и нефтепродукт. Плотность воды при 4°C равна единице, так как численные значения абсолютной и относительной плотности совпадают.

В ГОСТ на нефтепродукты указывается относительная плотность, измеренная для нефтепродукта при 20°C и обозначаемая ρ_4^{20} . В других странах относительную плотность обозначают как ρ_{15}^{15} , т. е. $t_2 = t_1 = 60^\circ\text{F} = 15,6^\circ\text{C}$.

В среднем относительная плотность нефтей колеблется от 0,82 до 0,90, однако есть нефти и значительно более легкие (0,720) и более тяжелые (0,959). Плотность нефтей и нефтепродуктов — средняя плотность всех компонентов, входящих в нефть или нефтепродукт.

Характеристика нефтей по плотности, предложенная Горным бюро США

Фракция, °С	Плотность нефти ρ_{15}^{15}		
	парафинового основания	промежуточного основания	нафтенового основания
250–270 (при атмосферном давлении)	0,825	0,825–0,8597	0,8597
275–300 (при 5,3 кПа)	0,8762	0,8762–0,9334	0,9334

По плотности нефти подразделяют на пять типов (с 1 января 2004 г. обязательно определение плотности при 15°С):

0 — особо легкая (ρ_4^{20} не более 0,8300);

1 — легкая (ρ_4^{20} от 0,8301 до 0,8500);

2 — средняя (ρ_4^{20} от 0,8501 до 0,8700);

3 — тяжелая (ρ_4^{20} от 0,8701 до 0,8950);

4 — битуминозная (ρ_4^{20} свыше 0,8950).

При повышении температурных пределов выкипания нефтепродуктов их плотность увеличивается.

В среднем обычно относительная плотность бензина составляет 0,750; керосина — 0,800; дизельного топлива — 0,85; мазута — 0,95; масел — 0,880–0,930.

При одинаковых пределах выкипания большую плотность имеют те нефтепродукты, которые содержат больше аренов.

Плотность жидких нефтепродуктов зависит от температуры и понижается при их нагреве. Зная плотность нефтепродукта при 20°С, можно рассчитать плотность при температуре t по формуле

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha \cdot (t - 20), \quad (4)$$

где ρ_4^t — плотность нефтепродукта при температуре t ; ρ_4^{20} — относительная плотность нефтепродукта при температуре 20°С; α — коэффициент объемного расширения, поправка на изменение плотности при изменении температуры на один градус (приводится в справочной литературе).

Если необходимо пересчитать ρ_4^{20} на ρ_{15}^{15} и наоборот, можно воспользоваться формулой

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} - 5 \cdot \alpha, \quad (5)$$

где α — поправочный коэффициент.

Плотность газов при стандартных условиях (давление $P_0 = 0,1$ МПа, температура $T_0 = 273$ °С) находят по формуле

$$\rho = \frac{M}{22,4}, \quad (6)$$

где ρ — плотность газа, кг/м³, г/см³; M — молярная масса газа, кг/кмоль, г/моль; 22,4 — объем одного кмоль газа, м³.

Плотность газов при условиях, отличных от стандартных, T (К) и давлении P (МПа) можно определить по формуле

$$\rho = 1,219 \cdot \frac{M \cdot P}{T}. \quad (7)$$

Для нефтяных газов относительная плотность (отношение плотности газа к плотности воздуха ($\rho = 1,293$)) при одинаковых условиях температуры и давления

$$\rho = \frac{M}{22,4 \cdot 1,293}. \quad (8)$$

Все углеводородные газы, кроме метана, имеют плотность выше единицы.

Плотность нефтепродукта может быть определена с помощью ареометра (нефтеденсиметра), пикнометра или гидростатических весов. Выбор метода определения плотности зависит от количества и вязкости нефтепродукта, требуемой точности определения и отводимого для анализа времени.

Молярная масса

Молярная масса нефтей и получаемых из них продуктов — один из важнейших показателей, широко используемый при расчете теплоты парообразования, объема паров, парциального давления, а также при определении химического состава узких нефтяных фракций.

Молярная масса нефти и нефтепродуктов имеет лишь усредненное значение и зависит от состава и количественного соотношения компонентов смеси. Первый представитель жидких углеводородов нефти пентан имеет молярную массу 72. У смолистых веществ нефти она может достигать 1500–2000. Для многих нефтей средняя молекулярная масса находится в пределах 250–300.

По мере увеличения пределов кипения нефтяных фракций их молярная масса (M_{cp}) плавно увеличивается от 90 (для фракций 50–100°C) до 480 (для фракций 550–600°C). Выделенные из различных нефтей фракции, выкипающие в одном и том же интервале, имеют разные молярные массы, так как углеводородный состав этих фракций различен.

Для практических технологических расчетов пользуются различными графиками зависимости M_{cp} от средней температуры кипения, плотности и характеризующего фактора.

Если для индивидуальных веществ молярную массу подсчитывают по их химическим формулам и атомным массам элементов, входящих в состав молекулы, то в случае нефтей, нефтяных фракций и нефтепродуктов молекулярную массу рассчитывают по эмпирическим формулам. Наибольшее применение нашла формула Б. П. Воинова

$$M = a + bt + ct^2, \quad (9)$$

где a, b, c — постоянные, значения которых различны для каждой группы углеводородов; t — средняя температура кипения, определяемая по данным стандартной разгонки.

Однако эта формула применима в основном только для фракций, богатых алканами

$$M = 60 + 0,3t + 0,001t^2. \quad (10)$$

Для нефтяных фракций

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)t + (0,0003K - 0,00245)t^2, \quad (11)$$

где K — характеризующий фактор, который определяется по формуле

$$K = \frac{1,216\sqrt[3]{T_{\text{ср.м}}}}{\rho_{15}^{15}}, \quad (12)$$

где $T_{\text{ср.м}}$ — средняя молярная температура кипения фракции, K .

Результаты вычислений по формуле (10) отличаются от экспериментально полученных данных на 3–5%. А. С. Эйгенсон уточнил формулу Б. П. Воинова для нефтяных фракций подбором постоянных величин a, b, c в зависимости от характеризующего фактора K .

Таблица 7

Значения постоянных величин a, b, c

Характеризующий фактор, K	a	b	c
10,0	56	0,230	0,00080
10,5	57	0,240	0,00090
11,0	59	0,240	0,00100
11,5	63	0,225	0,00115
12,0	69	0,180	0,00140

Зная помимо $t_{\text{ср}}$ также значения плотности ρ_4^{20} и показателя преломления n_D^{20} , можно с большей точностью высчитать $M_{\text{ср}}$ по следующей формуле:

$$\lg = 1,939436 + 0,0019764t + \lg(2,15 - n_D^{20}), \quad (13)$$

где n_D^{20} — коэффициент рефракции.

Связь между молярной массой и относительной плотностью нефтяных фракций устанавливается формулой Крега

$$M = \frac{44,29 \cdot \rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}}. \quad (14)$$

Молярные массы отдельных нефтяных фракций обладают свойством аддитивности. Поэтому для смесей нефтепродуктов можно рассчитать среднюю молекулярную массу, зная молярную массу отдельных компонентов и их содержание в смеси

$$M_{\text{cp}} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_n}{M_n}}, \quad (15)$$

где m_1, m_2, \dots, m_n — массы компонентов смеси; M_1, M_2, \dots, M_n — молярные массы компонентов.

По формуле (13) можно рассчитать также молярную массу нефти, если известны массы и молярные массы составляющих ее узких фракций. Этой же формулой пользуются для определения молярной массы остатка от перегонки нефти, если заранее известны молекулярные массы нефти и отгонных от нее фракций.

Средняя молярная масса нефтей и нефтепродуктов находится примерно в следующих пределах:

- нефти — 210–250;
- бензиновых фракций — 95–120;
- керосиновых фракций — 125–200;
- дизельных фракций — 200–250;
- мазутов — 350–450;
- масляных дистиллятов — 300–470.

Знание молярной массы необходимо при расчете плотностей газов, молярных объемов жидких нефтепродуктов и их паров, при расчете различных аппаратов.

Вязкость

Вязкость — это свойство жидкости (газов) оказывать сопротивление перемещению одной части жидкости (газа) относительно другой или внутреннее трение жидкости (газа), возникающее между молекулами жидкости (газа) при их перемещении под действием внешней силы. Вязкость обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия.

Вязкость является важнейшей физической константой, характеризующей эксплуатационные свойства котельных и дизельных топлив, нефтяных масел, ряда других нефтепродуктов.

Вязкость зависит от фракционного и химического состава нефтепродукта, температуры его нагрева и давления. Чем выше температура кипения нефтепродукта, тем выше его вязкость. Напротив, чем выше температура нагрева нефтепродукта, тем ниже его вязкость. Поскольку вязкость жидкости очень сильно зависит от температуры нагрева, то обязательно указывается температура, при которой определяют эту вязкость. Остаток от перегонки нефти имеет наиболее высокую вязкость.

Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость.

Динамической (абсолютной) вязкостью (η) или внутренним трением называют свойства реальных жидкостей оказывать сопротивление сдвигающим касательным усилиям. Свойства проявляются при движении жидкости. Динамическая вязкость в системе СИ измеряется в Н·с/м². Это сопротивление, которое оказывает жидкость при относительном перемещении двух ее слоев по-

верхностью 1 м², находящихся на расстоянии 1 м друг от друга и перемещающихся под действием внешней силы в 1 Н со скоростью 1 м/с.

Кинематической вязкостью (ν) называется величина, равная отношению динамической вязкости жидкости (η) к ее плотности (ρ) при той же температуре. Единица кинематической вязкости является (м²/с)

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (16)$$

где η — динамическая вязкость, Н·с/м²; ρ — плотность жидкости, кг/м³ ($H = \text{кг} \cdot \text{м} / \text{с}^2$).

Кинематическая вязкость нефтей различных месторождений изменяется в довольно широких пределах от 2 до 300 мм²/с при 20°С. Однако в среднем вязкость (ν_{20}) большинства нефтей редко превышает 40–60 мм²/с. Кинематическая вязкость — основная физико-механическая характеристика нефтяных смазочных масел. Именно от вязкости зависит способность смазочного масла при рабочей температуре осуществлять гидродинамический режим смазки, т. е. обеспечивать замену сухого трения жидкостным и тем самым предотвращать износ материала. Поэтому для смазочных масел, предназначенных для определенного вида машин и механизмов, вязкость (ν_{50} или ν_{100}) является нормируемым показателем.

Определение динамической и кинематической вязкости проводится в стеклянных вискозиметрах специальной конструкции, снабженных калиброванными капиллярами.

Для многих нефтепродуктов нормируется так называемая условная вязкость, определяемая в металлических вискозиметрах.

Условной вязкостью называется отношение времени истечения из вискозиметра 200 мл испытуемого нефтепродукта при температуре испытания ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20°С. Условная вязкость — величина относительная (следовательно, безразмерная) и выражается в условных градусах (°ВУ). В справочной литературе и ГОСТ имеются таблицы соотношений условной и кинематической вязкости.

Между величинами условной и кинематической вязкостью существует эмпирическая зависимость:

— для ν от 1 до 120 мм²/с

$$\nu_t = \left(7,31 \text{ВУ}_t - \frac{6,31}{\text{ВУ}_t} \right); \quad (17)$$

— для $\nu > 120$ мм²/с

$$\nu_t = 7,4 \cdot \text{ВУ}_t \quad (18)$$

или

$$\text{ВУ}_t = 0,135 \cdot \nu_t. \quad (19)$$

Для нефтяных фракций по мере увеличения их молекулярной массы и температуры кипения вязкость значительно возрастает. Так, если вязкость бен-

зинов при 20°C около 0,6 мм²/с, то тяжелые остаточные масла характеризуются ν_{20} порядка 300–400 мм²/с. Из отдельных компонентов нефти наибольшей вязкостью обладают смолистые вещества; из углеводородов наименьшая вязкость отмечается у алканов нормального строения (в том числе, и у расплавленных парафинов), наибольшая — у аренов.

В практике изготовления смазочных масел часто необходимо знать вязкость смесей различных фракций. Так как вязкость масел не обладает свойством аддитивности, то вязкость смеси нельзя подсчитывать как средневзвешенную величину. Для определения вязкости смесей по данным для отдельных компонентов необходимо пользоваться номограммой. По этой же номограмме можно установить, в каких соотношениях следует смешать компоненты для получения масел с заданной вязкостью.

Знание вязкости необходимо при гидравлических расчетах нефтепродуктов, насосов и т. д.

Вязкость нефтей зависит от их природы и находится в следующих пределах:

— при 20°C: 2,0–202,0 мм²/с (чаще 4,0–65,0 мм²/с);

— при 50°C: 1,4–42,4 мм²/с (чаще 2,0–22,0 мм²/с).

Вязкость малосернистых нефтей при 20°C находится в среднем в пределах 3–10, а высокосернистых — 50–80 мм²/с. Вязкость эмульсий значительно выше обезвоженных нефтей и составляет 100–120 мм²/с и выше при 20°C для высокосмолистых нефтей.

Бензины имеют очень низкую вязкость — в пределах 0,4–0,5 мм²/с при 20°C.

Вязкость углеводородных газов в десятки раз меньше вязкости бензинов.

Вязкость других нефтепродуктов находится в пределах:

вязкость керосиновых фракций:

— при 20°C: 1,1–2,4 мм²/с (чаще 1,1–1,9 мм²/с);

— при 40°C: 3,3–20,6 мм²/с (чаще 3,5–9,6 мм²/с);

вязкость дизельных фракций:

— при 20°C: 1,4–12,1 мм²/с (чаще 1,4–7,9 мм²/с);

— при 50°C: 1,0–4,7 (чаще 1,0–3,6 мм²/с);

вязкость вакуумных газойлей:

— при 50°C: 11,9–37,5 мм²/с;

— при 100°C: 3,3–9,7 мм²/с;

вязкость масляных дистиллятов:

— при 50°C: 7,6–187,7 мм²/с (чаще 7,6–56,6 мм²/с);

— при 100°C: 2,6–17,0 мм²/с (чаще 2,7–9,9 мм²/с);

вязкость гудрона:

— при 50°C: 154,0–499,0 мм²/с (чаще 162,0–360,0 мм²/с);

— при 100°C: 21,0–46,8 мм²/с (чаще 22,0–37,0 мм²/с).

Вязкость нефтепродуктов зависит от температуры. Зависимость вязкости нефтепродуктов от температуры является очень важной характеристикой как в технологии переработки нефти (перекачка, теплообмен, отстой и т. д.), так и при применении товарных нефтепродуктов (слив, перекачка, фильтрование,

смазка трущихся поверхностей и т. д.). При низких температурах, особенно близких к температуре застывания, вязкость большинства нефтепродуктов резко повышается. При повышенных температурах нефтепродукты разжижаются.

Зависимость вязкости от температуры индивидуальна для каждого нефтепродукта. Лучше всего определять вязкость при нужной температуре в лаборатории. Для определения вязкости нефтепродукта при любой температуре расчетным путем пользуются эмпирическими формулами.

Наибольшее распространение имеет формула Вальтера

$$\lg \cdot (\lg(100\nu_t + 0,8)) = A - B \cdot \lg T, \quad (20)$$

где ν_t — кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$; T — абсолютная температура, К; $A = \lg(\lg K)$ и B — постоянные для данного вещества величины, определяющие крутизну кривой изменения вязкости от температуры.

В таком виде эта формула позволяет изобразить зависимость вязкости от температуры на логарифмической сетке в виде прямых линий. Таким образом, зная вязкость при двух любых температурах, по диаграмме можно определить вязкость испытуемого продукта при любой температуре (рис. 5).

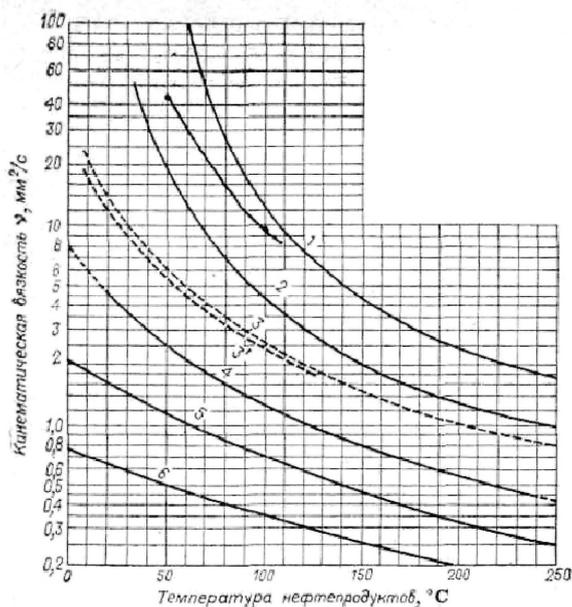


Рис. 5

Зависимость кинематической вязкости от температуры нефтепродуктов, полученных из парафинистой сернистой нефти:

1 — мазут, $\rho = 0,939$; 2 — вакуумный дистиллят, $\rho = 0,906$; 3 — обессоленная нефть, $\rho = 0,867$ ($P = 4$ МПа); 3' — то же, $P = 0,5$ МПа; 4 — дизельное топливо, $\rho = 0,838$; 5 — авиакеросин, $\rho = 0,789$ ($P = 2,5$ МПа); 6 — бензин, $\rho = 0,698$ ($P = 4$ МПа).

Для нефтяных смазочных масел при эксплуатации очень важно, чтобы вязкость как можно меньше зависела от температуры, поскольку это обеспечивает хорошие смазывающие свойства масла в широком интервале температур, т. е. в соответствии с формулой Вальтера это означает, что для смазочных масел чем ниже коэффициент B , тем выше качество масла. Это свойство масел называется индексом вязкости, который является функцией химического состава.

Так как многие масла и другие нефтепродукты эксплуатируются в широком интервале температур, характер температурной кривой вязкости служит для них важной качественной характеристикой. Чем более пологая эта кривая, тем качество масла выше.

Для оценки вязкостно-температурных свойств нефтяных масел применяется ряд показателей, в том числе отношение вязкости при 50°C к вязкости при 100°C . Индекс вязкости (ИВ) широко используется в мировой практике для оценки вязкостно-температурных свойств масел. Индекс вязкости определяется при сравнении вязкости масел с эталонными маслами, имеющими ИВ 100 и 0.

ИВ определяется по значениям вязкости масла при 50 и 100°C по таблицам.

Вязкость и ИВ масел зависят от природы нефтей, из которых эти масла получены. Масла из парафинистых нефтей, как правило, имеют меньшую вязкость и более высокий ИВ, чем соответствующие масла из смолистых нефтей.

Индексы вязкости углеводородов нефти находятся в пределах:

- нормальные парафиновые углеводороды — до 200 единиц и выше;
- изопарафиновые углеводороды — 120–180 единиц;
- нафтеновые углеводороды — 100–120 единиц;
- ароматические углеводороды имеют отрицательные значения (–60...–80 единиц).

Дистиллятные базовые масла из нефтей России имеют индексы вязкости в пределах 85–100 единиц (чаще 85–90), а остаточные — в пределах 85–96 единиц.

Индексы современных смазочных масел находятся в пределах 90–125, а перспективных — до 140 единиц и выше.

Давление насыщенных паров

Пар, находящийся в равновесии с жидкостью, является насыщенным. В состоянии насыщения пары обладают наибольшим давлением (упругостью), возможным для данной температуры. Для индивидуальных жидких веществ давление насыщенных паров является физической константой, зависящей только от свойств и температуры данной жидкости. Для жидкостей неоднородного состава, таких как, например, бензин, давление насыщенных паров при данной температуре является сложной функцией состава бензина и зависит от объема пространства, в котором находится паровая фаза. Поэтому для получения сравнимых результатов практических определений необходимо поддерживать соотношение паровой и жидкой фаз постоянным, т. е. проводить определения в стандартном аппарате.

Давление насыщенных паров — важная характеристика нефтей и нефтепродуктов. По величине давления насыщенных паров судят о количестве в них растворенных газов и низкокипящих фракций и их склонности к испарению.

Знание давления насыщенных паров позволяет обеспечивать безопасность транспортировки нефти и нефтепродуктов и снизить их потери при хранении. Давление насыщенных паров обеспечивает, например, поведение бензина в двигателе.

Для определения давления насыщенных паров существуют аналитические и графические методы. Наиболее распространенным является график Кокса и сетка Максвелла. Они позволяют находить давление насыщенных паров фракций и углеводородов при какой-либо температуре. С помощью этих номограмм также можно найти температуру кипения фракций или углеводородов при заданном давлении, если известна температура кипения при каком-либо другом давлении.

Примером аналитических методов может служить расчет давления насыщенных паров алканов нормального строения и узких нефтяных фракций по уравнению Ашворта

$$\lg(P_T - 3158) = 7,6715 - \frac{2,68 \cdot A}{B}, \quad (21)$$

где

$$A = \frac{1250}{\sqrt{T^2 + 108\,000} - 307,6}, \quad (22)$$

$$B = \frac{1250}{\sqrt{T^2 + 108\,000} - 307,6}, \quad (23)$$

T — температура кипения при давлении P_T , К; T_0 — нормальная температура кипения, К.

Давление насыщенных паров в международной системе единиц измеряется в Па (Н/м^2), кПа, МПа ($1 \text{ МПа} = 1 \cdot 10^3 \text{ кПа} = 1 \cdot 10^6 \text{ Па}$). Кроме того, применяются единицы других систем: мм рт. ст., мм вод. ст., кгс/см², бар, psi. Соотношение между этими единицами следующее:

- $1 \text{ кгс/см}^2 = 9,80665 \cdot 10^4 \text{ Па}$ (точно) $\approx 0,1 \text{ МПа}$;
- $1 \text{ бар} = 1 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,1 \text{ МПа}$;
- $1 \text{ psi} = 6,89476 \cdot 10^3 \text{ Па} \approx 6,9 \cdot 10^3 \text{ Па}$;
- $1 \text{ мм рт. ст.} = 133,3 \text{ Па} = 0,133 \text{ кПа}$;
- $1 \text{ мм вод. ст.} = 10 \text{ Па}$;
- $1 \text{ м вод. ст.} = 1 \cdot 10^4 \text{ Па} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ МПа} = 0,01 \text{ МПа}$;
- $10 \text{ м вод. ст.} = 0,1 \text{ МПа} = 1 \text{ кгс/см}^2$.

