

Министерство науки и высшего образования РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ
сборник учебно-методических материалов
для всех направлений подготовки и специальностей

Благовещенск, 2024

*Печатается по решению
редакционно-издательского совета
института компьютерных и инженерных наук
Амурского государственного
университета*

Составитель: Т.А. Родина

Аналитический контроль качества нефтепродуктов: сборник учебно-методических материалов для студентов всех направлений подготовки и специальностей. / Амур. гос. ун-т, Каф. химии и хим. Технологии; сост. Т. А. Родина – Благовещенск: АмГУ, 2024. – 53 с.

Рассмотрен на заседании кафедры химии и химической технологии
01.02.2024, протокол № 6.

© Амурский государственный университет, 2024
© Кафедра химии и химической технологии, 2024
© Т.А. Родина, составление

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Краткое содержание теоретического материала.....	5
Методические рекомендации к лабораторным занятиям.....	49
Методические указания для самостоятельной работы.....	53

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины является формирование теоретических и практических знаний о важных методах анализа нефти и нефтепродуктов, применяемых с целью контроля качества в нефтеперерабатывающей промышленности.

Задачами дисциплины являются:

- овладение физическими, химическими и физико-химическими принципами основополагающих аналитических методов, применяющихся для контроля качества нефти и нефтепродуктов, и их метрологическим обеспечением.
- формирование навыков самостоятельного выбора методов и методик проведения анализа в зависимости от поставленных задач, оценки возможностей и ограничений методов и освоение методики и техники анализов.

Дисциплина «Аналитический контроль качества нефтепродуктов» входит в часть, формируемую участниками образовательных отношений, и является элективной дисциплиной свободного выбора. Для ее освоения необходимо владеть знаниями ряда химических дисциплин.

В процессе освоения дисциплины студент формирует и демонстрирует следующие профессиональные компетенции:

способность к критическому анализу и оценке современных научных достижений, проектированию и осуществлению комплексных исследований на основе целостного системного научного мировоззрения (ДПК-3).

В результате освоения дисциплины обучающийся должен демонстрировать следующие результаты образования:

знать: принципы и характеристики современных методов исследования; состав и физико-химические свойства нефти и важнейших нефтепродуктов; требования к показателям качества нефти и нефтепродуктов;

уметь: применять современное аналитическое оборудование для выполнения экспериментальных исследований; выбрать метод анализа для заданной аналитической задачи и провести обработку результатов аналитических определений; использовать основные приемы обработки экспериментальных данных;

владеть: методами качественного и количественного анализа многокомпонентных систем; навыками выполнения основных лабораторных анализов по определению физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов; методами проведения химического анализа и метрологической оценки его результатов.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Лабораторный анализ нефти и нефтепродуктов

1. Цели и задачи аналитического контроля качества нефти и нефтепродуктов.
2. Параметры лабораторного анализа нефти и нефтепродуктов.
3. Пробоотбор и пробоподготовка, основные понятия.
4. Методы, правила, оборудование пробоотбора и пробоподготовки.
5. Виды проб.
6. Важнейшие химические методы анализа, их достоинства и недостатки
7. Важнейшие физико-химические методы анализа, их достоинства и недостатки
8. Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа
9. Российские и международные стандарты нефтехимической промышленности

Цели и задачи аналитического контроля качества нефти и нефтепродуктов

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность вырабатывает самые разнообразные продукты: жидкое топливо, смазочные и специальные масла, консистентные смазки, битумы, парафин, нефтяные кислоты, кокс, синтетические спирты, синтетические жирные кислоты, полимеры, ароматические углеводороды, и многие другие технические и химические продукты. Требования ко всем этим продуктам исключительно разнообразны и диктуются постоянно изменяющимися условиями применения или эксплуатации конкретного нефтепродукта.

На базе нефтепродуктов сегодня работает вся техника, осуществляется ее обслуживание и обеспечение необходимым рабочим ресурсом. От того, каким будет качество этих продуктов, зависит работоспособность, долгосрочность службы, окупаемость, характеристики оборудования, спецтехники и прочих технических элементов, широко используемых во всех отраслях промышленности, производства, сервисного сопровождения и т. д.

Основная задача химического анализа – наиболее полно и четко охарактеризовать необходимые химические, физические и эксплуатационные свойства конечных продуктов производства с учетом особенностей их назначения и применения.

Все это определяет высокие требования к проведению **контроля качества нефти и нефтепродуктов**. Эти требования касаются любого сырья:

- смазочных материалов;
- дизельного топлива;
- мазутов;
- бензина, керосина и т. д.

Задачей технического анализа нефти является производственно-техническая оценка нефти с целью определения варианта ее переработки. Не менее важной задачей анализа является производственно-технологическая оценка исходного сырья: сырой нефти, дистиллятов и остаточных нефтяных продуктов. В задачи анализа входит также определение состава и свойств катализаторов, технической воды и ряда вспомогательных материалов и реагентов.

Контроль качества нефти – ключевое условие и страховка от некондиции на рынке соответствующих товаров.

Анализ нефти и нефтепродуктов проводят с целью установления состава их основных компонентов (алканов, циклоалканов и аренов), а также примесей, ухудшающих технологические свойства и качество нефти и нефтепродуктов – алкенов, гетероатомных и смолисто-асфальтеновых соединений, воды, газообразных и механических примесей. Полный анализ нефти или нефтяной фракции предполагает определение ее качественного и количественного состава, а также химической структуры входящих в ее состав индивидуальных веществ.

Этапы аналитического исследования: пробоотбор, пробоподготовка, химический анализ, обработка информации.

Химический анализ вещества (объекта аналитического контроля) – определение

компонентов химического состава вещества объекта аналитического контроля.

Основные виды исследования состава нефтей и нефтепродуктов – элементный анализ; групповой анализ; структурно-групповой анализ; индивидуальный анализ.

С помощью **элементного анализа** определяют элементный состав нефти, который необходимо знать для правильного составления материальных процессов ее добычи и переработки. Например, для расчета необходимого количества водорода, добавляемого к сырью в процессе гидрокрекинга, необходимо знать отношение массового содержания водорода к содержанию углерода (H/C). Другой пример: для проектирования установок по очистке нефти от серо- и кислородсодержащих примесей необходимы сведения об их содержании.

Групповой и структурно-групповой анализ позволяет определить в нефти или нефтепродуктах содержание тех или иных классов углеводородов.

Индивидуальный анализ применяется для определения индивидуальных соединений, присутствующих в анализируемом образце.

В зависимости от способа получения аналитического сигнала и его природы все методы исследования и анализа нефти, нефтепродуктов делятся на **классические (химические), физические, физико-химические (инструментальные) и специальные**.

Химические методы основаны на химических реакциях между анализируемым веществом и тем или иным **аналитическим реагентом**. Такие реакции называют **аналитическими**.

Основные типы аналитических реакций:

1. Кислотно-основные реакции. В них происходит изменение рН среды, которое чаще всего фиксируется с помощью специально добавляемых **кислотно-основных индикаторов** (фенолфталеина, метилоранжа, лакмуса и др). На реакциях этого типа основаны методы титрования, с помощью которых определяют, например, кислотное число нефтепродуктов (содержание в них нефтяных кислот).

2. Реакции осаждения, продукты которых выделяются в виде осадков. Пример – реакция обнаружения органических сульфидов в нефти и нефтепродуктах.

3. Реакции комплексообразования. Они приводят к образованию комплексов, имеющих иную окраску, чем исходные вещества, или выпадающих в осадок. С помощью такой реакции определяют фенолы в нефтях и нефтепродуктах.

4. Окислительно-восстановительные реакции, которые приводят к изменению окраски реакционной среды, образованию газов или осадков. На них основаны следующие методы окислительно-восстановительного титрования:

- а) обнаружение в нефтях соединений серы различных степеней окисления;
- б) определение иодного числа нефтепродуктов (содержания в них непредельных углеводородов).

Физические методы основаны на определении физических свойств нефти и нефтепродуктов с помощью физических приборов. К ним относят: определение плотности, теплоты сгорания, вязкости, температуры плавления, температуры замерзания, температуры вспышки. Также к физическим относятся методы разделения: экстракция, перегонка, ректификация, кристаллизация.