Определение давления насыщенных паров моторных топлив проводится в герметичной стандартной металлической бомбе Рейда путем замера давления по манометру при стандартной температуре 38°C (100°F) по ГОСТ 1756-52.

Критические параметры

Температура, давление и объем при критическом состоянии очень важны для физики нефти, особенно в связи с современными высокотемпературными процессами при высоком давлении.

Критическим состоянием вещества называется такое, при котором исчезает различие (граница) между его жидкой и паровой фазами, т. е. они имеют одни и те же основные свойства. Для каждого вещества существует такая температура, выше которой оно никаким повышенным давлением не может быть переведено в жидкое состояние. Эта температура называется критической температурой $T_{кр}$. Давление насыщенных паров, соответствующее критической температуре, называется критическим давлением $P_{кр}$. Объем паров при критических температуре и давлении называется критическим.

Критические параметры для нефтяных фракций, состоящих из большого числа углеводородов, часто называют псевдокритическими, т. е. критическими точками такого чистого компонента, для которого соотношения T – P – V идентичны таковым смеси.

Критические параметры определяются по эмпирическим формулам

$$T_{кр} = t_{кр} + 273; \quad (24)$$

$$t_{кр} = 1,05 \cdot t_{ср} + 160; \quad (25)$$

$$P_{кр} = K \cdot \frac{T_{кр}}{M}, \quad (26)$$

где $t_{кр}$ — критическая температура, °С; $t_{ср}$ — средняя температура кипения фракции, °С; M — молярная масса фракции; K — постоянная, равная для парафиновых углеводородов 5,0–5,3, для нафтеновых 6,0 и ароматических 6,5–7,0, обычно для нефтепродуктов принимается значение $K = 5,5$; $P_{кр}$ — критическое давление, МПа.

Для нефтяных фракций при известных величинах плотности и средней температуры кипения критические температуры и давления удобно находить графическим путем.

Состояния T – P – V , при которых вещества находились бы в удобных сравнимых условиях, называются приведенными.

Приведенные величины определяются по формулам

$$T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}}; \quad (27)$$

$$P_{пр} = \frac{P}{P_{кр}}; \quad (28)$$

$$V_{пр} = \frac{V}{V_{кр}}, \quad (29)$$

где T , P , V — соответственно температура (К), давление (МПа) и объем (м^3) системы, для которой проводится расчет.

В приведенных состояниях различные вещества при равных приведенных температурах и давлениях имеют равные приведенные объемы.

Значениями приведенных температур, давлений и объемов часто пользуются в технологических расчетах для определения фактора сжимаемости, энтальпий и др.

Фактор сжимаемости

Состояние реальных газов описывается уравнением Ван-дер-Ваальса

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = R \cdot T, \quad (30)$$

где P — давление в системе, Па; V — объем системы, м³; T — температура, К; R — универсальная газовая постоянная, (Па·м³)/(кмоль·К); a — поправка, учитывающая взаимное притяжение молекул (внутреннее давление); b — поправка, учитывающая собственный объем молекул.

Для нефтяных фракций a и b можно рассчитать, зная критические параметры

$$a = \frac{0,422 \cdot R^2 \cdot T_{кр}^2}{P_{кр}}, \quad (31)$$

$$b = \frac{R \cdot T_{кр}}{8P_{кр}}, \quad (32)$$

где $R = 8314,8$ (Па·м³)/(кмоль·К).

Значения поправок a и b для индивидуальных углеводородов приведены ниже.

	a	b		a	b
Метан	0,494	0,0034	н-Пентан	4,075	0,0668
Этан	0,345	0,0111	Этилен	0,259	0,0086
Пропан	0,947	0,424	Пропилен	0,774	0,0225
н-Бутан	1,882	0,0686	Изобутилен	1,693	0,03999
Изобутан	1,937	0,0348			

Уравнение Ван-дер-Ваальса хорошо описывает состояние газов и паров в области невысоких температур и давлений, далеких от критических. По мере повышения этих параметров и приближения их к критическим уравнение дает результаты, сильно отклоняющиеся от реальных.

Если в основное уравнение Ван-дер-Ваальса вместо T , P , V подставить $T_{кр}$, $P_{кр}$, $V_{кр}$, а значения констант a , b заменить соответствующими выражениями $a = 3P_{кр} \cdot V_{кр}^2$ и $b = V_{кр}/3$, то для критической точки ($T_{пр} = 1$ и $P_{пр} = 1$) уравнение состояния газа будет иметь вид

$$P_{кр} \cdot V_{кр} = \frac{3}{8} \cdot R \cdot T_{кр} \quad (33)$$

или в общем виде

$$P \cdot V = \mu \cdot R \cdot T, \quad (34)$$

где μ — коэффициент сжимаемости, зависящий от температуры, давления и природы газов (нефтяных паров).

Коэффициент, или фактор сжимаемости, является безразмерной величиной и учитывает отклонения реальных газов (нефтяных паров) от идеального состояния.

Коэффициент сжимаемости смеси газов (паров) может быть определен по формуле

$$\mu_{\text{ср}} = \frac{\sum \mu_{\text{ср}} \cdot n_i}{\sum n_i}, \quad (35)$$

где $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i$ — коэффициенты сжимаемости отдельных компонентов смеси; n_1, n_2, \dots, n_i — число молей отдельных компонентов смеси; $\sum n_i$ — общее число молей смеси.

Летучесть (фугитивность)

Как известно, летучесть химической жидкости измеряется давлением ее паров в условиях равновесия с жидкой фазой. В сложной смеси летучесть компонентов определяется их парциальными давлениями. По законам Рауля и Дальтона в условиях равновесия парциальные давления компонентов в паровой и жидкой фазах равны между собой

$$P \cdot y_i' = P_i^\circ \cdot x_i', \quad (36)$$

где P — общее давление в системе; P_i° — давление насыщенных паров чистого компонента при температуре системы; y_i' и x_i' — мольные концентрации компонента соответственно в парах и жидкости.

Реальные газы и пары не подчиняются законам, и в условиях высоких давлений требуется введение соответствующих поправок. Однако равенство (36) может быть сохранено, если вместо P и P_i° ввести значения f_p и f_p° , являющиеся некоторыми функциями состояния вещества и называемые фугитивностью, или летучестью. Тогда

$$f_p \cdot y_i' = f_p^\circ \cdot x_i'. \quad (37)$$

Для идеальных газов фугитивность равна давлению насыщенных паров. Фугитивность реальных паров и газов равна давлению их насыщенных паров только при высоких степенях разряжения, когда они подчиняются законам идеальных газов. На практике для приближенного определения фугитивности пользуются графиком.

Контрольные вопросы

1. Какие виды плотностей вы знаете? Их размерности.
2. Зависимость плотности от температуры.

3. Молекулярная масса, ее значение для определения свойств нефти и нефтепродуктов.

4. Вязкость, ее значение для нефтепродуктов.

5. Виды вязкости, их размерности и методы определения.

6. Влияние температуры на вязкость нефти и нефтепродуктов.

1.2.2. Коллоидные свойства нефти

Нефть — это нефтяная дисперсная система, состоящая из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Поверхность частиц дисперсной фазы (например, ассоциат асфальтенов, глобула воды и т. п.) обладает некоторым избытком свободной поверхностной энергии F_S , пропорциональной площади поверхности раздела фаз S

$$F_S = \sigma \cdot S, \quad (38)$$

где σ — удельная свободная поверхностная энергия, приходящая на единицу поверхности раздела фаз.

Величина σ может рассматриваться не только как удельная поверхностная энергия, но и как сила, приложенная к единице длины контура, ограничивающего поверхность, и направленная вдоль этой поверхности перпендикулярно контуру и стремящаяся эту поверхность стянуть или уменьшить. Эта сила носит название поверхностного натяжения.

В качестве размерности величины σ в равной мере используется как $\text{Дж/м}^2 = 10^3 \text{ Эрг/см}^2$, так и $\text{Н/м} = 10^3 \text{ дин/см}$.

В результате действия сил поверхностного натяжения жидкость стремится сократить свою поверхность, и, если влияние силы земного притяжения незначительно, жидкость принимает форму шара, имеющего минимальную поверхность на единицу объема.

Поверхностное напряжение различно для разных групп углеводородов — максимально для ароматических и минимально для парафиновых углеводородов. С увеличением молекулярной массы углеводородов оно повышается.

Большинство гетероатомных соединений, обладая полярными свойствами, имеют поверхностное натяжение ниже, чем углеводороды. Это очень важно, поскольку их наличие играет значительную роль в образовании водонефтяных и газонефтяных эмульсий и в последующих процессах разрушения этих эмульсий.

Поверхностное натяжение существенно зависит от температуры и давления, а также от химического состава жидкости и соприкасающейся с ней фазы (газ или вода).

С повышением температуры оно убывает и при критической температуре равно нулю. С увеличением давления поверхностное натяжение в системе газ — жидкость также снижается.

Поверхностное натяжение нефтепродуктов может быть найдено расчетным путем по уравнению

$$\sigma = 10^{-5} \cdot (5\rho_4^{20} - 1,5). \quad (39)$$

Пересчет σ от одной температуры к другой можно проводить по соотношению

$$\sigma_t = \sigma_0 - 10^{-3} \cdot K' \cdot (T - T_0), \quad (40)$$

где $K' = 0,07-0,1$.

Индивидуальная постоянная характеристика для конкретного вещества K' изменяется следующим образом: с увеличением содержания ароматических углеводородов по фракции K' уменьшается, а парафиновых — увеличивается, при этом с ростом молекулярной массы углеводородов K' уменьшается.

Значения поверхностного натяжения при 20°C для некоторых веществ приведены ниже (Н/м):

Гексан	0,0184	Этиловый спирт	0,0200
Октан	0,0218	Бензин:	
Гексен	0,0249	авиационный	0,0205
Циклогексан	0,0280	автомобильный	0,0216
Бензол	0,0289	Лигроин	0,0237
Толуол	0,0284	Керосин	0,0266
Нафталин (127°C)	0,0280	Дизельное топливо	0,0308

Вещества, добавка которых к жидкости уменьшает ее поверхностное натяжение, называют поверхностно-активными веществами (ПАВ).

Поверхностное натяжение нефти и нефтепродуктов зависит от количества присутствующих в них поверхностно-активных компонентов (смолистых веществ, нафтеновых и других органических кислот и т. п.).

С увеличением концентрации добавляемого ПАВ поверхностное натяжение жидкости сначала интенсивно снижается, а затем стабилизируется, что свидетельствует о полном насыщении поверхностного слоя молекулами ПАВ. Природными поверхностно-активными веществами являются спирты, фенолы, смолы, асфальтены, различные органические кислоты.

С поверхностными силами на границе раздела твердой и жидкой фаз связаны явления смачивания и капиллярные явления, на которых основаны процессы миграции нефтей в пластах, подъем керосина и масла по фитилям ламп и масленок и т. д.

Поверхностное натяжение σ входит в выражение для так называемого парахора Π — величины, связывающей молекулярную массу M углеводородов и плотность их в жидкой фазе $\rho_{ж}$ и паре $\rho_{п}$

$$\Pi = \frac{M}{\rho_{ж} - \rho_{п}} \cdot \sigma^{1/4}. \quad (41)$$

Парахор углеводородов зависит от структуры их молекул: с увеличением числа боковых цепей, двойных связей, ароматических и нафтеновых циклов величина парахора уменьшается. При одинаковой температуре кипения углеводородов парахор уменьшается в следующем порядке: парафины — олефины — нафтены — ароматические углеводороды.

Нефти и нефтяные системы в зависимости от условий (температура, давление) и состава (в первую очередь концентрации и строения высокомолеку-

лярных соединений ВМС), а также от состава дисперсионной среды (парафинистая, ароматизированная) могут находиться в виде ньютоновской жидкости (молекулярного раствора) или дисперсной системы.

В зависимости от степени взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной системы последние разделяются на лиофобные, с резко выраженной границей раздела фаз, и лиофильные, термодинамически устойчивые, высокодисперсные системы. Предельный случай лиофильных систем соответствует полной растворимости дисперсной фазы в дисперсной среде вплоть до образования однофазной системы — истинного или молекулярного раствора.

Формирование дисперсной фазы в нефтяных системах обусловлено склонностью углеводородов и гетероатомных соединений (прежде всего высокомолекулярных) к физическим межмолекулярным взаимодействиям, вызванным в основном силами Ван-дер-Ваальса. При этом возникают структурные единицы — частицы дисперсной фазы, называемые ассоциатами, агрегатами, комплексами и др.

Таблица 8

Классификация структурных единиц в нефтяных дисперсных системах (НДС)

Состав структурной единицы		Тип НДС	Примеры	Характер изменения свойств НДС
внутренняя область	сольватный слой			
Сложная структурная единица				
Кристаллит (карбены, карбоиды)	Полициклические арены и циклоалканы	Необратимые золи	Нефтяные пеки	—
Ассоциат (асфальтены, полициклические арены и циклоалканы)	Моноциклические алканциклоалканы	Обратимые золи и гели	Масляные, топливные фракции, нефтяные остатки	Экстремальный
Пузырек газовой фазы (летучие газы)	Углеводороды всех типов	Обратимые газовые эмульсии	Жидкие нефтепродукты, подвергаемые барботажу или нагреванию	Экстремальный
Мицелла				
Полярные группы дифильных естественных ПАВ нефтяного происхождения	Неполярные углеводородные части дифильных естественных ПАВ нефтяного происхождения	Обратимые мицеллярные растворы	Мицеллярные растворы малорастворимых ПАВ	—

Дисперсионная среда нефтяных дисперсных систем (НДС) состоит из находящихся в различных соотношениях низкомолекулярных соединений. В зависимости от совокупности внешних условий низкомолекулярные соеди-

нения могут находиться в составе дисперсионной среды или дисперсной фазы. Например, алканы входят в состав дисперсной фазы при низких температурах и в состав дисперсионной среды при температурах, превышающих температуру кристаллизации.

На границе раздела фаз за счет некомпенсированной поверхностной энергии формируются адсорбционно-сольватные слои. Эти слои уменьшают межфазное натяжение и препятствуют коагуляции частиц дисперсной фазы.

Для обозначения структурного элемента нефтяных дисперсных систем в общем случае принят термин «сложная структурная единица». Структурная единица представляет собой элемент структуры преимущественно сферической формы, способный к самостоятельному существованию при данных неизменных условиях. В составе сложной структурной единицы различают внутреннюю область (или ядро) и сольватную оболочку, окружающую ядро (мицелла).

Таблица 9

Типы нефтяных дисперсных систем (НДС)

Агрегатное состояние		Типы дисперсных систем	Примеры
дисперсной фазы	дисперсионной среды		
Газ	Газ	Гомофазные системы Аэрозоль Аэрозоль Газовая эмульсия	Природные, попутные газы Взвесь в воздухе капель бензола, фенола Дымовые газы из труб печей
Жидкость	Газ		
Твердое тело	Газ		
Газ	Жидкость	Жидкостная эмульсия	Жидкие НДС, подвергаемые нагреванию или барботажу Вода в нефти, нефть в воде, масла, топлива
Жидкость	Жидкость		
Твердое тело	Жидкость	Золи, суспензии, гели Твердые пены Твердые эмульсии Твердые НДС	Нефтяные остатки Нефтяной кокс, технический углерод (сажа) Нефтяной кокс Смесь углерода анизотропной структуры и изотропной структуры в нефтяных коксах
Газ	Твердое тело		
Жидкость	Твердое тело		
Твердое тело	Твердое тело		

Формирование сольватных слоев определенной толщины и строения вокруг надмолекулярных структур оказывает существенное влияние на структурно-механические свойства нефтяных дисперсных систем. Для нефтяных систем неустойчивость межфазной границы структурных единиц возрастает из-за воздействия следующих факторов:

1) отдельные компоненты нефтяной системы представляют собой набор гомологов. В зависимости от строения, длины цепи гомологи имеют различное поверхностное натяжение. Обладающие большей подвижностью и меньшим значением поверхностного натяжения гомологи концентрируются в межфазной

области и облегчают процесс диспергирования при нагреве или действиях механических напряжений;

2) наличие в смеси естественных, а также введенных извне в систему ПАВ приводит их к стабилизации структурными единицами;

3) обогащение межфазного слоя низкомолекулярным компонентом происходит из-за влияния искривления граничной поверхности раздела фаз.

Наиболее распространены в практике нефтепереработки дисперсные системы с жидкой дисперсной средой. Наименьшим временем жизни дисперсных систем обладают газовые эмульсии, неустойчивость которых связана с достижением критических значений толщины сольватных слоев.

Контрольные вопросы

1. Что называется поверхностным напряжением?
2. Влияние различных факторов на поверхностное натяжение.
3. Какие вещества называются поверхностно активными.
4. Влияние поверхностно активных веществ на качество нефтей и нефтепродуктов.
5. Классификация дисперсных систем.
6. Типы нефтяных дисперсных систем.

1.2.3. Оптические свойства

К оптическим свойствам нефти и нефтепродуктов относятся цвет, коэффициент лучепреломления, удельная рефракция, оптическая плотность и активность. Все эти показатели существенно зависят от химической природы вещества, поэтому оптические свойства нефтепродуктов косвенно характеризуют их химический состав.

Цвет

Цвет нефти меняется от светло-желтого до темно-коричневого и черного. Легкие нефти плотностью 780,0–790,0 кг/м³ имеют желтую окраску, нефти средней плотности 790,0–820,0 кг/м³ — янтарного цвета, тяжелые — темно-коричневые и черные. Цвет нефтям и нефтепродуктам придают асфальтосмолистые вещества, продукты окисления углеводородов и некоторые непредельные и ароматические углеводороды. По цвету сырых нефтей судят об относительном содержании в них асфальтосмолистых соединений. Обычно чем тяжелее нефтепродукт, тем он темнее. Цвет нефтепродукта — надежный показатель степени его очистки от смолистых примесей, который и является одним из показателей качества масел.

Для определения цвета пользуются различными приборами, называемыми колориметрами. Цвет определяют в соответствии с двумя отечественными стандартами: ГОСТ 2667-82 (для светлых нефтепродуктов на колориметрах ЦНТ и КНС-1) и ГОСТ 2337-82 (для нефтяных парафинов на колориметре КНС-2). Измеренный цвет указывают номером светофильтра прибора.

Стандартами цвет, как показатель качества, предусмотрен для товарных дизельных топлив (не более 2,0 ед. ЦНТ), осветительных керосинов (не более 1–1,5 ед. ЦНТ), смазочных масел: моторных (не более 2,5–7,5 ед. ЦНТ), авиа-

ционных (не более 1,5–4,0 ед. ЦНТ), приборных (0,5–1,5 ед. ЦНТ), трансформаторных (1,0–1,5 ед. ЦНТ), компрессорных (2,5–7,5 ед. ЦНТ), промышленных (1,0–8,0 ед. ЦНТ), белых (6,0 ед. ЦНТ), вакуумных (3,5–7,5 ед. ЦНТ), а также церезинов (2,5–5,0 ед. ЦНТ), вазелинов (2,5 ед. ЦНТ) и нефтяных кислот (3,5 ед. ЦНТ).

Коэффициент преломления (рефракция)

При переходе световых лучей из одной среды в другую их скорость и направление меняются. Эти явления известны в физике под названием луче-преломления или рефракции.

Если луч попадает из оптически менее плотной среды в оптически более плотную, то он приближается к перпендикуляру, восстановленному в точке перехода. Если же, наоборот, луч попадает из оптически более плотной среды в оптически менее плотную, то он удаляется от этого перпендикуляра. С изменением угла падения меняется угол преломления, но отношение величин этих углов для одной и той же среды остается постоянным:

$$\frac{\sin r}{\sin i} = n = \text{const.} \quad (42)$$

Это отношение называется коэффициентом, или показателем преломления (n_D^{20}).

Для нефтепродуктов показатель преломления определяют при прохождении светового луча из воздуха в нефтепродукт, поэтому он всегда выше единицы.

Между коэффициентом преломления и плотностью различных гомологов одного и того же ряда существует линейная зависимость. Показатель преломления (так же, как и плотность) углеводородных молекул тем меньше, чем больше в них относительное содержание водорода. При одинаковом содержании углеродных и водородных атомов в молекуле показатель преломления и плотность циклических углеводородов будет выше, чем алифатических. Например, n_D^{20} бензола больше, чем n_D^{20} гексена, а n_D^{20} последнего больше, чем n_D^{20} гексана.

В общем случае наибольшими плотностью и коэффициентом преломления обладают ароматические углеводороды, а наименьшими — метановые. Нафтеновые занимают промежуточное положение.

По показателю преломления приближенно можно судить о групповом углеводородном составе нефтепродуктов, а в сочетании с плотностью и молекулярной массой рассчитать структурно-групповой состав нефтяных фракций.

Таким образом, показатель преломления нефтепродуктов зависит от их химического состава. Кроме того, он зависит от температур.

Показатель преломления с повышением температуры уменьшается, причем для масел, парафина и церезина это снижение составляет 0,0004 на каждый градус разности температур.

Пересчет показателя преломления с одной температуры на другую осуществляется по формуле

$$n_D^{t_0} = n_D^t + \alpha(t - t_0), \quad (43)$$

где α — поправочный коэффициент (0,0004 на 1°C); $n_D^{t_0}$ — показатель преломления для D-линии натрия ($\lambda = 589,3$ нм) при температуре t_0 ; n_D^t — то же при температуре опыта.

Показатель преломления смеси углеводородов $n_{см}$ является аддитивной функцией ее состава, выраженного в объемных процентах:

$$n_{см} = \left(\frac{V_A}{V_A + V_B} \right) \cdot n_A + \left(\frac{V_B}{V_A + V_B} \right) \cdot n_B, \quad (44)$$

где V_A, V_B — соответственно объемное содержание компонента A и B ; n_A, n_B — соответственно показатели преломления компонентов A и B .