Физико-химические (инструментальные) методы основаны на определении изменения физических или физико-химических параметров анализируемого вещества с помощью химических реакций.

В сравнении с классическими химическими методами инструментальные методы отличаются более высокой чувствительностью, экономичностью, быстротой определения, универсальностью, возможностью дистанционного контроля и автоматизации.

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются: 1) спектральные и другие оптические методы; 2) хроматографические методы; 3) электрохимические методы.

Специальные методы предназначены для определения различных эксплуатационных

свойств или состава анализируемого продукта. К этой группе следует отнести такие методы анализа и испытания, которые как бы моделируют обстановку и условия, в которых используется тот или иной нефтепродукт, и фиксируют его поведение в этих условиях: определение моторных свойств жидкого топлива (октановое число, цетановое число, сортность), химической стабильности топлив и масел в условиях ускоренного окисления и некоторые другие.

Для проведения анализов и установления качества нефтепродуктов всеми указанными методами созданы многочисленные и разнообразные приборы и установки.

В самых общих чертах технологическую линию превращения нефти в нефтепродукты можно представить как:

- добыча нефти;
- подготовка нефти;
- переработка нефти.

Качество нефти при добыче и подготовке оценивается по технической классификации, представленной в ГОСТ 51858-2020 «Нефть. Общие технические условия», а качество получаемых на нефтеперерабатывающих заводах нефтепродуктов сверяется по целому ряду соответствующих ГОСТ. В рамках лаборатории работы можно разделить на две большие группы – это анализ нефти и анализ нефтепродуктов.

Параметры лабораторного анализа нефти и нефтепродуктов

Основными **параметрами** лабораторного анализа нефти являются:

- определение содержания серы в нефти имеет важное значение при выборе способа переработки нефти.
- содержание воды в нефти.
- содержание хлористых солей в нефти.
- определение условной вязкости.
- определение содержания смолисто-асфальтовых веществ.
- определение температуры застывания.
- плотность нефти позволяет судить о ее составе, высокая плотность говорит о высоком содержании ароматических углеводородов, низкая – о преобладании парафиновых углеводородов. Сырая нефть низкой плотности оптимальна для переработки, позволяет получить нефтепродукты высокого качества.
- фракционный состав нефти позволяет определить, для производства каких нефтепродуктов подходит конкретный образец.
- механические примеси.
- определение сероводорода, метил-, этилмеркаптанов.
- давление насыщенных паров характеризует содержание углеводородных фракций, имеющих низкие температуры кипения, влияет на особенности хранения, транспортировки и переработки нефти. Зная этот показатель, можно рассчитать потери объема нефти в процессе ее транспортировки и переработки.
- исследование осадка нефти для определения сторонних компонентов и их количества.

Комплексное исследование образцов сырой нефти позволяет определить, для какого вида переработки они подходят, какого качества нефтепродукты можно получить. Нефть с одного месторождения, добытая на разной глубине, может значительно отличаться по составу. Именно поэтому лабораторному исследованию подлежит множество проб.

Основными **параметрами** лабораторного анализа бензиновых фракций являются:

- определение относительной плотности.
- определение фракционного состава.
- определение давления насыщенных паров.
- испытание на медную пластинку.
- определение общей серы ламповым методом.
- определение группового состава бензина (анилиновая точка, сульфирование,

показатель преломления).

- определение йодного числа.
- определение фактических смол.
- определение водорастворимых кислот и щелочей.

Основными **параметрами** лабораторного анализа дизельных фракций являются:

- определение относительной плотности.
- определение фракционного состава.
- определение температуры вспышки в закрытом тигле.
- определение кинематической вязкости при 40 °С.
- определение температуры застывания и помутнения.
- определение водорастворимых кислот и щелочей.

Основными **параметрами** лабораторного анализа масляных фракций являются:

- определение кинематической вязкости при 50 и 100 °С.
- определение температуры вспышки в закрытом тигле.
- определение температуры вспышки в открытом тигле.
- определение цвета масел.