Аддитивность широко используется при анализе нефтепродуктов. Примером может служить метод определения относительного содержания ароматических углеводородов в узких фракциях бензина. Для этого находят показатели преломления узкой нефтяной фракции n_1 и после удаления из нее ароматических углеводородов — n_2 . По известному приращению коэффициента преломления нефтяной фракции b от прибавления к ней 1% ароматических углеводородов вычисляют содержание ароматических углеводородов A по формуле

$$A = \frac{n_1 - n_2}{b}. \quad (45)$$

Известно, что наибольшая величина показателя преломления характерна для лучей с наименьшей длиной волны, а наименьшая — для лучей с наибольшей длиной волны. На этом различии в преломлении лучей, имеющих неодинаковую длину волны, основано явление дисперсии (рассеяния) света. Дисперсия, характерная для данного вещества, определяется разностью показателей преломления двух лучей с определенной длиной волны $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$.

Отношение дисперсии нефтепродукта к его плотности представляет собой удельную дисперсию

$$\delta = \frac{n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}}{\rho} \cdot 10^4, \quad (46)$$

где n_{λ_1} и n_{λ_2} — показатели преломления нефтепродукта для лучей фиолетового и красного частей спектра соответственно; ρ — плотность нефтепродукта, определенная при той же температуре, что и показатели преломления.

Удельная дисперсия нефтепродуктов отражает зависимость между их химическим составом и показателем преломления. Установлено, что удельная дисперсия насыщенных углеводородов (парафиновых и нафтеновых) колеблется в пределах 149–158, ароматических — в пределах 300–500. Этим различием широко пользуются в химии нефти для определения группового состава нефтяных фракций.

Экспериментально показатель преломления определяют с помощью рефрактометров; при обычном дневном освещении — на ИРФ-22 или специальным монохроматическим светом — на ИРФ-23. Точность этих рефрактометров $2 \cdot 10^{-4}$ и $1,5 \cdot 10^{-5}$.

Удельная рефракция

Показателем, связывающим коэффициент преломления с плотностью исследуемого нефтепродукта, является удельная рефракция R

$$R = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20}) + 2} \cdot \frac{1}{\rho_4^{20}}, \quad (47)$$

где n_D^{20} — показатель преломления для луча желтой части спектра (линия натриевого пламени); ρ_4^{20} — плотность нефтепродукта.

Удельной рефракцией пользуются при определении структурно-группового углеводородного состава масел. Удельная рефракция положена в основу метода «кольцевого анализа» нефтяных фракций, разработанного Флюггером и Ватерманом.

При сравнении удельной рефракции углеводородов различных рядов видно, что для нафтеновых углеводородов она меньше, чем для парафиновых. Самой высокой удельной рефракцией обладают ароматические углеводороды.

Удельная рефракция смесей представляет собой среднеарифметическую величину из удельных рефракций, составляющих смесь компонентов. Умножая удельную рефракцию на молекулярную массу, получают мольную рефракцию

$$R_M = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20}) + 20} \cdot \frac{M}{\rho_4^{20}}. \quad (48)$$

Мольная рефракция показывает хорошую аддитивность для смесей индивидуальных углеводородов, а в сочетании с такими характеристиками, как парахор, данные спектрального анализа, она дает возможность более глубоко подойти к изучению углеводородного состава нефтяных фракций и строения отдельных индивидуальных соединений нефти.

Оптическая активность

Оптическая активность — это свойство нефтепродуктов поворачивать вокруг оси (вращать) плоскость луча поляризованного света (главным образом вправо). По убыванию оптической активности углеводороды располагаются в ряд: полициклические циклоалканы, циклоалканыарены, полициклические арены, моноциклические арены, алканы.

Оптическую активность нефтей и нефтепродуктов определяют при помощи поляриметров. Оптическая активность в нефтях по отдельным фракциям распределяется неравномерно. Она начинает проявляться лишь с дизельных фракций и усиливается по мере повышения температуры кипения.

К оптическим свойствам нефти и нефтепродуктов можно также отнести флуоресценцию.

Флуоресценцией называется свечение в отраженном свете. Это явление характерно для сырых нефтей и нефтепродуктов. Всем известно, как переливаются цветами спектра нефтяные загрязнения, плавающие в водоемах, или какой специфический синеватый оттенок на свету имеет керосин. Причины флуоресценции нефти точно неизвестны. Однако известны индивидуальные вещества, способные к флуоресценции и вызывающие свечение при добавлении их к нефти. Это различные полициклические арены. Глубокая очистка ликвидирует флуоресценцию. Практического значения флуоресценция не имеет, ее следует гасить, если фракция нефти применяется как рабочая жидкость в каких-либо приборах.

Контрольные вопросы

1. Цвет как качество нефтей и нефтепродуктов.
2. Определение и влияние коэффициента преломления на качество нефтей и нефтепродуктов.
3. Что называется удельной рефракцией?

1.2.4. Электрические свойства

К важным показателям, характеризующим электрические свойства нефтей и нефтепродуктов, относятся электропроводность, электровозбудимость, диэлектрическая проницаемость, электрическая прочность и тангенс угла диэлектрических потерь.

Чистые нефтепродукты — плохие проводники электрического тока, поэтому их применяют в качестве электроизолирующих материалов для кабелей, трансформаторов и т. д.

Электропроводимость жидких нефтепродуктов зависит от содержания в них влаги, посторонних примесей, а также от температуры. Чистые углеводороды и сухие нефтепродукты (парафины) обладают электропроводностью от $2 \cdot 10^{-10}$ до $0,3 \cdot 10^{-18}$ См. Вследствие малой электропроводности парафин широко применяется в качестве изолятора в радиотехнике.

Электровозбудимость нефтепродуктов связана с их способностью удерживать электрический заряд, возникающий при трении их о стенки резервуаров, трубопроводов и т. д.

При некоторых условиях электрические заряды могут накапливаться в нефтепродуктах (статическое электричество), образовывать искры и вызывать воспламенение нефтепродукта. Электрический заряд в сотни вольт появляется, например, в бензине при полоскании в нем сухой шерсти или шелка. При извлечении этих материалов из бензина между ними и бензином может проскакивать искра, вызывающая воспламенение нефтепродукта.

Одним из простых и перспективных методов борьбы с накоплением статического электричества является добавление к топливам специальных (антистатических) присадок, получаемых на основе продуктов нефтепереработки и нефтехимии. Эти присадки повышают электропроводность бензина и таким об-

разом снижают его огнеопасность. Простейшим средством, предотвращающим накопление зарядов, является заземление резервуаров, трубопроводов и оборудования.

Диэлектрическая проницаемость нефтепродуктов по сравнению с другими диэлектриками невелика и достаточно постоянна (колеблется в пределах 2–2,5). Этот показатель имеет большое значение для бесперебойной работы трансформаторов и масляных выключателей.

Диэлектрическую проницаемость нефтепродуктов, или их пробивное напряжение, выражают величиной наименьшего напряжения электрического тока, которое необходимо для того, чтобы при стандартных электродах и расстоянии между ними мог произойти пробой нефтепродукта (масла) электрической искрой. Пробойное напряжение нефтепродуктов зависит от многих факторов, главными из которых являются влажность, загрязнение волокнами и пылью, частота тока, температура, давление, форма и материал электродов, расстояние между ними.

С увеличением влажности пробивное напряжение резко снижается. Так же действуют примеси волокон и твердых частиц. Заметно влияет на электрическую прочность масел растворенный в них газ. С повышением температуры пробивное напряжение трансформаторных масел увеличивается и при 80°C достигает максимума; дальнейшее повышение температуры приводит к неуклонному снижению пробивного напряжения масла. При повышении давления пробивное напряжение линейно возрастает и при 8 МПа достигает максимума. В условиях вакуума пробивное напряжение масел ниже, чем при атмосферном давлении.

Тангенс угла электрических потерь — показатель, применяемый для оценки изоляционных свойств нефтепродуктов, используемых для заливки конденсаторов и кабелей высокого напряжения.

Под действием электрического поля происходит нагрев изоляционного масла. Затраты на нагрев диэлектрика называются диэлектрическими потерями.

В нейтральных маслах диэлектрические потери связаны с электропроводимостью, а в маслах с примесью полярных компонентов — с поляризацией молекул в переменном электрическом поле. Диэлектрические потери, возникающие вследствие поляризации молекул, характеризуются тангенсом угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg}\sigma$). Эти потери достигают максимума при определенной вязкости масла и возрастают с повышением температур. Например, для кабельных масел $\operatorname{tg}\sigma$ при 100°C должен быть не более 0,003, а для трансформаторных — не более 0,5.

Изучение диэлектрических свойств масел различного группового состава показало, что наиболее устойчивыми электрическими параметрами обладают масла, полностью лишенные ароматических углеводов, асфальтосмолистых веществ и твердых парафиновых углеводов.

Контрольные вопросы

1. Показатели, характеризующие электрические свойства нефти и нефтепродуктов.

2. Электропроводность нефти и нефтепродуктов, ее зависимость от группового состава нефти и нефтепродуктов.

3. Что называется электровозбудимостью нефтепродуктов?

1.2.5. Низкотемпературные свойства

Нефти, нефтяные фракции и товарные нефтепродукты в случае охлаждения могут переходить из одного агрегатного состояния в другое. При понижении температуры их отдельные компоненты (углеводороды) или примеси (вода) становятся постепенно более вязкими и малоподвижными, а некоторые из них переходят в твердое состояние и выделяются в виде осадка или кристаллов.

Для характеристики низкотемпературных свойств нефтепродуктов введены следующие чисто условные показатели: для нефти, дизельных и котельных топлив и нефтяных масел — температура застывания; для карбюраторных, реактивных и дизельных топлив — температура помутнения; для карбюраторных и реактивных топлив, содержащих арены, — температура начала кристаллизации. Все определения проводятся в строго стандартных условиях и служат для оценки кондиционности товарных продуктов.

Температура застывания

Нефть и нефтепродукты не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое. При понижении температуры часть компонентов этой сложной смеси становится постепенно более вязкой и малоподвижной, а растворенные твердые углеводороды могут выделиться в виде осадков или кристаллов. Это явление весьма осложняет товарно-транспортные операции и эксплуатацию нефтепродуктов при низких температурах.

За температуру застывания принимают условно ту температуру, при которой нефтепродукт в строго стандартных условиях испытания теряет свою подвижность. Температура застывания не является физической константой, но характеризует возможную потерю текучести нефтепродукта в зоне определенных низких температур. Основным фактором, повышающим температуру застывания нефтепродукта, — наличие в нем парафинов и церезинов. Чем больше содержание парафинов, тем выше температура застывания. Остаточные высоковязкие продукты в отсутствие твердых углеводородов при пониженных температурах теряют подвижность, как бы застывают из-за резкого увеличения вязкости. Например, кинематическая вязкость образца остаточного авиамасла, при 50°C равная 200 мм²/с, повышается при 0°C до 1,3·10⁴, а при минус –25°C — до 3,5·10⁵ мм²/с. Ясно, что при такой высокой степени вязкости масло теряет подвижность и его невозможно прокачивать.

Нефтяные фракции, не содержащие парафиновых углеводородов, могут терять подвижность вследствие их высокой вязкости при низких температурах.

Асфальто-смолистые вещества задерживают кристаллизацию твердых углеводородов, адсорбируясь на поверхности кристаллов. Этим объясняется то, что температура застывания нефтепродуктов, очищенных от смол, выше. Существуют вещества, которые при добавлении к минеральным маслам понижают

температуру застывания. Такие вещества называются депрессорными присадками.

Температура застывания является технической характеристикой нефтепродуктов, по которой судят об их эксплуатационных свойствах. Эта характеристика имеет большое значение при всех товаротранспортных операциях при низких температурах и использовании нефтепродуктов в зимних условиях. Кроме того, зная температуру застывания, можно судить о примерном количественном содержании парафинов в продукте.

Примерные температуры застывания нефтяных фракций находятся в следующих пределах:

- бензиновые фракции — от -75 до -35°C ;
- керосиновые фракции — от ниже -60 до -10°C ;
- дизельные фракции — от ниже -60 до 5°C ;
- вакуумные газойли и масляные дистилляты — от -50 до 45°C ;
- гудроны — от -25 до 50°C и выше;
- нефти — от -60 до 30°C .

По переохлаждению светлых нефтепродуктов они до достижения своей температуры застывания проходят промежуточные стадии — температуру помутнения и температуру начала кристаллизации.

Температура помутнения

Температурой помутнения называется наивысшая температура, при которой топливо начинает мутнеть.

Показатель «температура помутнения» предусмотрен стандартами для товарных дизельных топлив. Он указывает на склонность топлива поглощать при низких температурах влагу из воздуха — гигроскопичность. При дальнейшем охлаждении эта влага образует кристаллики льда, которые засоряют топливоподающую аппаратуру, что недопустимо при эксплуатации авиационных двигателей.

Гигроскопичность топлива повышается при увеличении содержания в нем ароматических углеводородов, которые входят, как правило, в состав топлив для воздушно-реактивных двигателей. 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. Чем больше топливо содержит растворенной воды, т. е. чем оно более гигроскопично, тем при более высокой температуре оно начнет выделять воду, т. е. мутнеть.

При температурах ниже нуля 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.

Для предотвращения выпадения льда к реактивным топливам добавляют различные присадки, которые увеличивают растворимость воды при низких температурах.

Помутнение дизельных топлив при их охлаждении вызывается выпадением кристаллов парафиновых углеводородов, которые так же как и кристаллы льда могут забивать топливные фильтры и нарушать подачу топлива в двигатель. При дальнейшем охлаждении дизельное топливо полностью застывает.

Температура начала кристаллизации

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

Этот показатель введен для характеристики авиационных бензинов и реактивных топлив, богатых ароматическими углеводородами, которые имеют более высокие температуры застывания, чем углеводороды других классов. Особенно это касается бензола, который застывает при $5,5^{\circ}\text{C}$.

При понижении температуры, даже при минимальном содержании воды, низкозастывающие углеводороды, входящие в состав нефтепродуктов, будут образовывать кристаллы, которые не менее опасны для нормальной эксплуатации двигателя, чем кристаллы льда или парафиновых углеводородов. По техническим условиям для бензинов и реактивных топлив температура начала кристаллизации не должна превышать -60°C .

Предельная температура фильтруемости

Предельная температура фильтруемости (ПТФ) характеризует низкотемпературные свойства топлив (главным образом дизельных утяжеленного фракционного состава).

За ПТФ принимают ту температуру, при которой прохождение топлива через фильтр прекращается. Это связано с тем, что при определенной температуре образуется достаточно много кристаллов парафина, который, осаждаясь на поверхности фильтра, прочно его забивает.

Обычно ПТФ ниже температуры помутнения на $3-8^{\circ}\text{C}$.

Контрольные вопросы

1. Что называется температурой застывания?
2. Зависимость температуры застывания от группового состава.
3. Что характеризует температура застывания?
4. Что называется температурой помутнения?
5. Что характеризует температура помутнения?
6. Что такое гигроскопичность?
7. Что принимают за температуру начала кристаллизации?
8. Для каких нефтепродуктов определяется предельная температура фильтруемости и что она характеризует?

1.2.6. Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения. Температура растворения

Пары всех горючих веществ в смеси с воздухом образуют взрывчатые смеси, вспыхивающие (взрывающиеся) при наличии постороннего источника огня. Различают нижний и верхний пределы взрываемости по концентрации паров горючей жидкости или газа в воздухе.

Нижний предел взрываемости отвечает той минимальной концентрации паров горючего в смеси с воздухом, при которой происходит вспышка при поднесении пламени.

Верхний предел взрываемости отвечает той максимальной концентрации паров горючего в смеси с воздухом, выше которой вспышки уже не происходит из-за недостатка кислорода воздуха.

Чем уже пределы взрываемости, тем безопаснее данное горючее и, наоборот, чем шире — тем взрывоопаснее. У большинства углеводородов пределы взрываемости невелики. Самыми широкими пределами взрываемости обладают некоторые газы: водород (4,0–75%), ацетилен (2,0–81%) и оксид углерода (12,5–75%).

Таблица 10

Пределы взрываемости различных веществ

Вещество	Предел взрываемости, % об.	
	нижний	верхний
Метан	5,0	15,0
Этан	2,9	15,0
Пропан	2,1	9,5
Бутан	1,8	9,1
Пентан	1,4	7,8
Гексан	1,2	7,5
Этилен	3,0	32,0
Пропилен	2,2	10,3
Ацетилен	2,5	81,0
Циклогексан	1,2	10,6
Бензол	1,4	7,1
Толуол	1,3	6,7
Оксид углерода	12,5	74,0
Водород	4,0	75,0
Этиловый спирт	3,6	19,0

Пожароопасность керосинов, масел, мазутов и других тяжелых нефтепродуктов оценивается температурами вспышки и воспламенения.

Температура вспышки

Температурой вспышки называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта, нагреваемого в определенных стандартных условиях, образуют с окружающим воздухом взрывчатую смесь и вспыхивают при поднесении к ней пламени.

При определении температуры вспышки бензинов и легких нефтей находят верхний предел взрываемости, а для остальных нефтепродуктов — нижний.

Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов. Чем ниже пределы перегонки нефтепродукта, тем ниже температура вспышки. В среднем температура вспышки бензинов находится в пределах от -30 до -95°C и ниже, керосинов — от 30 до 70°C , дизельных топлив — от 50 до 160°C , нефтяных масел — от 180 до 320°C . Для нефтей температуры вспышки находятся в интервале от -37 до 78°C . По температуре вспышки масел судят и о наличии примесей низкокипящих фракций в тех или иных товарных или промежуточных нефтепродуктах. Присутствие влаги и продуктов распада заметно влияет на величину температуры вспышки, поэтому по ней в определенной мере можно судить о чистоте продукта.

При определении температуры вспышки фиксируют минимальную температуру, при которой смесь паров нефтепродукта в смеси с воздухом вспыхивает и тут же гаснет. При дальнейшем нагреве нефтепродукта и очередном поднесении пламени продукт вспыхивает и горит в течение некоторого времени.

Температура воспламенения

Температурой воспламенения называется минимальная температура, при которой нагреваемый в определенных условиях нефтепродукт загорается при поднесении к нему пламени и горит не менее 5 с.

Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки. Чем тяжелее нефтепродукт, тем разница эта больше и может в пределе достигать 50°C . При наличии в маслах летучих примесей эти температуры сближаются.

Если нефтепродукт нагревать до более высокой температуры, то он воспламенится и без поднесения пламени.

Температура самовоспламенения

Температурой самовоспламенения называется та температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно без внешнего источника пламени.

Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит и от фракционного состава, и от преобладания углеводородов того или иного класса. Чем ниже пределы кипения нефтяной фракции, т. е. чем она легче, тем она менее опасна с точки зрения самовоспламенения, так как температуры самовоспламенения уменьшаются с увеличением средней молекулярной массы нефтепродукта. Тяжелые нефтяные остатки самовоспламеняются при $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$, а бензины — только при температуре выше 500°C .

При появлении огня или искры, например в результате накопления статического электричества, положение резко меняется. Легкие нефтепродукты становятся пожаро- и взрывоопасными.

Углеводороды различного строения, но равной молекулярной массы сильно отличаются друг от друга по температурам самовоспламенения. Самые высокие температуры самовоспламенения характерны для ароматических углеводородов.

Температуры самовоспламенения некоторых веществ

Углеводороды, нефтепродукты	Температура самовоспламенения, °С
н-Гексан	261
Циклогексан	270
Бензол	592
Бензин	425
Реактивное топливо	380
Газойль	360

Самовоспламенение нефтепродуктов может являться причиной пожара при нарушении герметичности фланцевых и других соединений, трубопроводов и аппаратов с нефтью или нефтепродуктом при повышении температуры.

Для нефтепродуктов стандартами предусмотрены два метода определения температуры вспышки — в открытом и закрытом тиглях. Температура вспышки, определенная в закрытом тигле, всегда значительно ниже температуры вспышки того же нефтепродукта, определенная в открытом тигле. Это объясняется тем, что требуемое для вспышки количество нефтяных паров над испаряющейся в закрытом тигле жидкостью накапливается при более низкой температуре, чем в тигле открытого типа.

Температура самовоспламенения нефтепродуктов определяется в открытом тигле.

Температура растворения в анилине («анилиновая точка»)

Нефть и жидкие углеводороды хорошо растворяют йод, серу, серосодержащие соединения, различные смолы, растительные и животные жиры. Это свойство широко используется в технике. Нефтеперерабатывающая промышленность выпускает специальные бензиновые фракции в качестве растворителей для резиновой, маслобойной, лакокрасочной и других отраслей промышленности.

В нефти и нефтепродуктах растворяются также различные газы: воздух, оксид и диоксид углерода, сероводород, газообразные алканы и др. Растворимость газов тем больше, чем выше давление и ниже температура. Газы с более высокой молекулярной массой лучше растворимы в нефтепродуктах, а более тяжелые нефтепродукты, в свою очередь, лучше растворяют газы, чем легкие. Это явление используется для разделения газов на компоненты.

Растворимость нефтепродуктов в воде и воды в нефтепродуктах очень мала — от тысячных до сотых долей процента.

В тех случаях, когда при эксплуатации нефтепродуктов присутствие воды недопустимо даже в самых малых количествах, ее содержание контролируется специальными методами анализа. Из углеводородов худшая растворимость в воде у алканов, в несколько большей степени растворяются арены.

Нефтепродукты ограниченно взаимно растворимы с некоторыми органическими растворителями: анилином, жидким пропаном, фенолом, фурфуролом, дихлорэтаном.

Поскольку нефтепродукты неоднородны, их компоненты растворяются по-разному, одни лучше, другие хуже, третьи совсем не растворяются, т. е. растворение происходит селективно (избирательно).

Решающее значение при применении селективных растворителей имеет температура. Любая система растворитель — растворяемое вещество характеризуется температурой, при которой и выше которой наступает полное растворение, т. е. так называемой критической температурой растворения (КТР). Очевидно, если в смеси находятся вещества, растворяющиеся в данном растворителе при разных температурах, то появляется возможность их количественного разделения. В этом и состоит принцип применения селективных растворителей для очистки масел.