Анализ остатка перегонки нефти (битума, гудрона):

- определение температуры размягчения.
- определение пенетрации.
- определение растяжимости (дуктильности).

Достоверность, точность и воспроизводимость результатов анализов и технических испытаний в практических условиях производственного предприятия зависят от разнообразных факторов, в том числе и от прочных навыков у экспериментаторов. Однако во всех случаях необходимо выполнять следующие требования:

1) проба испытуемого продукта, поступившая на анализ, должна быть отобрана с соблюдением всех положений соответствующих правил и инструкций;

2) перед проведением анализа или испытания анализируемый продукт должен быть подготовлен в соответствии с требованиями методики (обезвоживание, фильтрование, нагрев, охлаждение, измельчение, перемешивание и т. д.); невыполнение этих простых операций может полностью обесценить результаты анализа;

3) метод анализа, выбранный для данного конкретного продукта и определения, должен быть рекомендован ГОСТ или техническими условиями;

4) при выполнении анализов или специальных испытаний необходимо строго и точно придерживаться всех, без исключения, указаний нормативных документов;

5) вычисление результатов анализа следует проводить с точностью, предусмотренной в нормативном документе и обеспеченной точностью соответствующих измерений.

б) все измерения, наблюдения и расчеты должны фиксироваться в рабочем журнале и протоколе анализа.

Представление результатов анализа

Результат анализа пробы вещества (объекта аналитического контроля) – информация о химическом составе пробы вещества или материала объекта аналитического контроля, полученная в ходе анализа вещества или материала.

1. Если результат анализа вещества или материала является количественным, то он может быть представлен как результат единичного определения или среднее арифметическое значение результатов параллельных определений.

2. Если результат анализа вещества или материала не является количественным, то он может быть выражен в виде заключения о наличии (отсутствии) аналита относительно некоего порогового значения или в виде словесного описания («следы», «положительная реакция», «отсутствие», «не обнаружено» и т.п.).

Протокол анализа вещества (объекта аналитического контроля) – документ, содержащий результаты анализа вещества или материала объекта аналитического

контроля и информацию, необходимую для правильного и однозначного понимания этих результатов.

Рекомендованное оборудование для проведения лабораторного анализа нефти

В любой лаборатории, которая исследует образцы нефти, необходима специальная лабораторная посуда из химически стойкого стекла. Для хранения и отбора проб используются колбы, пробирки, лабораторные стаканы, склянки. Также в ходе исследований широко используются бюретки, воронки. Мерные емкости обязательно должны пройти метрологическую проверку и иметь соответствующие сертификаты.

Для определения плотности нефти используют ареометры. Эти простые устройства отличаются компактными размерами и позволяют в течение ограниченного времени исследовать большое количество образцов. В условиях лаборатории могут использоваться специальные установки.

Фракционный состав нефти определяется с помощью анализаторов, которые могут работать как в ручном, так и в автоматическом режиме. Современные модели оснащены встроенным термостатом, поэтому дополнительного оборудования не требуется.

Для методов исследования нефти, требующих проведения титрования, используются как бюретки, так и автоматические титраторы. Они позволяют увеличить производительность лаборатории и обеспечивают точность исследований.

Для определения примесей, исследования осадка понадобится не только лабораторная посуда, но и баня для подогрева, вакуумный насос, лабораторные весы.

Вязкость нефти определяется с помощью вискозиметра. Широко используются устройства с встроенной функцией температурного контроля, позволяющие исследовать вязкость нефти при определенной температуре.

Определение содержания серы осуществляется с помощью рентгенофлуоресцентных анализаторов. Портативные приборы работают в автоматическом режиме, позволяют выполнять точную калибровку.

Также используются компактные, простые в использовании, точные анализаторы солей, измерители плотности и удельного веса, давления насыщенных паров.

В лаборатории, исследующей качество нефти, также используются хроматографы, центрифуги, сушильные шкафы, муфельные печи, весы и другое оборудование общего назначения.