Анилиновой точкой называют минимальную температуру, при которой равные объемы анилина и испытуемого нефтепродукта полностью растворяются, превращаясь в гомогенный раствор. Известно, что растворимость различных групп углеводородов в анилине различна: в нем хорошо растворяются ароматические углеводороды и плохо — парафиновые. С повышением температуры растворимость возрастает, но также быстрее для ароматических углеводородов и медленнее для парафиновых, т. е. анилиновая точка для первых ниже, чем для вторых.

Анилиновая точка нефтепродукта (бензин, керосин, дизельное топливо) косвенно характеризует его групповой химический состав. Чем выше анилиновая точка, тем более парафинистым является нефтепродукт. Чем ниже анилиновая точка, тем больше в нефтепродукте ароматических углеводородов.

С помощью анилиновой точки по ГОСТ 10245-62 определяют содержание ароматических углеводородов в нефтяных парафинах. Кроме того, по анилиновой точке определяют другие, связанные с химическим составом, физико-химические свойства. Например, рассчитывают дизельный индекс дизельного топлива, по которому определяют цетановое число.

Контрольные вопросы

1. Какие свойства нефтепродуктов характеризуют их взрывопожароопасность?
2. Нижний и верхний пределы взрываемости.
3. Зависимость температуры вспышки от состава нефтепродуктов.
4. Что называется температурой воспламенения?
5. Что называется температурой самовоспламенения?
6. Зависимость температуры самовоспламенения от состава нефтепродукта.
7. Методы определения температур вспышки, воспламенения и самовоспламенения.

1.2.7. Свойства нефтяных вяжущихся материалов

К вяжущим материалам, получаемым из нефти, относятся битумы, пеки, мастики. Эти нефтепродукты находят широкое применение во многих отраслях хозяйственной деятельности, и в зависимости от их назначения к ним предъяв-

ляют высокие требования по вязущим свойствам — прочности сцепления с различными материалами, стойкости к действию химических реагентов и повышенных температур, хрупкости и др.

Из физико-химических свойств этих нефтепродуктов наибольшее значение имеют растяжимость (дуктильность), пенетрация (глубина проникновения иглы), температура размягчения, температура хрупкости, адгезия.

На свойства вязущих материалов оказывает влияние в основном их компонентный состав. Асфальтены повышают твердость, смолы улучшают эластичность, масла придают морозостойкость. Битумы, сочетающие хорошую тепло- и морозостойкость с высокой прочностью, содержат около 23% смол, 15–18% асфальтенов и 52–54% масел.

Для улучшения адгезионных свойств применяют присадки, представляющие собой различные поверхностно-активные вещества (ПАВ), например кубовые остатки разгонки синтетических жирных кислот (1–4% (масс.)).

Растяжимость (дуктильность)

Растяжимость битума в стандартных условиях (при 25°C) характеризует расстояние, на которое его можно вытянуть в нить до разрыва. Чем больше растяжимость, тем эластичнее битум. Растяжимость определяют с помощью специального устройства по ГОСТ 11505-75.

Растяжимость битумов при 25°C имеет максимальное значение, отвечающее их переходу от состояния ньютоновской жидкости к структурированной. Чем больше битум отклоняется от ньютоновской жидкости, тем меньше его растяжимость при 25°C, но достаточно высока при 0°C. Битум должен обладать повышенной растяжимостью при низких температурах и умеренной при 25°C.

Для высокоплавких твердых битумов растяжимость обычно невелика (20–50 мм), а для легкоплавких она достигает 300 мм и более. Чем больше растяжимость битума, тем выше его эластичность.

Пенетрация

Пенетрация характеризует глубину проникновения тела стандартной формы в полужидкие и полутвердые продукты при определенном режиме, обусловливая способность этого тела проникать в продукт, а продукта — оказывать сопротивление этому проникновению.

Пенетрация косвенно характеризует степень твердости битума. Определяют пенетрацию по ГОСТ 11501-78.

Для битумов и подобных им продуктов пенетрация составляет от 10–20 до 300 единиц.

Пенетрацию определяют и для смазок, так как она характеризует их consistency (густоту). В этом случае вместо погружения стандартной иглы определяют глубину погружения стандартного конуса в смазку. Чем глубже погружен в смазку конус, тем мягче смазка, и наоборот, у более твердых смазок число пенетраций меньше.

Пенетрация является условной величиной, не имеющей физического смысла. Знание величины пенетрации позволяет следить за правильностью производства смазок и битумов.

Температура размягчения

Нефтяные битумы не плавятся и поэтому не имеют точки плавления. При нагревании битумы постепенно размягчаются.

Температура размягчения битумов — это температура, при которой они из относительно твердого состояния переходят в жидкое.

Испытание проводят по ГОСТ 11506-76 методом «кольцо и шар» (КиШ).

Температура размягчения битума зависит от его состава. Увеличение содержания смол и асфальтенов ведет к повышению температуры размягчения. Неполимеризующиеся и трудноокисляемые масла, наоборот, снижают эту температуру.

Для всех типов битумов предусмотрено определение температуры размягчения: для дорожных битумов — от 33 до 51°C, кровельных битумов — от 37 до 95°C и изоляционных битумов — от 65 до 100°C.

Температура хрупкости

Температура хрупкости — это температура, при которой материал разрушается под действием кратковременно приложенной нагрузки.

Температура хрупкости характеризует низкотемпературные свойства битумов и поведение их в покрытии: чем она ниже, тем выше качество битума.

Температура хрупкости определяется по методу Фрааса (ГОСТ 11507-78), который заключается в охлаждении, периодическом изгибе образца битума и определении температуры, при которой появляются трещины или образец ломается.

Для дорожных битумов температура хрупкости колеблется от –2 до –30°C.

Адгезия

Адгезия (прилипание) обуславливается образованием двойного электрического поля на поверхности раздела пленки битума и каменного материала.

Адгезия битума зависит от полярности компонентов (асфальтенов и мальтенов) и определяется электропроводимостью этих веществ в неполярных растворителях.

Адгезия битумов к каменным материалам характеризуется также поверхностным натяжением на границе их раздела и представляет собой работу, затрачиваемую на отделение битума от каменного материала. Присутствие парафина в битуме снижает адгезию, поэтому его содержание должно быть ограничено 5%. Адгезия битума к смоченной водой поверхности незначительна и зависит от природы каменного материала. Адгезию определяют по ГОСТ 11508-74.

Температура каплепадения

Температура каплепадения определяется для пластичных (консистентных) и углеводородных смазок, церезина, петролатума и т. д.

Пластичные смазки представляют собой мазеобразные, иногда почти твердые, пластичные вещества коллоидной структуры. Температуру каплепадения определяют по ГОСТ 6793.

Сущность метода заключается в определении температуры, при которой происходит падение первой капли или касание дна пробирки столбиком нефтепродукта, помещенного в специальную чашечку прибора, и нагревании в строго определенных условиях.

Контрольные вопросы

1. Какие нефтепродукты относятся к вязущим материалам?
2. Физико-химические свойства, характеризующие вязущие материалы.
3. Какое свойство нефтепродукта характеризует растяжимость?
4. Что характеризует пенетрация и от чего она зависит?
5. Что характеризует температура размягчения?
6. Что характеризует температура хрупкости?
7. Что характеризует и от чего зависит температура каплепадения?
8. Что такое адгезия и на какие свойства нефтепродуктов она влияет?

1.2.8. Теплофизические свойства

Все процессы переработки нефти и газа связаны с нагреванием или охлаждением материальных потоков, т. е. подводом или отводом тепла. Ведение этих процессов, а также технологические расчеты, проектирование нефтезаводской аппаратуры требуют всестороннего изучения тепловых свойств нефти и нефтепродуктов. К тепловым свойствам относятся удельная теплоемкость, теплота парообразования, энтальпия, теплопроводность, теплота плавления и сублимации, теплота сгорания и др.

Теплопроводность, теплоемкость и другие теплофизические константы углеводородов зависят от их молекулярного состава, строения молекул и внешних условий (температуры и давления). Теплофизические константы смесей углеводородов нефти и ее фракций зависят от соответствующих свойств входящих компонентов и тесно связаны с плотностью, молекулярной массой, средней температурой кипения исследуемого продукта.

Влияние химического состава на физические и тепловые свойства нефтяных фракций учитывается величиной так называемого характеризующего фактора K_{ω}

$$K_{\omega} = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{T_{\text{ср.мол.}}}}{\rho_4^{20} + 0,0092}, \quad (49)$$

где $T_{\text{ср.мол.}}$ — средняя мольная температура кипения, К.

Значение K_{ω} меняется от 10 до 13. Так как плотность аренов наибольшая, то K_{ω} для ароматизированных фракций имеет наименьшее значение.

Теплопроводность

Теплопроводность характеризует процесс распространения теплоты в неподвижном веществе вследствие движения молекул, т. е. за счет теплопередачи.

Теплопроводность нефтепродуктов зависит от химического состава, фазового состояния, температуры и давления. Наименьшей теплопроводностью обладают газы и пары, наибольшей — твердые нефтепродукты, промежуточное положение занимают жидкости.

Теплопроводность зависит в большой степени от температуры. Для газов и паров она увеличивается, а для жидкостей — уменьшается с увеличением температуры (рис. 5).

Наибольшая теплопроводность характерна для алканов, би- и трициклических структур с длинными боковыми цепями.

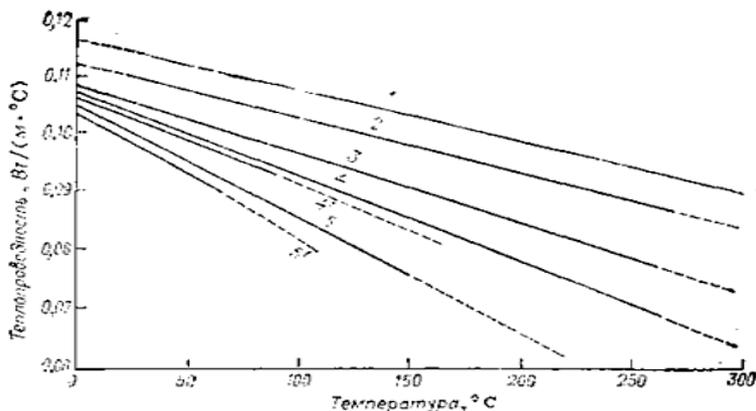


Рис. 6

Зависимость теплопроводности продуктов прямой гонки парафинистой сернистой нефти от температуры:

1 — мазут, $\rho = 0,939$; 2 — вакуумный дистиллят, $\rho = 0,9096$; 3 — дизельное топливо, $\rho = 0,838$; 4 — авиакеросин, $\rho = 0,789$ ($P = 2,5$ МПа); 4' — то же, $P = 0,15$ МПа; 5 — бензин, $\rho = 0,688$ ($P = 4$ МПа); 5' — то же, $P = 0,15$ МПа.

Коэффициент теплопроводности жидких индивидуальных углеводородов при давлении 0,1 МПа и температуре 273 К можно рассчитать по формуле

$$\lambda_{273} = 0,1717 - 0,385 \cdot 10^{-3} \cdot M, \quad (50)$$

где M — молярная масса углеводорода.

Коэффициент теплопроводности моторных жидких топлив как функция их плотности равен

$$\lambda_{273} = \frac{117,2}{\rho_{15}^{15}}, \quad (51)$$

где ρ_{15}^{15} — относительная плотность.

Коэффициент теплопроводности нефтяных фракций при температуре 303 К и атмосферном давлении зависит от безразмерного показателя состава фракции Φ . Его можно определить по формуле Расторгуева

$$\lambda_{273} = \frac{0,105 + 0,97 \cdot 10^{-4} (T_{\text{ср.кип.}} - 323)}{\Phi^2}, \quad (52)$$

где $T_{\text{ср.кип.}}$ — средняя температура кипения фракции.

Показатель состава равен

$$\Phi = \rho_4^{20} + \frac{100}{T_{\text{ср.кип.}}}. \quad (53)$$

Теплопроводность нефтепродуктов можно рассчитать по формуле Крэга

$$\lambda_T = \frac{0,0 - 0117}{\rho_{15}^{15}} \cdot (1,1474 - 0,00054 \cdot T). \quad (54)$$

Для большинства жидких нефтепродуктов теплопроводность убывает с повышением температуры. Эта зависимость описывается уравнением

$$\lambda_T = \lambda_{293} \cdot [1 - \alpha(T - 293)], \quad (55)$$

где λ_T и λ_{293} — теплопроводность соответственно при температуре T и 293 К, Вт/(м·К); α — коэффициент, численно равный 0,00078...0,0–0120; T — температура, К.

При давлении до 3,5 МПа теплопроводность жидкостей практически не зависит от давления. При повышении давления до 10 МПа $\Delta\lambda = 2\%$, до 68 МПа $\Delta\lambda = 20\%$.

Теплопроводность углеводородных паров в противоположность жидким нефтепродуктам увеличивается с повышением температуры и может быть подсчитана по формуле Сатерленда

$$\lambda_T = \lambda_{273} \cdot \left(\frac{273 + C}{T + C} \right) \cdot \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2}, \quad (56)$$

где λ_{273} — теплопроводность при 273 К, Вт/(м·К); C — постоянная величина, определяемая экспериментально; T — температура, К.

Значения λ_{273} и C для некоторых газов приведены ниже.

	λ_{273}	C
Воздух	0,0203	122
Водород	0,137	94
Оксид углерода	0,0185	156

Для других газов можно принять, что в среднем $C \approx 1,47T_{\text{кип.}}$.

Теплопроводность твердых нефтепродуктов изучена меньше, чем газообразных и жидких. В интервале температур от 273 К до температуры плавления теплопроводность твердого парафина приблизительно равна 0,26 Вт/(м·К), твердого гудрона — 0,17 Вт/(м·К).

Теплоемкость

Теплоемкость — количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус.

В зависимости от способа выражения состава вещества различают массовую (Дж/кг·К), мольную (Дж/кмоль·К) и объемную (Дж/м³·К) теплоемкости.

На практике чаще всего применяют массовую теплоемкость.

Различают истинную и среднюю удельные теплоемкости, которые относятся к 1 кг, 1 м³ или 1 кмоль вещества.

Теплоемкость, соответствующая бесконечно малому изменению температуры (иначе — теплоемкость при данной температуре), называется истинной удельной теплоемкостью

$$c_p = \frac{dQ}{dT}. \quad (57)$$

Средней удельной теплоемкостью называется отношение количества тепла (Q), сообщаемого телу при нагревании или отнимаемого при охлаждении, к изменению температуры

$$c_{cp} = \frac{Q}{T_2 - T_1}. \quad (58)$$

В зависимости от условий определения различают изобарную теплоемкость (при постоянном давлении c_p), изохорную теплоемкость (при постоянном объеме c_v), теплоемкость в состоянии насыщения (температура и давление переменны в соответствии с зависимостью давления насыщенных паров от температуры). Теплоемкость при постоянном давлении больше теплоемкости при постоянном объеме. Для жидкостей изобарная теплоемкость незначительно превышает изохорную, т. е. $c_p \approx c_v$.

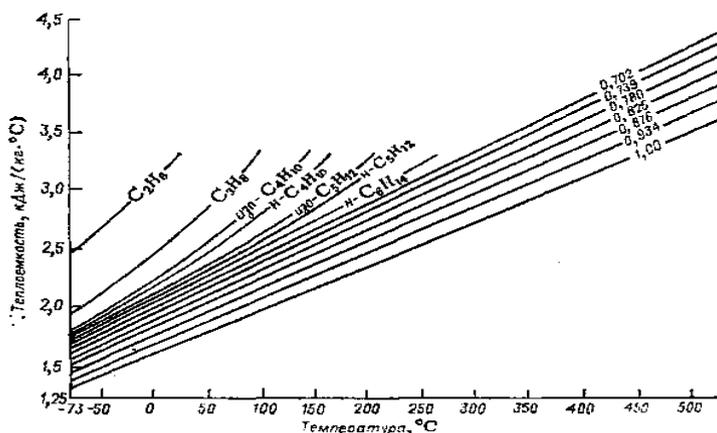


Рис. 7

Зависимость теплоемкости углеводородов и нефтяных фракций при атмосферном давлении от температуры

Теплоемкость нефтепродуктов зависит от плотности и температуры. Теплоемкость нефтепродукта парафинового основания при одной и той же температуре приблизительно на 15% выше теплоемкости нефтепродукта нафтенового или ароматизированного основания, имеющего ту же плотность. В некоторой

степени на теплоемкость оказывает влияние химический состав нефтяных фракций. Теплоемкость нормальных углеводородов выше теплоемкости изомеров.

На рисунке 7 показана эта зависимость для алканов от этана до гексана и нефтяных фракций с плотностью от 0,702 до 1,00.

Физический смысл теплоемкости таков: если подводить теплоту с одинаковой скоростью к нефтепродуктам с разной теплоемкостью, то тот продукт, который обладает меньшей теплоемкостью, нагреется до более высокой температуры.

Для расчета удельной теплоемкости жидких нефтепродуктов (в кДж/кг·К) широко используется эмпирическое уравнение Крэга

$$c_t = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} [0,7615 + 0,0034(T - 873)], \quad (59)$$

где ρ_{15}^{15} — относительная плотность нефтепродукта; T — температура, при которой определяется теплоемкость, К.

С учетом характеризующего фактора уравнение (59) будет иметь вид

$$c_t = \frac{4,0 - \rho_{15}^{15}}{1541} (1,8T + 211) \cdot (0,146K - 0,41). \quad (60)$$

Энтальпия (теплосодержание)

Под удельной энтальпией жидких нефтепродуктов при температуре T понимают то количество тепла, которое необходимо затратить на нагрев 1 кг жидкости от $T_0 = 273$ К до температуры T , К

$$\begin{aligned} I_T^* &= \int_{T_0}^T \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} [0,7615 + 0,0034(T - 273)] dT = \\ &= \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} (0,0017T^2 + 0,7615T - 334,25). \end{aligned} \quad (61)$$

При составлении тепловых балансов часто приходится подсчитывать количество тепла, затрачиваемого на нагрев жидкого нефтепродукта от T_1 до температуры T_2 .

На энтальпию нефтяных фракций влияют их плотность и химический состав.

Энтальпией паров I называется количество теплоты, которое необходимо для нагрева жидкого продукта до данной температуры, его испарения при этой температуре и, наконец, для перегрева паров.

Для определения энтальпий нефтяных паров широко пользуются эмпирической формулой Б. П. Воинова

$$I_T^n = (129,28 + 0,136T + 0,000586T^2) \cdot (4 - \rho_{15}^{15}) - 309,0, \quad (62)$$

где T — температура паров, К; ρ_{15}^{15} — относительная плотность.

Энтальпия паров нефтепродуктов с повышением давления понижается. Для определения энтальпии нефтепродуктов при повышенных давлениях сначала находят их энтальпию при атмосферном давлении и из полученной величины вычитают поправку на повышенное давление

$$I_{T,P}^n = I_T^n - \Delta I, \quad (63)$$

где $I_{T,P}^n$ — энтальпия нефтепродукта в паровой фазе при температуре T и давлении P , кДж/кг; I_T^n — то же, при атмосферном давлении, кДж/кг; ΔI — поправка энтальпии паров на повышенное давление, кДж/кг.

Поправка ΔI может быть вычислена из уравнения

$$\frac{\Delta I M}{T} = -4,4 \frac{P_{\text{пр}}}{T_{\text{пр}}^3}, \quad (64)$$

где M — молярная масса нефтепродукта; T — температура паров, К; $P_{\text{пр}}$ — приведенное давление; $T_{\text{пр}}$ — приведенная температура.

Теплота испарения

Теплота испарения численно равна теплоте конденсации. Для химических чистых индивидуальных углеводородов теплота испарения известна и приводится в литературе. Поскольку нефтяная фракция представляет собой смесь углеводородов и поэтому выкипает не при строго определенной температуре, а в некотором интервале температур, тепло затрачивается не только на испарение, но и на повышение температуры смеси.

Теплота испарения нефтепродуктов значительно меньше теплоты испарения воды, что имеет большое значение в технологии переработки нефти и газа. В среднем теплота испарения легких нефтепродуктов составляет 250–340 кДж/кг, тяжелых 160–220 кДж/кг. Значение теплоты испарения для некоторых нефтепродуктов:

	L , кДж/кг
бензин	293–314
керосин	230–251
масла	167–219

Теплота испарения при повышенном давлении меньше; в вакууме больше, чем при атмосферном давлении; при критических температуре и давлении равна нулю.

Для определения теплоты испарения парафинистых низкокипящих нефтепродуктов можно использовать уравнение Крэга

$$L = \frac{1}{\rho_{15}} (354,1 - 0,3768 T_{\text{ср.мол}}). \quad (65)$$

Теплота испарения (конденсации) может быть найдена по известной энтальпии нефтепродукта в паровой и жидкой фазе при одинаковых температурах и давлении

$$L = I_t^n - I_t^ж, \quad (66)$$

где I_t^n и $I_t^ж$ — энтальпии нефтепродукта в паровой и жидкой фазе, кДж/кг.

Теплота сгорания

Теплотой сгорания (теплотворной способностью) горючих материалов называется количество теплоты (в кДж), которое выделяется при полном сгорании 1 м³ газа или 1 кг жидкого или твердого топлива.

Различают высшую и низшую теплоту сгорания. Высшая теплота сгорания Q_v^c отличается от низшей Q_n^c на количество теплоты, которое выделяется при конденсации образовавшихся при сгорании водяных паров в воду. Чаще имеют дело с Q_n^c , так как при сжигании топлива образовавшиеся водяные пары не конденсируются, а уносятся вместе с дымовыми газами.