Контроль и обеспечение сохранения качества нефтепродуктов – комплекс мероприятий, осуществляемых при подготовке и проведении операций по приему, хранению, транспортированию и отпуску нефтепродуктов с целью предотвращения реализации некондиционных нефтепродуктов. Испытания нефтепродуктов в зависимости от их назначения подразделяют на приемо-сдаточные, контрольные, в объеме требований нормативного документа и арбитражные.

Приемо-сдаточный анализ нефтепродукта проводят:

- при приеме продукта из транспортных средств (до слива);
- при отпуске (до отправления транспортных средств).

Контрольный анализ нефтепродуктов проводят:

- после слива из транспортных средств;
- после внутрискладских перекачек;
- при поступлении нефтепродуктов по магистральному нефтепродуктопроводу в резервуары организаций нефтепродуктообеспечения;
- при длительном хранении: бензина – не реже одного раза в 6 месяцев, остальных нефтепродуктов (кроме нефтепродуктов, поступивших в запаянной таре, и другой герметичной упаковке) – не реже одного раза в год;
- не позже 24 часов после налива нефтепродукта по пробам, отобраным из транспортных средств.

Анализ нефтепродукта в объеме требований нормативного документа проводят:

- при производстве нефтепродукта;

- при длительном хранении: бензина – не реже одного раза в год, остальных нефтепродуктов (кроме нефтепродуктов, поступивших в запаянной таре и другой герметичной упаковке) – не реже одного раза в 2 года;
- если номера транспортных средств не совпадают с номерами, указанными в документах отправителя;
- если транспортные средства не имеют пломб или они неисправны, или транспортные средства опломбированы не станцией отправителя;
- если нефтепродукт поступил в неисправной таре или с нарушенной заводской упаковкой;
- если нефтепродукт прибыл без паспорта качества поставщика или паспорт качества поставщика заполнен не по всем показателям нормативного документа;
- если по данным паспорта качества поставщика или по результатам приемо-сдаточного анализа установлено несоответствие качества нефтепродукта требованиям нормативного документа;
- если показатели качества в паспорте имеют срок давности не более 2 месяцев;
- после восстановления качества нефтепродукта.

Арбитражный анализ проводят по всем показателям качества нефтепродукта согласно требованиям нормативного документа или по показателям, вызвавшим разногласия.

Если в нормативном документе для определения показателя качества указано несколько методов испытания, то в качестве арбитражного используют метод, определенный как арбитражный.

Срок проведения анализа пробы нефтепродукта в объеме требований нормативного документа – не более 4 суток со дня доставки пробы в лабораторию, контрольного – не более 2 суток.

В целях установления единых требований по контролю качества нефтепродуктов в организациях и у индивидуальных предпринимателей, осуществляющих деятельность с нефтепродуктами Министерством энергетики Российской Федерации приказом № 231 от 19 июня 2003 г. утверждена «Инструкция по контролю и обеспечению сохранения качества нефтепродуктов в организациях нефтепродуктообеспечения». Настоящая Инструкция устанавливает единые требования к организации и проведению работ по контролю и обеспечению сохранения качества нефтепродуктов при приеме, хранении, транспортировании и их отпуске в организациях нефтепродуктообеспечения. Положения и требования Инструкции распространяются на жидкие нефтяные топлива, масла, смазки и технические жидкости, выпускаемые по стандартам или техническим условиям. Требования Инструкции обязательны для применения организациями нефтепродуктообеспечения независимо от организационно-правовых форм и форм собственности и индивидуальными предпринимателями, осуществляющими технологические операции с нефтепродуктами по их приему, хранению, транспортированию и отпуску.

Пробоотбор и пробоподготовка, основные понятия

Проба вещества (материала) – часть вещества объекта аналитического контроля, отобранная для анализа и исследования его структуры, определения свойств, отражающая его химический состав, структуру, свойства (ГОСТ Р 52361–2005 «Контроль объекта аналитический. Термины и определения»). Взятие пробы нефтепродуктов – обязательный процесс, сопутствующий всему долговому пути нефти: от момента его получения из недр Земли до потребления конечными пользователями. Это вполне закономерно. Образцы нефти, добытые из разных источников или даже с разных глубин одного, могут значительно отличаться друг от друга. Вариабельность многочисленных нефтепродуктов очень велика и зависит от того, где и как производились, в каких условиях, сколько хранились, насколько точно выполнялись требования стандартов на всех этапах.