Поскольку теплота конденсации воды равна примерно 2500 кДж/кг, а количество воды в продуктах слагается из влаги топлива (W) и воды, образующейся при сгорании водорода ($2H_2 + O_2 = 2H_2O$, т. е. при сгорании 1 кг водорода образуется 9 кг воды), то низшая теплота сгорания Q_n составит (кДж/кг)

$$Q_n = Q_v - 2500(9H + W), \quad (67)$$

где Q_v — высшая теплота сгорания, кДж/кг; H — содержание водорода в топливе, масс. доли; W — содержание влаги в топливе, масс. доли.

Теплота сгорания является важной теплотехнической характеристикой отопительных газов, реактивных и котельных топлив.

Экспериментально высшую и низшую теплоты сгорания топлив (бензин, реактивное, дизельное или котельное) определяют с помощью различных калориметров по ГОСТ 21261-91.

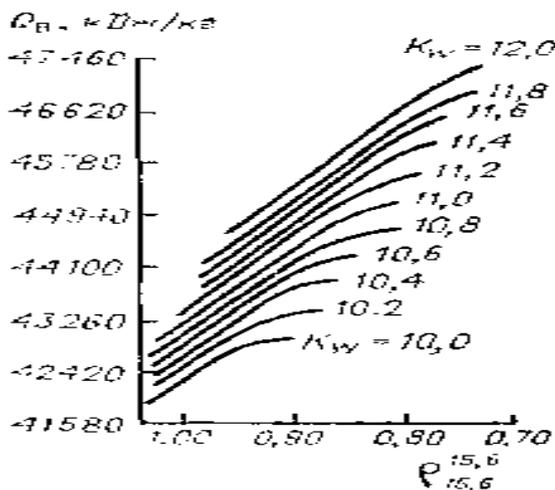


Рис. 8

Зависимость между теплотой сгорания, плотностью и характеризующим фактором нефтепродуктов

Контрольные вопросы

1. Какие свойства относятся к тепловым?
2. Что такое теплопроводность? Ее зависимость от температуры и состава.
3. Что такое теплоемкость?
4. Виды теплоемкости и ее размерность.
5. Зависимость теплоемкости от температуры и фракционного состава нефтепродукта.
6. Энтальпия. Расчетные формулы энтальпии паров и жидких нефтепродуктов.
7. Зависимость энтальпии паров от давления.
8. Теплота испарения, зависимость теплоты испарения нефтепродукта от давления.
9. Виды теплоты сгорания и ее размерность.

РАЗДЕЛ 2. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА И СТРОЕНИЯ НЕФТЯНЫХ КОМПОНЕНТОВ

Тема 2.1. Методы анализа индивидуального и группового состава

- 2.1.1. Методы анализа индивидуального состава. Газовая хроматография.
- 2.1.2. Неинструментальные методы анализа группового состава.
- 2.1.3. Масс-спектрометрия.
- 2.1.4. Методы анализа микроэлементов.

2.1.1. Методы анализа индивидуального состава.

Газовая хроматография

В составе нефти насчитывают более 1000 индивидуальных соединений. Большая часть их относится к углеводородам, около 250 — к серо-, около 85 — к кислород- и свыше 30 — к азотсодержащим соединениям. Большая часть этих соединений была найдена в нефтях с использованием газовой хроматографии.

Газовая хроматография — важнейший метод анализа индивидуального состава бензиновых фракций нефти и некоторых более высококипящих компонентов — аренов, алканов нормального и изостроения, а также полициклических циклоалканов и гетероатомных соединений.

Особенно большие достижения в определении состава нефти и нефтепродуктов связаны с открытием в 1952 г. Мартином и Джеймсом газожидкостной хроматографии и в 1957 г. Голеем капиллярной хроматографии.

Широкое применение газовой хроматографии обусловлено многими ее преимуществами по сравнению с другими физико-химическими методами анализа.

На нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях внедрены хроматографические методы анализа для определения содержания:

- 1) углеводородов C_2-C_5 в сырой нефти;
- 2) предельных и непредельных углеводородов, а также неуглеводородных компонентов (H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2S) в сухом газе при любых соотношениях;
- 3) предельных и непредельных углеводородных газов во фракции C_4 (при контроле производства бутадиена из бутана);
- 4) различных углеводородов в прямогонных бензинах и фракциях вторичного происхождения;
- 5) сероводорода в газах;
- 6) микропримесей сераорганических соединений (сероуглерода, метил- и этилмеркаптанов, тиофена, некоторых сульфидов) в сырье для каталитических процессов при суммарной концентрации до 100 мг/м^3 ;
- 7) целевых синтетических жирных кислот во фракциях C_5-C_6 , C_7-C_9 , C_9-C_{10} , $C_{10}-C_{13}$;
- 8) примесей в нефтяном бензоле;
- 9) основного вещества в нефтяном ксилоле и многих других компонентов нефтепродуктов, выкипающих до 350°C .

Сущность любого хроматографического метода анализа газовых смесей состоит в селективной сорбции компонентов смеси твердыми или жидкими поглотителями с их последующей раздельной десорбцией при помощи инертного к данному сорбенту газа-носителя.

В 1952 г. английский ученый А. Дж. Мартин и его сотрудник А. Джеймс, занимаясь анализом жирных кислот, сделали два очень важных наблюдения. Во-первых, они обнаружили, что методом хроматографии можно разделить не только растворенные жидкие вещества, но также газы и пары. Во-вторых, они показали, что разделение может осуществляться не только благодаря многократному повторению цикла адсорбция — десорбция, но и путем чередования абсорбции и десорбции.

Слова адсорбция и абсорбция отличаются между собой одной буквой, но используются для обозначения совершенно различных процессов.

Адсорбция представляет собой концентрирование вещества на поверхности раздела фаз (твердой — газообразной, твердой — парообразной, твердой — жидкой).

При абсорбции растворы, газы или пары тоже соприкасаются с жидкой фазой, но молекулы этих веществ не задерживаются на поверхности раздела, а поглощаются, т. е. растворяются в объеме жидкости и твердого тела (рис. 9).

Явления, связанные с абсорбцией газов в жидкостях, лежат в основе газожидкостной хроматографии наиболее распространенного в настоящее время метода разделения. Когда над жидким раствором находится газ, то между молекулами газа, которые растворяются в жидкости, и теми, что остаются в газовой фазе, устанавливается динамическое равновесие. Если над жидкостью находится не индивидуальный газ, а смесь газов и эта смесь начнет перемещаться, то отдельные компоненты газовой смеси, обладая различной растворимостью в этой жидкости, передвигаются с разными скоростями. В конечном итоге газовая смесь разделится на составные части. Как видно, принцип разделения жидких смесей, предложенный Цветом, может найти применение и для анализа смесей газов. Внедрение этого принципа в аналитическую практику открыло «золотой век» хроматографии, который продолжается и в наши дни.

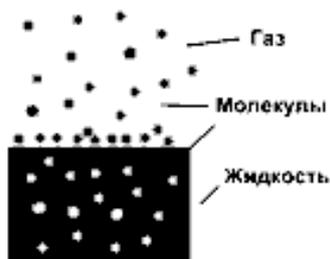


Рис. 9

Адсорбция и абсорбция на границе раздела жидкой и газовой фаз

Большинство хроматографических методов основано на том, что анализируемую смесь вместе с подвижной фазой пропускают через хроматографическую колонку. В зависимости от того, является ли неподвижная фаза твердым

носителем или жидкостью, компоненты анализируемой смеси адсорбируются на поверхности твердого тела или растворяются в жидкости. В результате эти компоненты удерживаются неподвижной фазой и продвигаются по колонке медленнее, чем инертная подвижная фаза. Если условия хроматографирования благоприятны для разделения, то каждый компонент удерживается неподвижной фазой по-разному. В результате скорости продвижения отдельных компонентов вдоль колонки будут неодинаковы, и, как и в опытах Цвета, каждый компонент образует свое «кольцо», и эти «кольца», или, как их называют, зоны, раздельно, одна за другой выйдут из колонки.

Механизм разделения смесей в колонке не зависит от того, находятся ли отдельные компоненты в газовой фазе или жидком растворе, хотя хроматографы, предназначенные для манипулирования с газами и жидкостями, имеют разную конструкцию. Прибор для анализа смесей в виде газа или пара называется газовым хроматографом, а метод анализа — газовой хроматографией. Жидкие смеси анализируют с помощью жидкостного хроматографа, и метод анализа получил название жидкостной хроматографии.

Анализ проводится в трубках (колонках), наполненных сорбентами. Анализируемый газ вводится в колонку через дозаторы в потоке газа-носителя. Так как газ-носитель инертен к веществу сорбента, то он, не задерживаясь, выходит из колонки. Компоненты исследуемой смеси, обладая различным сродством к сорбенту, распределяются по длине колонки на отдельные зоны в порядке уменьшения своих адсорбционных свойств. Обозначим компоненты газовой смеси А, Б, В и газ-носитель П. Тогда графически можно изобразить формирование зон сорбции, как показано на рисунке 10.

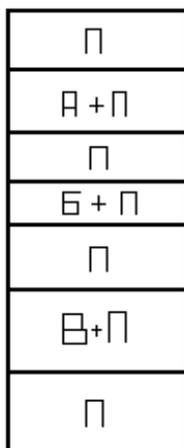


Рис. 10

Схема зон сорбции

Процесс сорбции обратим. При промывке колонки газом-носителем резко снижается концентрация компонентов газовой смеси под зонами сорбции и происходит десорбция. Десорбция компонентов газов будет осуществляться в порядке, обратном их сорбционной активности. Отдельные компоненты газа будут двигаться по колонке с различными скоростями и их время удерживания в колонке будет тоже различным. Таким образом, во время движения газаносителя через колонку происходит распределение компонентов анализируемой смеси между подвижной и неподвижной фазами.

Представленная на рисунке 10 несколько упрощенная схема достаточно наглядно показывает, что на выходе из колонки вполне возможно разделение, а следовательно, и фиксация отдельных компонентов газовой смеси. Практика показывает, что это достигается даже при хроматографировании смесей, содержащих компоненты, весьма близкие по физическим и химическим свойствам.

Хроматографическими следует называть процессы, основанные на перемещении вещества (газа, жидкости или совокупности надмолекулярных структур) вдоль пористого слоя или внутри ограниченного пространства в потоке, вызванном действием движущих и тормозящих сил, из которых по крайней мере одна зависит от молекулярной структуры или физико-химических вещества.

Среди тормозящих сил, обеспечивающих осуществление хроматографического процесса, важнейшее значение имеют сорбционные силы.

Сорбция — поглощение газов, паров или растворенных веществ (сорбатов) твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). Обратный процесс называется десорбцией. В зависимости от природы сорбционных процессов их подразделяют на адсорбцию, абсорбцию и хемосорбцию.

Адсорбция — концентрирование вещества (адсорбата) на поверхности раздела фаз, вызванное физико-химическим взаимодействием адсорбата и поверхности. Адсорбирующее вещество называют адсорбентом.

Если адсорбция сопровождается образованием на поверхности адсорбента химических соединений, то процесс называется хемосорбцией.

Абсорбция — избирательное поглощение вещества (абсорбата) из растворов или газовых смесей жидкостью или твердым телом (абсорбента) в объеме.

В газовой хроматографии элементарный акт сорбции сводится обычно к абсорбции компонентов газовой смеси жидкостью и/или адсорбции на поверхности газ — твердое тело, газ — жидкость или жидкость — твердое тело.

Газовая хроматография разделяется на газоадсорбционную и жидкостную.

В газоадсорбционной хроматографии подвижной фазой является инертный газ, а неподвижной — адсорбент — твердое пористое тело.

Адсорбент должен обладать большой удельной поверхностью, которая выражается в м^2 на 1 г адсорбента. Высокой удельной поверхностью поглощения (сотни $\text{м}^2/\text{г}$) отличается активный уголь, мелко- и крупнопористый силикагель, активный оксид алюминия. В качестве подвижной фазы используют газы — гелий, азот, водород, аргон, углекислый газ.

Газоадсорбционная хроматография основана на различной склонности компонентов газовой смеси к адсорбции на данном адсорбенте. Во время перемещения анализируемого газа вдоль неподвижного слоя адсорбента беспорядочно движущиеся частицы газовой смеси как бы прилипают к активной поверхности твердого тела, а затем, отделяясь, улетают в окружающее пространство и снова возвращаются к поверхности адсорбента. С повышением температуры скорость движения частицы газа увеличивается, а адсорбция замедляется, так как при этом частицы газа легко отделяются от поверхности твердого вещества и диффундируют в газовую фазу. Наоборот, с увеличением давления адсорбция усиливается, так как частицы газа находятся ближе к активной поверхности адсорбента и чаще ее бомбардируют. Повышение температуры, снижение давления, введение в систему малоактивного газа способствует уменьшению концентрации хорошо адсорбирующегося компонента газа на поверхности адсорбента и порождает десорбцию.

Не меньшее влияние на процесс адсорбции оказывает природа газа. Экспериментальным путем установлено, что, например, при температуре 20°C и давлении 101,3 кПа (760 мм рт. ст.) газы по возрастающей склонности к адсорбции на активном угле располагаются в следующем порядке: водород, азот, кислород, оксид углерода, метан, диоксид углерода.

При сопоставлении поглотительной способности активного угля с температурой кипения газов наблюдается определенная закономерность: чем выше температура кипения газа, тем лучше адсорбируется углем. Например, адсорбционная способность углеводородных газов увеличивается в таком порядке: метан, этилен, этан, пропилен, пропан, изобутан, бутан, т. е. с повышением молекулярной массы. Опыт показывает также, что газообразные углеводороды с разветвленной цепью поглощаются несколько хуже их линейных изомеров.

В зависимости от способа перемещения сорбатов вдоль слоя сорбента различают проявительный (элюиционный), фронтальный, вытеснительный методы и электрохроматографию.

Проявительный (элюиционный) метод заключается в том, что сорбаты переносятся через сорбционный слой потоком вещества (элюента), сорбирующегося хуже любого из сорбатов.

В ходе проявительного анализа разделенные компоненты анализируемой смеси выделяются из хроматографической колонки в потоке элюента отдельными зонами, в промежутке между которыми (при достаточно четком разделении) из колонки выходит чистый элюент.

Процесс образования зон при разделении компонентов 1 и 2 методом проявительной хроматографии иллюстрирует рисунок 11а. Слева изображено положение пробы после ввода ее в колонку, справа — после выхода (элюирования) первого компонента. Если построить график, на оси ординат которого откладывать какое-либо свойство элюата (выходящего потока), зависящее от его свойства, а на оси абсцисс — время или объем прошедшего через колонку потока, то для проявительного анализа этот график (хроматограмма) будет иметь вид, изображенный на рисунке 11б. Пик 1 на нем соответствует первому компоненту, пик 2 — второму.

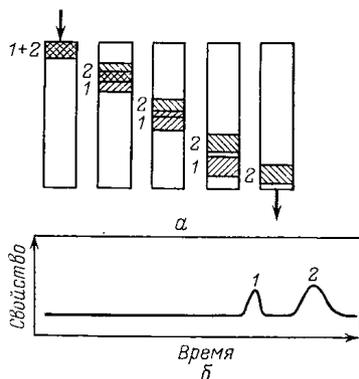


Рис. 11

Схема хроматографического разделения смеси двух компонентов:

a — положение зон компонентов в колонке; *б* — хроматограмма.

Основные преимущества проявительного метода заключаются в следующем:

1) при выборе соответствующих условий компоненты могут быть практически полностью изолированы друг от друга и будут находиться лишь в смеси с элюентом;

2) сорбент непрерывно регенерируется элюентом, поэтому после выхода наиболее сильно сорбирующегося компонента пробы может быть немедленно начато разделение следующей смеси;

3) если концентрация исследуемого компонента соответствует линейному участку изотермы сорбции, то время элюирования компонента при заданных условиях является постоянной величиной, которая может быть использована для целей идентификации.

К недостаткам метода относится необходимость использования значительных количеств элюента.

Проявительный анализ можно проводить как при постоянной температуре (изотермическая хроматография), так и при изменении температуры сорбента в процессе анализа по заданной программе (хроматография с программированием температуры). В последнем случае изменяется сорбционная емкость сорбента. Если в ходе разделения температура увеличивается, то высококипящие компоненты элюируются при более высоких температурах, чем низкокипящие, и, следовательно, будут удалены быстрее, чем при изотермическом режиме.

Фронтальный метод заключается в непрерывном пропускании исследуемой смеси через слой сорбента. При этом на сорбенте образуются зоны, содержащие последовательно увеличивающееся число компонентов, из колонки вначале выходит порция наименее сорбирующегося вещества, а в конце анализа — порция, состав которой соответствует составу исходной смеси. На рисунке *a* схематически изображена зависимость свойств выходящего из колонки потока от времени для четырехкомпонентной смеси.

Достоинствами метода являются простота проведения опыта и отсутствие необходимости в элюенте.

К недостаткам фронтального метода относятся необходимость регенерации сорбента после каждого разделения и возможность получения в чистом виде лишь части первого компонента.

Вытеснительный метод заключается в переносе разделяемой смеси потоком вещества (вытеснителя), сорбирующегося лучше любого из компонентов смеси. В ходе вытеснительного анализа образуются отдельные примыкающие друг к другу зоны компонентов, которые располагаются в порядке увеличения их сорбируемости.

Недостатком вытеснительного метода является необходимость регенерации сорбента, а также то, что зоны отдельных компонентов вплотную примыкают друг к другу.

Метод термической десорбции является частным случаем вытеснительного метода, когда компоненты смеси движутся под влиянием перемещения температурного поля. Разделение происходит вследствие многократного повторения процессов вытеснения одних компонентов другими при движении смеси вдоль сорбционного слоя. При вытеснительном анализе все компоненты движутся по слою сорбента с одинаковой скоростью.

Электрохроматография — хроматографический процесс, при котором движение заряженных частиц осуществляется под действием приложенного напряжения. Скорость движения частиц определяется их массой и зарядом.

В зависимости от агрегатного состояния подвижной и неподвижной фаз различают варианты газовой и жидкостной хроматографии.

Газовой хроматографией называется хроматографический процесс, в котором подвижной фазой является газ или пар. Варианты газовой хроматографии — газо-адсорбционная и газо-жидкостная хроматография, а также промежуточные методы.

В газо-жидкостной хроматографии неподвижной фазой служит нелетучая жидкость, нанесенная на инертный носитель в виде пленки, подвижной газ. Этот вид хроматографии основан на различной растворимости компонентов газовой смеси в жидкой неподвижной фазе, что приводит к различному давлению их пара над жидкой неподвижной пленкой. Газ-носитель в первую очередь будет захватывать вещества с наибольшим давлением пара и наименьшей растворимостью в жидком сорбенте.

В зависимости от состава анализируемого газа применяют разнообразные полярные и неполярные жидкие поглотители. От правильного выбора жидкой фазы зависит четкость и полнота разделения компонентов. Жидкие поглотители должны быть особо чистыми, маловязкими, термостабильными и иметь минимальную летучесть при температуре хроматографирования (давление пара не выше 133 кПа). Кроме того, они должны быть химически инертными к твердому носителю, компонентам разделяемой смеси и газу-носителю. И самое главное — жидкий поглотитель должен селективно растворять компоненты анализируемой смеси.

Широкое применение в качестве неподвижной фазы нашли соединения и смеси: неполярные — высокомолекулярные нефтяные и парафиновые углеводороды и их смеси (сквалан, гексадекан, вазелиновое масло); полярные — высокомолекулярные спирты, полиэтиленгликоли (молекулярной массой от 400 до 20 000) и их эфиры, эфиры карбоновых кислот и алифатических спиртов (фталаты, адипинаты, себацинаты и др.), полиены, силиконовые масла и эластомеры. Для увеличения общей поверхности поглощения указанные жидкости наносятся на крупнопористый носитель, не обладающий существенной адсорбционной активностью по отношению к компонентам газовой смеси. Носитель должен обладать достаточной удельной поверхностью, быть химически инертным к компонентам смеси и не оказывать большого сопротивления потоку газаносителя. В газожидкостной хроматографии наибольшее применение нашли диатомитовые носители, такие как инзенский кирпич, сферохромы, порохромы, динохромы, пористые полимерные носители — полисорб (сополимер стирола с *n*-дивинилбензолом).

К промежуточным методам относится хроматография на модифицированном сорбенте (газо-жидко-твёрдофазная), основанная на том, что неподвижной фазой служит твёрдый адсорбент, модифицированный небольшим количеством жидкости. В этом случае играют роль как адсорбция на поверхности газ — твёрдое тело (и в определенной степени на поверхности жидкость — твёрдое тело), так и растворимость в жидкости.

Жидкостной хроматографией называется хроматографический процесс, в котором подвижной фазой является жидкость.

В жидкостно-жидкостной хроматографии неподвижной и подвижной фазами служит жидкость.

В жидкостно-адсорбционной хроматографии неподвижной фазой служит твёрдый адсорбент, а подвижной — жидкость.

В жидкостной хроматографии также имеются промежуточные варианты.

Промежуточным между газовой и жидкостной хроматографией является вариант, когда подвижной фазой служит сжатый газ.

В зависимости от способов оформления процесса различают колоночную и плоскостную хроматографию.

Оборудование для хроматографии

Все хроматографы имеют четыре основных части: устройство ввода пробы, хроматографическая колонка, детектор, регистратор.

Как правило, хроматографические колонки изготавливают из металлических, стеклянных или кварцевых трубок, внутренний диаметр которых не превышает 2 мм, длина меняется от нескольких сантиметров до нескольких метров. Для того чтобы длинные трубки можно было бы поместить в камеру хроматографа с регулируемой температурой, т. е. в термостат, их обычно скручивают в спираль. В таких колонках находится неподвижная фаза. Твёрдая неподвижная фаза представляет собой пористый адсорбент. Колонки с жидкой неподвижной фазой можно приготовить двумя способами. Первый способ заключается в том, что в колонку помещают твёрдый адсорбент, предварительно

пропитанный жидкой фазой. Второй способ состоит в том, что жидкую фазу наносят на стенки длинных капилляров.

Важной деталью хроматографа является дозатор-устройство для ввода пробы, которое позволяет быстро в виде компактной порции ввести в поток газа-носителя строго определенное количество анализируемого вещества. Очень часто пробу вводят следующим образом. Сначала образец набирают в шприц-дозатор иглой медицинского шприца, а затем, как показано на рисунке 12, этой иглой прокалывают силиконовую прокладку и вводят соответствующий объем образца в поток газа-носителя. Другой широко распространенный метод введения пробы заключается в следующем. Вначале поток исследуемого газа пропускают через небольшую трубку, объем которой предварительно был точно определен. Затем поворотом крана в этот известный объем поступает газ-носитель, который выталкивает оттуда в колонку оставшуюся пробу. Дозатор газового хроматографа снабжен обогревающим устройством, что дает возможность подавать в прибор жидкие при комнатной температуре пробы. Обогреваемый дозатор очень быстро испаряет жидкую пробу, и образовавшиеся пары попадают в поток газа-носителя и вместе с газом поступают в разделительную колонку хроматографа.

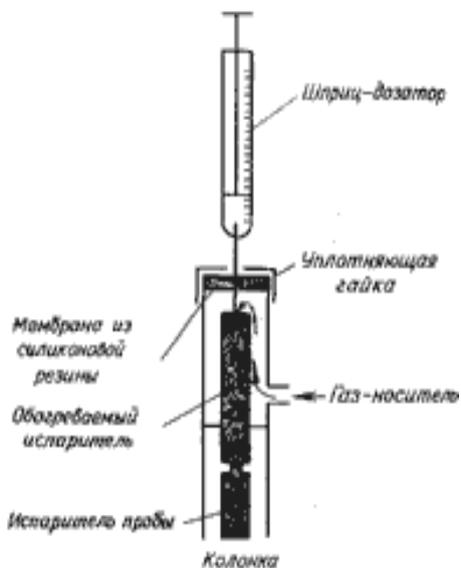


Рис. 12

Введение пробы шприцем-дозатором через самоуплотняющуюся резиновую прокладку

Для того чтобы проследить за процессом разделения, надо точно измерить время прохождения данного компонента смеси через колонку, т. е. время выхода из колонки. Этой цели служит детектор-устройство, способное давать электрический сигнал при изменении какого-либо физического свойства компонентов, выходящих из колонки. Если через детектор проходит газ-носитель, на диаграммной ленте записывается более или менее горизонтальная прямая, которую называют нулевой линией. Если же с потоком газа-носителя в детек-

тор попадает определяемый компонент с иными, чем у газа-носителя, физическими свойствами, перо самописца начнет отклоняться от нулевой линии и перемещаться в направлении, перпендикулярном направлению движения диаграммной ленты. После прохождения через детектор разделяемой на компоненты смеси, хроматограмма (запись на диаграммной ленте) представляет собой набор колоколообразных пиков, каждый пик соответствует, как правило, одному компоненту (рис. 13).

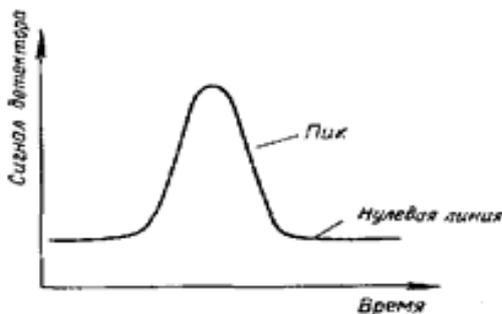


Рис. 13

Изменение высоты хроматографического пика во времени

Детектор способен регистрировать изменение какого-то определенного физического свойства смеси, например ее теплопроводности или показателя преломления. Поскольку физические свойства выходящей из колонки смеси зависят от состава, момент прохождения через детектор отдельной зоны регистрируется соответствующим сигналом. Для идентификации органических веществ используется так называемое время удерживания, т. е. время, прошедшее с момента введения пробы в хроматограф до момента появления вещества в детекторе (рис. 14).



Рис. 14

Определение времени удерживания по хроматографическому пику

Для большей надежности правильность идентификации проверяют с помощью чистого индивидуального соединения. Делается это следующим образом. Исследуемую смесь разбивают на несколько образцов и в каждый образец вводят строго определенное количество индивидуального соединения, присут-

ствие которого предполагается в этой смеси. Если идентификация по времени удерживания проведена правильно, то высота соответствующего пика на хроматограмме после введения индивидуального соединения должна увеличиться. Однако этот метод нельзя назвать однозначным, потому что среди огромного количества органических соединений есть множество веществ с одинаковыми временами удерживания.

Устройство хроматографа

Общая схема хроматографа представлена на рисунке 15. Из источника подвижной фазы 1 очищенный от примесей газ-носитель через дроссель 2 поступает в хроматографическую колонку 4. В дозирующее устройство 5 в газообразном или жидком состоянии вводится анализируемая смесь. Она подхватывается газом-носителем и также поступает в хроматографическую колонку. Разделенные компоненты анализируемой смеси вместе с газом-носителем выходят из колонки через детектор 7.

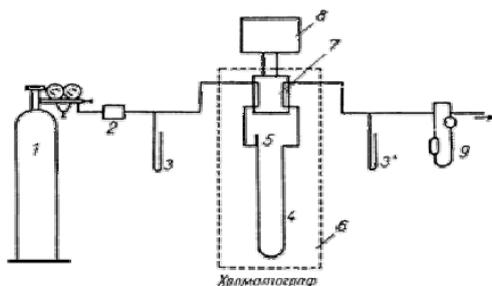


Рис. 15

Схема работы газового хроматографа:

1 — баллоны высокого давления с газом-носителем; 2 — стабилизатор потока; 3, 3' — манометры; 4 — хроматографическая колонка; 5 — устройство для ввода пробы; 6 — термостат; 7 — детектор; 8 — самопишущий прибор; 9 — расходомер.

Детектором называется прибор, с помощью которого в газе-носителе обнаруживают компонент разделяемой смеси (элюат).

Фиксируемые детектором те или иные физические параметры газа на выходе из колонки преобразуются в нем в электрические сигналы, которые регистрируются самопишущим потенциометром 8. На диаграммной бумаге потенциометра вычерчивается кривая, состоящая из чередующихся пиков. Эта кривая называется хроматограммой.

Для поддержания заданной постоянной температуры во время проведения анализа колонка, дозирующее устройство и детектор помещены в термостат 6, который обогревается электрической спиралью от терморегулятора.

Дозирующее устройство служит для ввода пробы в хроматографическую колонку. Для газообразной пробы используются краны-дозаторы, состоящие из калиброванной трубки между двумя кранами; вместимость такого дозатора обычно не более 5 мм. Жидкая проба в объеме тысячных долей миллиметра вводится с помощью специального шприца или микрошприца (работающего по принципу медицинского) через каучуковую мембрану.

Хроматографическая колонка изготавливается из инертного материала (стекла, нержавеющей стали и др.) и представляет собой трубку. В зависимости от внутреннего диаметра колонки разделяются на насадочные (до 6 мм), микронасадочные (в пределах 1 мм) и капиллярные (около 0,25 мм). По форме колонки бывают прямые, U-образные, W-образные и спиральные, цельные или состоящие из отдельных секций. Диаметр и длина колонки определяются составом хроматографируемого вещества, объемом введенной пробы, природой и количеством неподвижной фазы, а также размерами частиц адсорбента или носителя жидкой фазы.

Детектор является важнейшей частью хроматографа. Дифференциальный детектор фиксирует концентрацию компонента в газе-носителе, интегральный детектор непрерывно фиксирует общее количество элюируемых сорбатов (с начала опыта).

Существуют различные виды детектирования:

1) измерение разности между значениями теплопроводности элюата (выходящего потока) и чистого газа-носителя (катарометром или детектором по теплопроводности);

2) измерение разности между значениями плотности элюата и чистого газа-носителя (плотномером или детектором по плотности);

3) измерение тока ионизации элюата (ионизационным детектором, используемым в различных модификациях);

4) измерение температуры пламени, в котором сгорает элюат (пламенным или микропламенным детектором);

5) измерение теплоты сгорания элюата (термохимическим детектором или детектором по теплоте сгорания);

6) измерение тока пламени, в котором сгорают разделяемые компоненты (пламенно-ионизационным детектором, используемым в нескольких модификациях);

7) измерение объема вещества, поступающего в бюретку (азотометр) со щелочью (интегральный детектор); газом-носителем служит диоксид углерода, понижение уровня щелочи в бюретке соответствует общему объему элюируемых веществ, поскольку компоненты поглощаются щелочью.

Наиболее широкое применение получили детектор по теплопроводности (катарометр) и пламенно-ионизационный детектор.

При работе детектора по теплопроводности измеряется не абсолютная теплопроводность газа, а разность в теплопроводности газа-носителя с анализируемым компонентом. Чем больше эта разность, тем чувствительней детектор. На практике в качестве газа-носителя наиболее широко применяется гелий, теплопроводность которого в несколько раз больше теплопроводности углеводородов и многих органических соединений.

Существенная часть детектора по теплопроводности — два термочувствительных элемента, которые изготовлены из платиновых и вольфрамовых нитей, а иногда из полупроводникового материала — термистора.

Каждый термочувствительный элемент помещен в камеру блока детектора. Через сравнительную камеру 1 непрерывно проходит газ-носитель, а через измерительную камеру 2 — смесь газа-носителя с выделяемыми компонентами.

Обе камеры вместе с сопротивлениями 3 и 4 образуют измерительный мост Уитстона. На мост подается постоянный ток напряжением 6–12 В, от которого нагреваются нити, а следовательно, и сам блок. Когда в обе камеры поступает только газ-носитель, температура элементов в них одинакова и разность потенциалов равна нулю. При изменении состава газа, проходящего через измерительную камеру, температура в ней изменяется вследствие передачи теплоты газовому потоку, обладающему иной теплопроводностью. Между точками А и Б возникает разность потенциалов, которая регистрируется в виде сигнала детектора.

Работа ионизационно-пламенного детектора (ДИП) основана на измерении электрической проводимости, возникающей в результате ионизации молекул газа при их поступлении в детектор.

ДИП, применяемый при анализе горючих газов, состоит из камеры, в которую одновременно по отдельным каналам поступает водород, воздух и газ-носитель в смеси с компонентами анализируемого газа. В камеру помещена горелка для сжигания водорода. В начале опыта в горелке сгорает водород в присутствии только газа-носителя. В получающемся диффузионном пламени примеси, имеющиеся в воздухе, водороде и газе-носителе, ионизируются, образуется некоторое количество ионов, за счет которых возникает незначительная электрическая проводимость. Когда в пламя вместе с газом-носителем поступают горючие компоненты, выделяемые из колонки, количество ионов увеличивается и электрическая проводимость пламени резко возрастает. Возникают как бы два электрода, одним из которых является сопло горелки, а другим — электродом-коллектором — колпачок 1. Образующийся ток через усилитель 7 направляется в потенциометр, на диаграммной бумаге которого будет вычерчиваться хроматограмма.

ДИП устойчив к некоторым колебаниям давления газа и окружающей температуры. Он обладает высокой чувствительностью. Величина его сигнала почти пропорциональна числу атомов углерода в углеводородах. Однако присутствие примесей в газе-носителе и водороде может несколько нарушить точность его показаний, так как ДИП обладает малой чувствительностью к воде, воздуху, H_2S , SO_2 , CO , CO_2 , NH_3 и др.

Детекторы не являются универсальными приборами, и для каждой смеси хроматографируемых соединений в зависимости от их свойств выбирают соответствующий тип детекторов. Для каждой смеси подбирают сочетание колонок с разными сорбентами и комплексным использованием детекторов.

Анализ нефтяных газов

Для анализа нефтяных газов пользуются адсорбционной хроматографией, применяя адсорбенты с достаточно развитой поверхностью — тонкодисперсные силикагели, цеолиты, микропористые полимеры.

Для каждой области температур кипения анализируемых веществ существует оптимальная пористость адсорбента:

— для разделения низкокипящих, наиболее слабо сорбирующих газов нужно использовать силикагели с высокой удельной поверхностью и средним диаметром пор не более 2 нм;

— для анализа углеводородных газов с температурой кипения не выше 10°C — силикагель с диаметром пор 5–20 нм;

— для разделения высококипящих углеводородов — соответственно более крупнопористые силикагели.

В качестве адсорбентов с полярной поверхностью, селективных по отношению к алкенам, используются также оксид алюминия и цеолиты.

Полное разделение неуглеводородных компонентов газов нефтепереработки проведено на цеолитах в режиме программирования температур 50–300°C.

При использовании неспецифических адсорбентов — активного угля, сажи, элюирование углеводородов происходит в соответствии с молекулярной массой. Получены совершенно неполярные углеводородные сита, при применении которых вода элюируется раньше метана. Слабоспецифичными адсорбентами являются сополимеры стирола или этилстерола и дивинилбензола, также слабо удерживающие воду. Хорошее разделение и быстрый анализ смесей достигается при использовании адсорбционной газовой хроматографии на капиллярных колонках, наполненных алюмогелем.

Разработана методика полного анализа газов нефтепереработки, в которых кроме неуглеводородных компонентов и углеводородов C₁–C₄ могут присутствовать углеводороды C₅–C₆. Основные условия анализа нефтяных газов различного состава методами адсорбционной газовой и газожидкостной хроматографии приведены в таблице 12.

Таблица 12

Анализ нефтяных газов методами адсорбционной и газожидкостной хроматографии

Анализируемая смесь	Условия анализа
Углеводороды C ₂ –C ₄	Неподвижная фаза — крупнопористый силикагель, модифицированный KOH, K ₂ CO ₃ или K ₂ SiO ₃
Углеводороды C ₁ –C ₃	Цеолит 13X
Алканы и алкены C ₂ –C ₄	Цеолит NaKX
H ₂ , CO, алканы и алкены C ₁ –C ₄ *	Цеолит NaAgX
Неуглеводородные компоненты газов нефтепереработки, C ₂ H ₆ и C ₂ H ₄	Цеолит CaX, программирование температуры от 500 до 300°C
Углеводороды C ₁ –C ₄ , азоалканы и алканы C ₅ –C ₈	Капиллярные колонки 1,5–3,6 м диаметром 0,5–0,8 мм со скваланом на стекле или стерхамоле
Углеводороды C ₂ –C ₅	Колонка длиной 6 м с ТЗК (трепел Зикеевского карьера), модифицированным вазелиновым маслом и Na ₂ CO ₃
Неуглеводородные газы, углеводороды C ₁ –C ₆	Колонка с цеолитом NaX или CaX и составная колонка с ТЗК, модифицированным вазелиновым маслом (секция 4 м) и дибутилфтолатом (секция 2 м)

*Элюируются и разделяются алканы C₁–C₄, остальные компоненты прочно удерживаются в колонке.

Разделение всех обычно встречающихся углеводов C_1-C_5 рекомендуется проводить на приборе с тремя колонками, первая из которых заполнена носителем, пропитанным дибутиратом триэтиленгликоля, а вторая и третья — соответственно модифицированными оксидом алюминия (или силикагелем) и трепелом Зикеевского карьера. Анализ проводят так, что при последовательном соединении первой и второй колонок разделяются углеводороды C_1-C_3 , а при соединении первой и третьей колонок более тяжелые углеводороды.

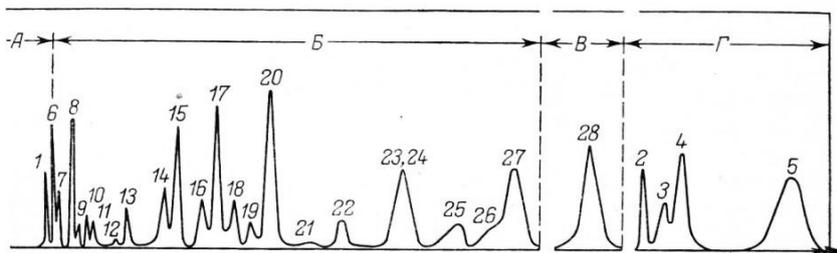


Рис. 16

Хроматограмма смеси легких газов и углеводов C_1-C_6 :

A — последовательное соединение всех колонок; *Б* — колонка с молекулярным ситом отключена; *В* — обратная продувка; *Г* — последовательное соединение всех колонок, выделение легких газов из третьей колонки; 1 — водород; 2 — кислород; 3 — азот; 4 — метан; 5 — оксид углерода; 6 — этан; 7 — этилен; 8 — пропан; 9 — диоксид углерода; 10 — пропилен; 11 — изобутан; 12 — ацетилен; 13 — *n*-бутан; 14 — бутен; 15 — изобутен; 16 — транс-бутен-2; 17 — изопентан; 18 — *цис*-бутен-2; 19 — *n*-пентан; 20 — 3-метилбутен-1; 21 — дивинил; 22 — пентен-1; 23 — 2-метилбутен-1; 24 — транс-пентен-2; 25 — *цис*-пентен-2; 26 — пентадиен-1,4; 27 — 2-метилбутен-2; 28 — *n*-гексан и выше.

Анализ бензиновых фракций

Идентификация и определение содержания индивидуальных компонентов в бензиновых фракциях проводится, как правило, с использованием газожидкостной хроматографии.

Реже применяется газоадсорбционная хроматография — для разделения отдельных групп жидких углеводов. Так, крупнопористые боросиликатные стекла (размер пор 3–5 нм) обеспечивают хорошее разделение алканов C_6-C_{10} , а также смеси бензола, толуола, этилбензола и кумола. На цеолитах типа X циклоалканы элюируются раньше алканов с тем же числом углеродных атомов, что было использовано для анализа деароматизированной бензиновой фракции с программированием температуры в пределах от 200 до 450°C.

Хорошим адсорбентом для газохроматографического разделения структурных и пространственных изомеров является графитированная сажа. Сажу модифицируют небольшими количествами жидкой фазы для блокирования активных адсорбционных центров, например пикриновой кислотой.

Методом жидкостной хроматографии в бензиновых фракциях различных нефтей идентифицированы неопентан и циклобутан, неогексан, 2,3,3-триметилбутан и 2,2,4-триметилпентан.

Анализ на капиллярных колонках дает возможность достаточно детально определить индивидуальный состав бензиновых фракций. Для полного разделения веществ с коэффициентом относительной летучести $\alpha = 1,03$ необходима хроматографическая колонка эффективностью 18 400 теоретических тарелок. Обычные набивные колонки имеют эффективность, как правило, 5 тыс. теоретических тарелок.

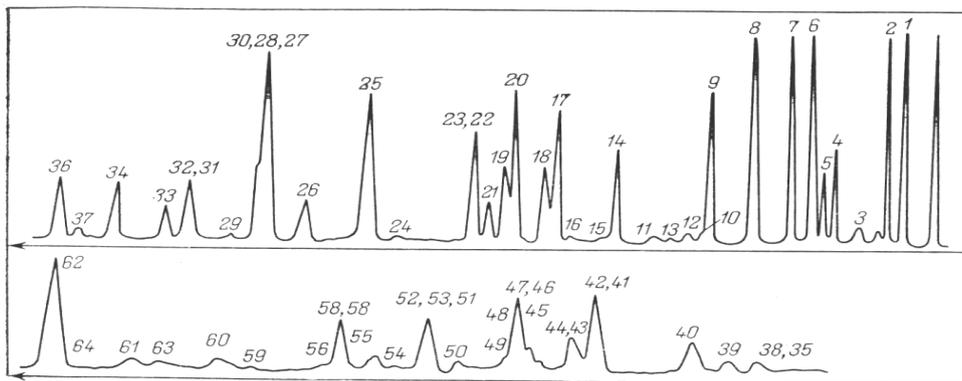


Рис. 17

Хроматограмма бензиновой фракции, выкипающей до 125°C, полученная на колонке длиной 150 мм с октадеценом-1 при 30°C:

1 — изопентан; 2 — н-пентан; 3 — 2,2-диметилбутан; 4 — циклопентан; 5 — 2,3-диметилбутан; 6 — 2-метилпентан; 7 — 3-метилпентан; 8 — н-гексан; 9 — метилциклопентан; 10 — 2,2-диметилпентан; 11 — бензол; 12 — 2,4-диметилпентан; 13 — 2,2,3-триметилбутан; 14 — циклогексан; 15 — 3,3-диметилпентан; 16 — 1,1-диметилциклопентан; 17 — 2-метилгексан; 18 — 2,3-диметилпентан; 19 — цис-1,3-диметилциклопентан; 20 — 3-метилгексан; 21 — транс-1,3-диметилциклопентан; 22 — транс-1,2-диметилциклопентан; 23 — 3-этилпентан; 24 — 2,2,4-триметилпентан; 25 — н-гексан; 26 — цис-1,2-диметилциклопентан; 27 — метилциклогексан; 28 — 1,1,3-триметилциклопентан; 29 — 2,2,3,3-тетраметилбутан; 30 — 2,2-диметилгексан; 31 — этилциклопентан; 32 — 2,5-диметилгексан; 33 — 2,4-диметилгексан; 34 — транс-, цис-1,2,4-триметилциклопентан; 35 — толуол; 36 — транс-, цис-1,2,3-триметилциклопентан; 37 — 3,3-диметилгексан; 38 — 2,3,4-триметилпентан; 39 — 1,1,2-триметилциклопентан; 40 — 2,3,3-триметилпентан; 41 — 2,3-метилэтилпентан; 42 — 2,3-диметилгексан; 43 — транс-, цис-1,2,4-триметилциклопентан; 44 — транс-, цис-1,2,3-триметилциклопентан; 45 — 3,4-диметилгексан; 46 — 2-метилгептан; 47 — 4-метилгептан; 48 — 3,3-метилэтилпентан; 49 — транс-, цис-1,2,4-триметилциклопентан; 50 — 3-этилгексан; 51 — 3-метилгептан; 52 — 1,1-диметилциклогексан; 53 — транс-1,4-диметилциклогексан; 54 — цис-1,3-диметилциклогексан; 55 — транс-1,3-этилметилциклопентан; 56 — транс-1,2-этилметилциклопентан; 57 — цис-1,3-этилметилциклопентан; 58 — 1,1-этилметилциклопентан; 59 — транс-, цис-1,2,3-триметилциклопентан; 60 — транс-1,2-диметилциклогексан; 61 — транс-1,3-диметилциклогексан; 62 — н-октан; 63 — цис-1,4-диметилциклогексан; 64 — изопропилциклопентан.

Контрольные вопросы

1. Что называется газовой хроматографией?
2. Для определения каких компонентов нефти и нефтепродуктов используется газовая хроматография?
3. Какие явления лежат в основе хроматографического анализа?
4. Явления сорбции (адсорбция, абсорбция, десорбция).
5. Свойства адсорбента.
6. Методы хроматографии.
7. Схема хроматографа.
8. Жидкостная хроматография.
9. Назначение хроматографической колонки.
10. Назначение дозатора.
11. Виды детекторов, принципы работы.
12. Хроматограмма, назначение, виды.

2.1.2. Неинструментальные методы анализа группового состава

При исследованиях группового углеводородного состава бензиновых фракций нефтей по единой унифицированной методике используется комбинированный способ. При этом определяют критические температуры растворения (КТР) исходных и деароматизированных фракций в анилине. Арены удаляют жидкостной адсорбционной хроматографией на силикагеле. КТР алканов, циклоалканов и аренов в анилине существенно различаются, на чем и основано определение содержания этих групп углеводородов в стандартных бензиновых фракциях н.к.–60, 60–95, 95–122, 122–150 и 150–200°С.

Массовое содержание аренов x (в %) определяют по формуле

$$x = K \cdot (t - t_0), \quad (68)$$

где K — коэффициент для аренов; t , t_0 — анилиновые точки деароматизированной и исходной фракции, °С.

Среднее значение K найдено экспериментально для различных фракций в зависимости от концентрации в них аренов.

Массовое содержание циклоалканов в деароматизированной фракции x_1 (в %) находят по формуле

$$x_1 = K_1 \cdot (t_1 - t) / \rho, \quad (69)$$

где K_1 — коэффициент для циклоалканов; t_1 — средняя анилиновая точка алканов; ρ — плотность деароматизированной фракции.

Пересчитав содержание циклоалканов на исходную фракцию, находят по разности содержание в ней алканов.

В соответствии с ГОСТ 6994-74 определение содержания аренов в светлых нефтепродуктах проводится сульфированием 98,5–99%-ной серной кислотой с использованием весового метода.

Разработаны рефрактометрические методы определения группового состава бензиновых фракций. Массовое содержание аренов может быть рассчитано по формуле

$$x = KD \cdot (DFC - 194,4), \quad (70)$$

где KD — коэффициент, зависящий от дисперсии аренов, содержащихся в анализируемой фракции; DFC — дисперсионметрический коэффициент, рассчитываемый по формуле

$$DFC = [(nF - nC) \cdot 104] / (nC - 1,040), \quad (71)$$

где nF , nC — показатели преломления фракции для двух длин волн, соответствующих голубой и красной линиям спектра.

В результате анализа данных по индивидуальному составу бензинов различных нефтей пришли к заключению, что распределение аренов в зависимости от температур кипения довольно постоянно, поэтому при расчетах можно использовать следующие средние значения коэффициентов для стандартных фракций:

н.к.–95°C	0,583	для бензинов, перегоняющихся	
95–122°C	0,625	до 150°C	0,647
122–150°C	0,668	до 175°C	0,673
150–175°C	0,716	до 200°C	0,696
175–200°C	0,766		
150–200°C	0,737		

Более точен рефрактометрический метод группового состава узких фракций стандартных бензиновых фракций, требующий удаления аренов и измерения показателей преломления n_D^{20} исходной и деароматизированной фракции.

Предложен метод газохроматографического определения группового состава насыщенных углеводородов в бензиновых фракциях. На колонке, заполненной молекулярными ситами типа NaX, модифицированными щелочью, насыщенные углеводороды разделяются по структуре и числу углеводородных атомов. Время удержания углеводородов с одинаковым числом углеводородных атомов изменяется в следующей последовательности: циклоалканы < изоалканы < алканы.

Молекулярные сита NaX имеют размер пор 0,8 нм, проникновение в которые разветвленных алканов и циклоалканов несколько затруднено. В то же время молекулы нормальных алканов свободно диффундируют внутрь кристаллической структуры адсорбента и энергия адсорбции для них больше, чем для разветвленных алканов и циклоалканов.

Широкое распространение получил метод жидкостной хроматографии на силикагеле в присутствии флуоресцирующих (люминесцирующих) индикаторов, названный методом ФИА. Сущность метода состоит в том, что в колонку с силикагелем вводится анализируемая фракция с небольшим количеством флуоресцирующих индикаторов и красителей. В качестве вытесняющей жидкости служит этанол. Углеводороды при движении по силикагелю разделяются по зонам насыщенных алкенов и аренов.

Флуоресцирующие индикаторы получают из высокомолекулярных нефтепродуктов. Голубой «ароматический» индикатор состоит из многоядер-

ных аренов, хорошо растворимых в изопентане. Желтый «олефиновый» индикатор растворим в диизобутилене.

Метод ФИА может применяться и для определения содержания аренов и алкенов в различных фракциях, перегоняющихся до 315°C. Он характеризуется высокой селективностью к различным классам углеводов.

Контрольные вопросы

1. Какие методы лежат в основе комбинированного метода исследования группового состава нефтепродуктов?
2. Рефрактометрические методы исследования группового состава.
3. Методы разделения на молекулярных ситах.

2.1.3. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия (масс-спектрокопия, масс-спектральный анализ) — метод анализа вещества путем определения массы (чаще отношения массы к заряду m/z) относительно количества ионов, получаемых при ионизации исследуемого вещества или уже присутствующих в изучаемой смеси. Совокупность значений m/z относительно величин токов этих ионов, представленная в виде графика или таблицы, называется масс-спектром вещества (рис. 18).

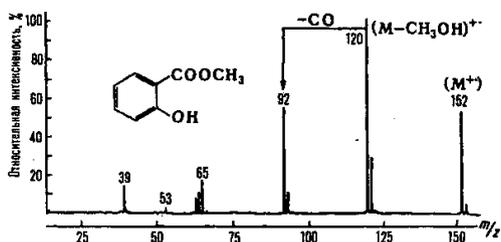


Рис. 18

Масс-спектр метилсалицила

Начало развитию масс-спектрометрии положено опытами Дж. Томсона (1910), исследовавшего пучки заряженных частиц, разделение которых по массам производилось с помощью электрических и магнитных полей, а спектр регистрировался на фотопластинки. Первый масс-спектрометр построен А. Демпстером в 1918 г.; первый масс-спектрограф создал Ф. Астон в 1919 г., он же исследовал изотопический состав большого числа элементов. Первый серийный масс-спектрометр создан А. Ниром в 1940 г., его работы положили начало изотопной масс-спектрометрии. Прямое соединение масс-спектрометра с газофазным хроматографом (1959) дало возможность анализировать сложные смеси летучих соединений, а соединение с жидкостным хроматографом с помощью термораспылительного устройства (1983) — смеси труднолетучих соединений.

Масс-спектральные приборы

Для разделения ионов исследуемого вещества по величинам m/z , измерения этих величин и токов разделенных ионов используют масс-спектральные приборы. Приборы, в которых регистрация осуществляется электрическими

методами, называются масс-спектрометрами, а приборы с регистрацией ионов на фотопластинках — масс-спектрографами.

Масс-спектральные приборы состоят из системы ввода пробы (система напуска), ионного источника, разделительного устройства (масс-анализатора), детектора (приемника ионов), вакуумных насосов, обеспечивающих достаточно глубокий вакуум во всей вакуумной системе прибора, и системы управления и обработки данных (рис. 19). Иногда приборы соединяют с ЭВМ.

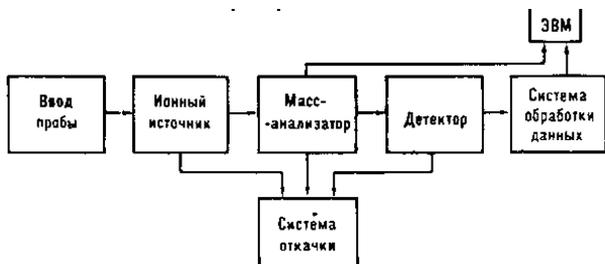


Рис. 19

Блок-схема масс-спектрометра

Масс-спектральные приборы характеризуются чувствительностью, которая определяется как отношение числа зарегистрированных ионов к числу атомов введенной пробы.

За абсолютный порог чувствительности принимают минимальное количество исследуемого вещества (выраженное в г, молях).

За относительный порог чувствительности принимают минимальную массовую или объемную долю вещества (выраженную в %), которая обеспечивает регистрацию выходного сигнала при отношении сигнал — шум 1:1.

Ионный источник предназначен для образования газообразных ионов исследуемого вещества и формирования ионного пучка, который направляется далее в масс-анализатор. Наиболее универсальный метод ионизации вещества — электронный удар. Впервые этот метод осуществлен П. Ленардом (1902). Современные источники такого типа построены по принципу источника А. Нира (рис. 20).

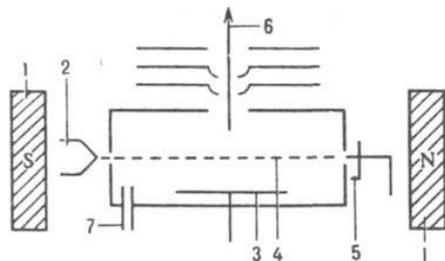


Рис. 20

Схема ионного источника типа источника А. Нира:

1 — постоянный магнит; 2 — катод; 3 — выталкивающий электрод; 4 — поток электронов; 5 — ловушка электронов; 6 — ионный луч; 7 — ввод вещества.

Для ионизации молекул обычно используют электроны с энергиями 70–100 эВ, которые движутся со скоростью 108 см/с и проходят путь, равный диаметру молекулы органического соединения, за 10–16 с. Этого времени достаточно для удаления электрона из молекулы вещества и образования молекулярного иона — положительно заряженного ион-радикала M^+ , имеющего энергию 2–8 эВ. Ионы с минимальным запасом энергии достаточно устойчивы и достигают приемника. Ионы с большим запасом внутренней энергии по пути движения распадаются на ионы с меньшей молекулярной массой (так называемые осколочные ионы), характерные для вещества определенного строения. Для ионизации молекул энергия электронного пучка должна превышать некоторую критическую для вещества величину, называемую потенциалом ионизации.

Потенциалы ионизации лежат в пределах 3,98 эВ (Fr)–24,58 эВ (He), для большинства органических соединений — 7–11 эВ. Используя моноэнергетические пучки электронов и снижая их энергию до пороговых значений, можно определять потенциалы ионизации веществ и потенциалы появления ионов — критическую энергию электронов, при которой в спектре появляются линии соответствующих осколочных ионов.

При ионизации электронным ударом происходит перераспределение энергии возбуждения по колебательным степеням свободы молекулярного иона, прежде чем этот ион распадается. Предположение о квазиравновесном распределении энергии возбуждения позволяет полуэмпирическим путем рассчитать масс-спектры некоторых веществ, согласующиеся с экспериментальными данными. Однако во многих случаях, особенно для длинных молекул, эта теория не подтверждается.

Для двухатомных молекул изменения колебательного состояний объясняются, исходя из принципа Франка — Кондона. При взаимодействии низкоэнергетических электронов (менее 10 эВ) с веществом могут осуществляться процессы резонансного захвата электронов молекулами с образованием отрицательно заряженных ионов M^- .

Масс-спектрометрия электронного удара — высокочувствительный метод анализа, позволяет анализировать пикомольные количества вещества, ее предпочитают для исследования структуры соединений. Существуют «библиотеки» масс-спектров, содержащие спектры более 70 000 органических соединений, по которым можно проводить их идентификацию с применением ЭВМ. Недостатки метода: молекулярные ионы образуются лишь у 20% органических соединений; метод применим только для определения легколетучих термически стабильных соединений. В значениях полного ионного тока на ионы с большими значениями m/z , дающие информацию о молекулярной массе и наличии функциональных групп, приходится меньшая часть. Отрицательно заряженные ионы, имеющие большое значение в структурном анализе, образуются в очень небольшом количестве и ограниченным числом органических соединений.

Химическая ионизация осуществляется при столкновении молекул исследуемого вещества с ионами реагентного газа, в качестве которого могут быть индивидуальные вещества или их смеси.

Реагентный газ находится в источнике под давлением 65–130 Па, парциальное давление исследуемого вещества — 0,1–0,01 Па. При бомбардировке такой смеси электронами с энергией 70–500 эВ преимущественно ионизируются молекулы реагентного газа. Образовавшиеся положительно заряженные ионы в результате ионно-молекулярных столкновений с неионизированными молекулами реагентного газа преобразуются в реактантные ионы, которые в свою очередь взаимодействуют с молекулами исследуемого вещества и ионизируют их, образуя ионы MH^+ . Наиболее употребительные реагентные газы и их характеристики приведены в таблице 13.

Таблица 13

Реагентные газы и их характеристики

Газ-реагент	Сродство к протону, кДж/моль	Реактивный ион	Ион исследуемого вещества
CH_4	536	CH_3^+	MH^+
H_2O	724	H_2O^+	MH^+ , MH_2O^+
$(CH_3)_3CH$	828	$(CH_3)_3C^+$	MH^+
NH_3	858	NH_4^+	MH^+ , MNH_4^+

Химическая ионизация с образованием положительно заряженных ионов может осуществляться также в результате переноса заряда с реактантных ионов, например He^{+1} , Ar^{+1} , N_2^{+1} , CO^{+1} , NO^{+1} , на молекулы исследуемого вещества; при этом образуется молекулярный ион M^+ .

Масс-спектры химической ионизации с реагентными газами Ar и N_2 напоминают спектры электронного удара. Метод химической ионизации позволяет оценивать кислотно-основные свойства органических соединений в газовой фазе. Химическая ионизация с образованием отрицательно заряженных ионов осуществляется в результате взаимодействия исследуемых молекул с ионами NH_2^- , OH^- (сродство к протону соответственно 1682, 816 и 778 кДж/моль). Последние образуются при захвате молекулами NH_3 , H_2O и CH_3OH электронов с пониженной энергией (около 6 эВ) с последующим распадом образовавшихся молекулярных ионов $□M$ (диссоциативный захват). Ионы OH^- и CH_3O^- образуются в значительном количестве при электронной бомбардировке соответствующих смесей N_2O с CH_4 или $(CH_3)_3CH$, H_2O и N_2O с CH_3OH .

Часто метод химической ионизации более чувствительный, чем метод ионизации электронным ударом, так как практически все имеющиеся в ионизационной камере электроны используются для ионизации. Метод позволяет анализировать пространственные и оптические изомеры. Его важное достоинство — большой выход протонированных молекул ионов MH^+ при малом выходе осколочных ионов.

Полевая ионизация осуществляется в сильном электрическом поле, образующемся в пространстве между полевым анодом (острие или тонкая вольфрамовая проволока) и противозлектродом (катодом), разность потенциалов между которыми 10 кВ. Молекула в таком электрическом поле теряет электрон и пре-

вращается в положительно заряженный ион. Масс-спектры напоминают спектры электронного удара.

Полевая десорбция. Труднолетучие органические и неорганические соединения наносятся на поверхность специально обработанного проволочного эмиттера, вблизи которого существует сильное электрическое поле. В результате туннельного перехода электрона молекулы к эмиттеру вещество на поверхности проволоки ионизируется; образовавшиеся ионы десорбируются и переходят в газообразное состояние. Для облегчения десорбции проволоку подогревают, пропуская через нее электрический ток. Применяется в анализе синтетических полимеров и углеводородов.

При фотоионизации молекулы ионизируются в результате поглощения единственного фотона, энергия которого должна превышать потенциал ионизации молекулы. Источники фотонов — газосветные лампы, разряды в водороде или инертных газах, синхротроны. Многофотонная ионизация газообразных веществ происходит в результате одновременного поглощения молекулой нескольких фотонов. Такие процессы наблюдаются при взаимодействии с веществом достаточно интенсивного пучка лазерного излучения, энергия квантов которого меньше потенциала ионизации. Для этой цели используют перестраиваемые лазеры на красителях, образующие излучения с длинами волн 250–700 нм. Для ионизации большинства молекул достаточно поглощение 2–3 фотонов с энергией 1,77–4,96 эВ.

Десорбционная ионизация основана на бомбардировке труднолетучего вещества, помещенного в матрицу (глицерин, моноглицерин, полиэтиленгликоли, этаноламины и другие жидкости), пучками ускоренных частиц (атомы или ионы инертных газов Ar, Kr, Xe, а также ионы щелочных металлов, например Cs). В результате диффузионного обмена в жидкости с облучаемой поверхности непрерывно удаляются продукты деструкции вещества, что позволяет получать хорошо воспроизводимые масс-спектры. Применяют также метод ионизации тяжелыми продуктами деления радиоактивного ^{252}Cf и ионами тяжелых элементов, получаемыми на ускорителях. В местах попадания таких тяжелых частиц в мишень, которая представляет собой пленку исследуемого вещества на металлической фольге, металлизированной пластике или нитроцеллюлозе, за 10–11 с достигаются температуры до 3,104°C. Такое быстрое нагревание позволяет ионизировать тяжелые молекулы без разложения.

Лазерная десорбция применяется для ионизации и испарения конденсированных веществ и осуществляется с помощью лазеров с модулированной добротностью, работающих в импульсном (длительностью до 30 нс) или непрерывном режимах. Характер масс-спектра обычно мало зависит от длины волны (265 нм — 10,6 мкм), удельной мощности (103–1010 Вт/см²) и длительности импульса лазерного излучения. Исследуемое вещество наносят на металлическую подложку и облучают фотонами с любой стороны в зависимости от конструкции прибора. Использование лазерных лучей разной степени сфокусированности позволяет проводить локальный анализ пробы в пятне диаметром 0,5 мкм — 4 мм. Возможна ионизация вещества в искровом или тлеющем разряде. На электроды, один из которых изготовлен из исследуемого вещества, по-

дается напряжение (не более 15 кВ) в виде коротких импульсов высокой частоты. Пробой между электродами приводит к испарению материала электродов и его ионизации в образующейся плазме. Образовавшиеся положительно заряженные ионы, ускоряясь в сторону катода, которым служит исследуемое вещество, бомбардируют его поверхность и распыляют образец. Распыленные частицы, проходя сквозь разряд, ионизируются.

Для элементного и изотопного анализов находят применение ионные источники с ионизацией образца в индуктивно-связанной плазме Ag при атмосферном давлении.

Поверхностная ионизация — основной метод в изотопной масс-спектрометрии. Вещество наносится на поверхность ленты из Re, W или Ta, которая нагревается до 2000–2500 К. Если потенциал ионизации вещества меньше работы выхода электрона из металла ленты, то часть молекул или атомов покидает ее поверхность в ионизированном состоянии. В некоторых случаях молекула может захватывать электрон из металла и образовывать отрицательно заряженные ионы.

Масс-анализаторы — устройства для пространственного или временного разделения ионов с различными значениями m/z в магнитном или электрическом полях или их комбинациях.

Различают статические и динамические анализаторы. В статических ионы разделяются в постоянных или практически неизменяющихся за время их движения через анализатор магнитных полях. Ионы с различными значениями m/z в таком анализаторе движутся по разным траекториям и фокусируются либо в разных местах фотопластинки, либо последовательно на щель детектора в результате плавного изменения напряженности электрического и магнитного полей анализатора.

В динамических анализаторах разделение ионов происходит под воздействием импульсных или радиочастотных электрических полей с периодом изменения, меньшим или равным времени пролета ионов через масс-анализатор. Ионы с различными значениями m/z , как правило, разделяются по времени пролета определенного расстояния. Давление в анализаторах должно быть достаточно низким ($\sim 10^{-5}$ Па), чтобы избежать рассеяния ионов на молекулах остаточных газов.

Для легких ионов $R = 108$. Первый масс-спектрометр ионциклотронного резонанса построен Г. Соммером, Г. Томасом и Дж. Хиплом (США, 1950).

Детекторы (приемники) ионов помещают на выходе прибора. Для детектирования используют электрометрические усилители, позволяющие измерять ионные токи до 10–14 А, электронные умножители и сцинтилляционные детекторы с фотоумножителем, которые обеспечивают счет отдельных ионов (ток 10–19 А) и имеют малую постоянную времени, а также фотопластинки, преимущество которых заключается в возможности регистрации всех ионов масс-спектра и накоплении сигнала.

Для введения вещества в ионный источник существует специальная система, называемая системой напуска. Она обеспечивает ввод строго дозированных количеств вещества, его минимальное термическое разложение, кратчай-

шую доставку к области ионизации и автоматическую смену образцов без нарушения вакуума.

Система ввода газов и легколетучих веществ представляет собой холодные или обогреваемые стеклянные резервуары с вязкостными или молекулярными натекателями, через которые газообразное вещество поступает в область ионизации. При соединении хроматографа с масс-спектрометром между ионным источником и хроматографом помещается молекулярный сепаратор (струйный, пористый или мембранный), в котором удаляется газ-носитель и проба обогащается анализируемым веществом. Система ввода труднолетучих веществ представляет собой чаще всего вакуумный шлюз, из которого ампула с веществом вводится непосредственно в ионизационную камеру. Ампула укреплена на штоке, снабженном нагревателем, с помощью которого создается необходимая температура для испарения вещества.

В некоторых случаях ампула нагревается за счет тепла ионизационной камеры. Для уменьшения разложения вещества повышают скорость нагревания пробы, которая должна превышать скорость термического разложения. Так действуют устройства, соединяющие жидкостной хроматограф с ионным источником.

Наиболее распространено устройство, основанное на термораспылении раствора исследуемого вещества, при котором происходит его ионизация.

Другой тип — ленточный транспортер, на ленте которого вещество доставляется в ионный источник через систему шлюзов. При движении ленты происходит удаление растворителя, а в ионном источнике при быстром нагревании ленты вещество испаряется и ионизируется.

В некоторых случаях возможны испарение и ионизация вещества в результате его бомбардировки ускоренными частицами на поверхности ленты.

Для труднолетучих неорганических соединений применяют специальный испаритель, называемый ячейкой Кнудсена.

Это высокотемпературная печь с тиглем, имеющим отверстие малого диаметра 0,1–0,3 мм, через которое испарение протекает в условиях, близких к равновесным.

Масс-спектрометр работает в условиях глубокого вакуума (10,5–10,6 Па и выше), который позволяет свести к минимуму потерю разрешающей способности из-за столкновения ионного пучка с нейтральными молекулами. Ионный источник и масс-анализатор имеют разные системы откачки и соединяются между собой каналом такого размера, который достаточен для прохождения ионного луча. Такая конструкция предохраняет падение вакуума в анализаторе при повышении давления в источнике ионов. В источнике ионов необходима также высокая скорость откачки для уменьшения эффекта памяти (удаление веществ, адсорбированных на внутренние поверхности прибора). Обычно вакуум в приборах создают диффузионные насосы. Применяют также турбомолекулярные насосы, обеспечивающие получение сверхвысокого вакуума (10,7–10,8 Па) и откачку со скоростью нескольких литров в секунду; эти насосы не требуют применения охлаждаемых ловушек. Сбор данных и управление масс-спектрометром требует автоматизации всех процессов с помощью ЭВМ, кото-

рая позволяет проводить различные типы исследований по заранее заданной программе с оптимизацией условий анализа в процессе работы прибора.

Масс-спектрометрия впервые была использована для анализа легкокипящих нефтяных фракций в 1940 г. После появления в 1959 г. масс-спектрометров высокого разрешения, обеспечивающих разделение углеводородных и гетероатомных ионов с близкими массами, и создания систем прямого ввода образца в ионный источник оказалось возможным использовать этот метод и для анализа средних и тяжелых нефтяных фракций. Современный этап развития масс-спектрометрии характеризуется разнообразием способов ионизации вещества, быстродействием, сочетанием с газовой хроматографией, полной автоматизацией эксперимента и обработкой результатов с помощью ЭВМ.

Масс-спектрометр содержит следующие основные узлы: источник ионов, в котором происходит ионизация молекул анализируемого вещества; анализатор, осуществляющий разделение ионов; систему ввода вещества в ионный источник; систему регистрации масс-спектра; систему откачки, обеспечивающую необходимый вакуум.

Исследуемую фракцию в газообразном состоянии из баллона напуска подают через молекулярный натекатель в камеру. Ионизация и диссоциация молекул исследуемых веществ происходят в результате электронного удара. Поток ионизирующих электронов испускается накаленным катодом. Притягиваясь к аноду, электроны приобретают кинетическую энергию, достаточную для ионизации молекул. Образовавшиеся положительно заряженные ионы вытягиваются из зоны ионизации, формируются и ускоряются в электронно-оптической системе, состоящей из вытягивающей, фокусирующей и ускоряющей линз. Далее ионы движутся в магнитном поле электромагнита по круговым траекториям, радиус кривизны которых зависит от отношения массы иона к его заряду (m/e). При соответствующей напряженности электрического и магнитного полей в щель коллектора попадают ионы с определенным значением m/e . При изменении напряженности магнитного поля или ускоряющего потенциала и остальные ионы могут быть сфокусированы на щель коллектора. Ионы нейтрализуются на коллекторе и создают в его цепи ток, который усиливается электрометрическим усилителем и регистрируется. Для записи масс-спектров используют электронные потенциометры.

Образование ионов, фокусировку ионного пучка и разделение ионов по массам осуществляют в условиях высокого вакуума, когда длины свободных пробегов ионов и молекул превышают размеры анализатора. Это дает возможность избежать вторичных соударений частиц, искажающих первоначальный состав и форму ионного пучка.

Могут использоваться и другие методы ионизации — химическая ионизация при столкновениях молекул анализируемого вещества с ионами или метастабильными возбужденными атомами газа — реактанта (CH_4 , NH_3 и др.); полевая ионизация в сильном неоднородном электрическом поле, создаваемом специальным электродом; лазерная десорбция и т. д. Однако классические методы ионизации электронным ударом при высоких (70 эВ) и низких (10–13 эВ) энергиях электронов остаются наиболее распространенными. Энергия электро-

нов превышает потенциал ионизации углеводородов, составляющий для алканов 10–13, алкенов 9–10, алкилбензольных углеводородов 8,5–9,5 и полициклических аренов менее 8 эВ. Поэтому при столкновении с электронами молекулы углеводородов ионизируются, т. е. происходит отрыв валентных электронов и образование молекулярных ионов M .

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. За этот промежуток времени избыточная энергия, полученная ионизированной молекулой от электрона сверх потенциала ионизации, благоприятствующего передаче возбуждения, например система сопряженных связей, 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 n — количеством молекулярных и осколочных ионов.

Структура образующихся ионов и их интенсивность находятся в качественной зависимости от строения молекул. Массы осколочных ионов, образующихся при диссоциативной ионизации, можно предсказать на основании структуры молекул. И, наоборот, по массам образующихся осколочных ионов можно судить о том, какие структурные элементы входили в состав исследуемого соединения.

Влияние структурных особенностей молекул анализируемых соединений на направления распада молекулярного иона может быть охарактеризовано кривыми интенсивностей ионов по числу углеродных атомов.

Возникновение любого максимума на этой кривой означает наличие заместителя в молекуле. Так, при метильной группе на кривой распределения появляется максимум, соответствующий ионам; в частности, при диссоциации 2-метилпентадекана максимум отмечается для ионов $C_{13}H_{27}$, что объясняется меньшей энергией разрыва соответствующей связи C–C.

Молекулярные ионы алканов неустойчивы, причем алканы с разветвленной цепью еще менее устойчивы, чем n -алканы. Например, для тетрадекана и 2-метилтридекана значения WM равны 1,34 и 0,38% соответственно.

Циклоалканы несколько более устойчивы к электронному удару, чем алканы, причем шестичленные циклы стабильнее пятичленных, а бициклические алканы 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: ароматические углеводороды легко ионизируются, так как имеют низкие потенциалы ионизации, но распад молекулярных ионов идет сравнительно слабее.

Так, для бензола и хризена наиболее вероятное направление распада алкилбензолов — по *p*-связи, которое сопровождается и миграцией водорода.

В масс-спектрах сложных смесей можно выделить группы ионов, определяющиеся некоторыми структурными фрагментами молекул. Совокупность групп ионов, на которые разбивается исходный масс-спектр, можно изобразить в виде линейчатого спектра, положение линий которого соответствует положениям центров групп, а высота линий — суммарным интенсивностям пиков ионов каждой группы.

Представление масс-спектров сложных смесей в виде групповых масс-спектров позволяет проводить с ними операции как со спектрами индивидуальных соединений.

В бензиновых фракциях методом масс-спектрометрии определяют содержание *n*-алканов и изоалканов, циклопентановых и циклогексановых углеводородов, алкилбензолов. В керосино-газойлевых и масляных фракциях определяют алканы, моно-, би- и трицикланы, алкилбензолы, инданы, тетралины, алкилнафталины, аценафтены, дифенилы, аценафтилены, флуорены, фенантрены, антрацены и бензотиофены.

С помощью масс-спектрометрии можно оценивать такие структурные характеристики молекул, как степень конденсации колец, средняя длина заместителя, средняя степень замещения.

Алкены и циклоалканы образуют одинаковые характеристические пики, поэтому для их отдельного определения снимают масс-спектры двух образцов — исходного и после удаления алкенов обработкой серной кислотой.

Метод хромато-масс-спектрометрии — комбинирование газовой или жидкостной хроматографий, позволяющих разделять анализируемую фракцию на компоненты с масс-спектрометрической идентификацией. Создание приборов типа Хромасс позволяет определять структуру индивидуальных компонентов нефти и их содержание.

Масс-спектрометрия органических соединений (индивидуальных или находящихся в сложных смесях) остается наиболее чувствительным и наиболее информативным методом структурного анализа.

В масс-спектрометре органическое соединение (или их смесь) переводится в газообразное состояние, затем подвергается действию электронного (фотонного) удара или сильного электрического поля, в результате чего удаляется электрон с одной из молекулярных орбиталей и образуется положительно заряженный ион. Обладая избыточной энергией, полученной, например, от ударяющего электрона (имеющего, как правило, энергию 50–100 эВ), этот ион распадается на заряженные и нейтральные осколки, первые из которых в магнитном (или ионном) анализаторе делятся в зависимости от их массы (точнее, в зависимости от отношения массы частиц к ее заряду, последний обычно равен единице) и затем регистрируется. Массовое число, соответствующее исходному (молекулярному) иону и осколочным ионам, является точной и однозначной характеристикой исходной молекулы и ее фрагментов. Образование набора тех или иных осколочных ионов с данной распространенностью (концентрацией) однозначно характеризует структуру исходной молекулы, так что даже очень

близкие по структуре соединения (например, изомерные углеводороды) дают свои неповторимые масс-спектры.

Два основных направления, по которым идет развитие и широкое применение масс-спектрометрии к анализу нефтяных фракций и нефтепродуктов, это определение группового или структурного состава и определение структуры индивидуальных компонентов нефти и нефтепродуктов.

Основная особенность определения группового состава по сравнению с определением индивидуального состава заключается в том, что как калибровочные коэффициенты, так и аналитические характеристики смеси представляют собой средние значения определенных сумм пиков характеристических ионов для соответствующих выборок соединений — калибровочной и анализируемой. Поскольку калибровочная и анализируемая выборки каждого типа соединений могут отличаться по набору соединений, входящих в них, это приводит к некоторому несоответствию калибровочных коэффициентов анализируемой смеси. В результате появляется добавочная ошибка определения неизвестных, помимо обычной случайной ошибки измерения аналитических характеристик. Чтобы уменьшить эту ошибку, необходимо увеличить число используемых аналитических характеристик. С этой целью уточняются масс-спектрометрические характеристики смесей путем расширения набора индивидуальных соединений, ближе подходящих по структуре к составляющим нефти.

Большинство классов соединений, встречающихся в нефтях, анализируются без их химической модификации. Исключение составляют карбоновые кислоты и фенолы, которые ввиду их пониженной летучести целесообразно переводить в метиловые или триметилсилиловые эфиры. Для получения достоверной информации анализ иногда проводят для веществ в модифицированном и немодифицированном виде.

Частным случаем масс-спектрометрического метода определения структурно-группового состава фракций нефти является метод молекулярных ионов. Определяемое из масс-спектра точное численное значение молекулярной массы и возможное определение элементарного состава (в случае серо- и азотсодержащих соединений) позволяет определить в смеси брутто-формулу соединения, из которой следует определенное значение фактора неопределенности, т. е. общее число циклов и кратных связей. Это, в свою очередь, позволяет, например, определить суммарную длину алкильных цепей в циклических соединениях.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность масс-спектрометрии?
2. Типы масс-спектральных приборов.
3. Чем характеризуется работа масс-спектральных приборов?
4. Что используется для ионизации молекул?
5. Сущность химической ионизации.
6. Что такое реагентный газ?
7. Сущность полевой ионизации.
8. Что такое фотоионизации? Ее сущность.
9. Виды масс-анализаторов.

2.1.4. Методы анализа микроэлементов

Количественное определение микроэлементов в нефтях важно для решения ряда вопросов нефтеобразования и нефтенакпления, разработки возможных методов переработки и использования нефти с точки зрения загрязнения окружающей среды и токсичности таких элементов.

Использование данных по концентрациям различных элементов в нефтях может быть применено для классификации последних. В целом количественное определение элементов в нефти принципиально не отличается от их определения в других объектах, если не считать некоторых различий в подготовке образца к анализу. Большинство методов, разработанных для определения элементов в скальных породах, биологических объектах или атмосфере, применимо и для их определения в нефтях или нефтепродуктах.

Наиболее часто для определения металлов и некоторых неметаллов применяется атомно-абсорбционная спектроскопия.

Для экстракции металлов (перед их определением атомно-абсорбционной спектроскопией) лучше применять смесь бензола (80%) и толуола (20%), так как в ксалоле при стоянии происходит выпадение твердого осадка.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии определялись ванадий, никель, медь, железо, молибден, кобальт. Выявлены различия в определении этим же методом концентрации никеля в виде никельорганических соединений в зависимости от лиганда. Форма существования никеля в нефтях и применение различных лигандов для его выделения из нефтей или концентрирования влияют на его определение.

Для определения следовых количеств металлов рассматриваемым методом вместо нагрева путем низкотемпературной (ниже 0°C) сушки применяют их концентрирование, что уменьшает потери летучих металлов и допускает применение методики для любых сочетаний элементов. Для обеспечения единства измерения содержания микроэлементов в нефтях и нефтепродуктах предложена аттестация стандартных образцов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с оптимизацией условий анализа.

Сравнение различных методов, используемых для анализа элементов в нефтях, показывает, что наибольшими достоинствами обладают нейтронный активационный метод и метод изотопного разбавления с использованием масс-спектрометра.

Метод	Предел детектирования (в г)
«Рентгеновская» флуоресценция	10^{-8} (зависит от матрицы)
Пламенный атомно-абсорбционный метод	10^{-10} (зависит от элемента)
Полярография	10^{-10} (зависит от элемента)
Изотопное разбавление + масс-спектрометрия	10^{-12} (все элементы)
Нейтронный активационный анализ	10^{-14} (зависит от элемента)

Метод изотопного разбавления (с масс-спектрометром) позволяет (в отличие от других) определять все элементы, идентификация которых однозначна, учитывая неповторимость атомных масс изотопов и их распространенность.

Кроме того, это почти единственный абсолютный метод, т. е. не требующий стандарта.

Если применение метода ЭПР к анализу металлов ранее ограничивалось лишь немногими металлами, дающими сигнал, то предложение использовать в качестве хелатообразующего соединения дикетоны (и другие комплексоны), содержащие группировки с неспаренным электроном, резко увеличивает набор металлов, которые можно определять методом ЭПР.

Пламенная эмиссионная спектрометрия применялась для одновременного определения в нефтях 21 элемента (с обсуждением параметров прибора, способов подготовки к анализу образцов) и определения главных, минорных и следовых элементов в геологических образцах.

Наиболее подробно изучались и разрабатывались методики определения в нефтях ванадия. Для этой цели применялись метод рентгеновской флуоресценции с предварительным концентрированием ванадия (а также никеля и железа) с дитиокарбаматом; метод газожидкостной хроматографии (до 0,1 м² на 1 г нефти) с пламенно-ионизационным детектором хелатов оксида ванадия V0 с фторированными дикетонами (с одновременным определением меди и никеля), а также хелатов ванадия (III) и различных фторированных дикетонов; метод спектрофотометрии в видимом свете (на волне 500 нм); метод атомно-абсорбционной спектроскопии; пирокатехиновый метод; каталитический метод, основанный на спектрофотометрическом определении продукта реакции окисления галловой кислоты бромат-ионом, катализируемой ионами ванадия (другие элементы, присутствующие в нефтях, не мешают определению ванадия этим методом).

Из редких работ по определению структуры элементсодержащих соединений нефти отметим работу, в которой устанавливались фрагменты структуры ванадилпорфиринов масс-спектрометрическим методом (без обычного перевода в порфирины). Из других элементов, содержание которых определялось в нефтях и нефтепродуктах, отметим свинец и фтор. Предложена методика нейтронографического определения серы непосредственно в нефтях, независимая от соотношения в них углерод : водород.

О групповом составе гетероатомных соединениях в нефтях и их фракциях судят по функциональным группам, определяемым с помощью химических реакций с применением электрохимических методов титрования. Для проведения функционального анализа не требуется выделения, разделения и тщательной очистки от примесей анализируемых соединений. Эти методы незаменимы для оперативного контроля состава и качества изучаемых в лаборатории или получаемых на производстве нефтепродуктов.

Функциональный анализ серосодержащих соединений предназначен для определения общей, элементарной, сероводородной, меркаптановой, сульфидной и дисульфидной серы в нефтях и их фракциях. Функциональный анализ серосодержащих соединений основан на химических и физико-химических методах с применением индикаторного, потенциометрического и амперометрического титрования, полярографии и УФ-спектрометрии.

Функциональный анализ азотосодержащих соединений позволяет определить концентрацию общего, основного азота, а также азота в нейтральных азотосодержащих соединениях по разности этих концентраций. Общий азот определяют методами по Дюма и Кьельдалю. Азотсоединения основного характера определяют потенциометрическим титрованием хлорной кислоты в растворе ледяной уксусной кислоты. Количество третичных аминов рассчитывают по разнице между содержанием суммарного азота в соединениях основного характера и азота, получаемого при ацетилировании первичных и вторичных аминов. В углеводородной среде азот, содержащийся в первичных, вторичных и третичных аминах, можно определять титрованием.

Кислотное число нефти и ее фракций определяют индикаторным или потенциометрическим титрованием навески в этаноле.

Концентрацию органических пероксидов в нефтяных фракциях или адсорбционных смолах определяют иодометрическим методом, основанным на окислении иодида калия в растворителях и титровании выделяющегося иода. Имеются также спектральные и хроматографические методы.

Концентрацию фенолов определяют бромид-броматным спектрометрическим методом, кулонометрическим титрованием, методом ЯМР.

Концентрация спиртов определяется ацетилированием в растворе пиридина или гидрохлорированием, а также спектрофотометрическим методом с использованием калибровочных графиков.

Карбонильное число определяется по методу Кнотнеруса, основанному на оксимировании анализируемого продукта гидрохлоридом гидроксиламида с последующим потенциометрическим титрованием выделившейся соляной кислоты раствором щелочи. В некоторых случаях возможно определение карбонильных групп спектрофотометрическим и амперометрическим титрованием, полярографическим методом и методом с помощью ЯМР.

Число омыления определяют обработкой навески продукта спиртовым раствором едкого калия, последующим подкислением спиртовым раствором соляной кислоты и потенциометрическим титрованием избытка соляной кислоты спиртовой щелочью до рН 10. Число омыления выражается количеством едкого калия (в мг), необходимым для омыления сложных эфиров и нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г исследуемого образца. Эфирное число находят по разнице значений числа омыления и кислотного числа.

Контрольные вопросы

1. Для чего необходимо знать содержание микроэлементов в нефтепродуктах?
2. Какие методы применяются для определения металлов?
3. Назначение функционального анализа серосодержащих соединений.
4. На чем основаны схемы функционального анализа серосодержащих соединений?
5. Что позволяет определить функциональный метод определения азотосодержащих соединений?
6. Что характеризует кислотное число и как оно определяется?

7. Какими методами определяются органические пероксиды?
8. Какими методами определяется концентрация фенолов?
9. Что характеризует карбонильное число и как оно определяется?
10. Что такое число омыления и какими методами оно определяется?

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

Основная литература

1. *Белянин, Б. В.* Технический анализ нефтепродуктов и газа : учеб. пособие для техникумов / Б. В. Белянин, В. Н. Эрих, В. Г. Корсаков. — 5-е изд., перераб. — Л. : Химия, 1986. — 184 с., ил.
2. *Химия нефти* / И. Ю. Бутаева, А. А. Гайле, Ю. В. Поконова [и др.]. — Л. : Химия, 1984. — 36 с., ил.
3. *Власов, В. Г.* Физико-химические свойства нефтей, нефтяных фракций и товарных нефтепродуктов : учеб. пособие для вузов. — 2-е изд. — Самара : Самарский гос. тех. ун-т, 2005.
4. *Горючие, смазочные материалы : энциклопедический толковый словарь-справочник* / под ред. В. М. Школьников. — М. : Издательский центр «Техноформ» Международ. Акад. информатизации, 2017.
5. *Гуреев, А. А.* Химмотология / А. А. Гуреев, И. Г. Фукс, В. Л. Лашхи. — М. : Химия, 1986. — 368 с., ил.
6. *Эрих, В. Н.* Химия и технология нефти и газа / В. Н. Эрих, М. Г. Расина, М. Г. Рудин. — 2-е изд., перераб. — Л. : Химия, 1977.

Дополнительная литература

1. *Физико-химические методы анализа. Практическое руководство : учебник для вузов* / В. Б. Алесковский, В. В. Бардин, М. И. Булатов [и др.] ; под ред. В. Б. Алесковского. — Л. : Химия, 1988. — 376 с., ил.

Электронные ресурсы

1. www.da.ru/books.
2. elibrary.sitcity.ru/index.phtml.
3. chemtox.da.ru/boors.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
Раздел 1. Общие сведения о составе и свойствах нефти и нефтепродуктах	9
Тема 1.1. Химический состав нефти и нефтепродуктов	9
1.1.1. Краткие сведения о происхождении, добыче и транспортировке нефти и газа	9
1.1.2. Основные задачи современной нефтепереработки	16
1.1.3. Химическая природа и состав нефти, газа и газовых конденсатов	21
1.1.4. Элементарный и групповой химические составы	27
1.1.5. Фракционный состав. Кривые фракционного состава нефти и нефтепродуктов	42
Тема 1.2. Свойства нефти.....	46
1.2.1. Физико-химические свойства нефти.....	46
1.2.2. Коллоидные свойства нефти.....	60
1.2.3. Оптические свойства	64
1.2.4. Электрические свойства	68
1.2.5. Низкотемпературные свойства	70
1.2.6. Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения. Температура растворения	73
1.2.7. Свойства нефтяных вязжущихся материалов.....	76
1.2.8. Теплофизические свойства	79
Раздел 2. Современные методы анализа состава и строения нефтяных компонентов	87
Тема 2.1. Методы анализа индивидуального и группового состава	87
2.1.1. Методы анализа индивидуального состава. Газовая хроматография.....	87
2.1.2. Неинструментальные методы анализа группового состава	103
2.1.3. Масс-спектрометрия	105
2.1.4. Методы анализа микроэлементов	116
Список используемых источников	120

Наталья Николаевна АГИБАЛОВА
ТЕХНОЛОГИЯ И УСТАНОВКИ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА
СВОЙСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ
Учебное пособие

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Подготовка макета *А. Д. Антипин*
Корректор *Е. В. Розенкова*
Выпускающий *Е. Е. Егорова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб
Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 09.12.19.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 10,08. Тираж 100 экз.

Заказ № 079-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.