Итак, с одной стороны, нефтепродукты характеризуются значительными

различиями, а с другой – есть необходимость их унифицированности, стандартизованности при использовании – ведь механизмам, потребляющим топливо, масла, смазки требуются вещества с достаточно жестко регламентируемым составом. Это заставляет постоянно совершенствовать отбор проб нефтепродуктов и их последующий анализ.

Для получения аналитической пробы осуществляют комплекс операций, предусмотренных методиками анализа.

Пробоотбор – начальная, наиболее трудоемкая, сложная и ответственная стадия. Это совокупность операций, обеспечивающих отбор пробы от контролируемого объекта, технической системы или ОС с целью подготовки для обработки в соответствии с методикой анализа. Его назначение состоит в отборе точечных (разовых, частичных, частных, единичных, первичных) проб из партии материала и их смешивании для получения объединенной (генеральной, начальной, общей, суммарной) представительной пробы с соответствующими параметрами. С пробоотбором могут быть связаны наиболее серьезные погрешности опробования.

Значение пробоотбора и пробоподготовки трудно переоценить. При неправильно проведенной операции пробоотбора результат анализа, как бы точно и аккуратно он ни был затем произведен, может быть отнесен только к анализируемому количеству пробы, но не ко всей массе исследуемого материала, и в результате анализа такой пробы создается неверное представление о химическом составе исследуемого материала. Несоответствие результатов анализа действительному составу объекта может повлечь неверные решения. Поэтому при выполнении аналитического исследования этап пробоотбора имеет особо важное значение.

Методы отбора проб нефтепродуктов зависят от цели анализа, которому будут подвергаться в последующем образцы. Способы отбора пробы и ее размер определяются физическими и химическими свойствами анализируемого объекта. При отборе пробы необходимо учитывать:

- агрегатное состояние анализируемого вещества;
- неоднородность анализируемого вещества и размер частиц, с которых начинается неоднородность;
- требуемую погрешность оценки содержания компонентов пробы.

Пробоподготовка – совокупность операций, обеспечивающих подготовку пробы к измерению ее параметров в соответствии с методикой анализа. Ее назначение заключается в обеспечении достоверности измерений. Процедура подготовки пробы вещества или материала обычно включает в себя две стадии – предварительную и окончательную.

В ходе предварительной пробоподготовки объединенную пробу перемешивают для повышения однородности и подвергают сокращению (делению), отбрасывая определенную часть материала.

Окончательная подготовка пробы к анализу определяется целями анализа и выбранным методом, и может включать различные комбинации различных стадий: высушивание, разложение (чаще с переводением пробы в раствор), устранение влияния мешающих компонентов, концентрирование, фильтрование, упаривание. Например, пробы бензинов перед проведением анализов, во избежание потерь легких фракций, должны охлаждаться в водяной бане при температуре 0–20 °С с одновременным перемешиванием. В случае нефти это может быть деэмульсация, дегидратация.

Вода и механические примеси могут оказать существенное влияние на определение физико-химических показателей сырой нефти, такие как плотность, вязкость, молекулярная масса низкотемпературные свойства и др. Поэтому, во избежание искажения результатов перед проведением анализов следует удалить воду и механические примеси, предварительно определив их содержание в нефти или нефтепродуктах стандартными методами.

- а) Удаление механических примесей. Механические примеси содержатся в сырой

нефти в виде песка, глинистых минералов и различных солей, которые находятся во взвешенном состоянии. Перед началом проведения аналитических работ следует очистить нефть и нефтепродукты от механических примесей обычными методами фильтрации.

б) Удаление воды. С целью удаления воды из сырой нефти прибегают к специальным методам обезвоживания: отстаиванию, центрифугированию, применению специальных осушителей (прокаленный сульфат магния, сульфат натрия, деэмульгаторы).

Весь комплекс операций на этапах пробоотбора и пробоподготовки называется опробованием. Незначительная неточность, допущенная при отборе и подготовке пробы, может существенно исказить представления о химическом составе материала.

Методы, правила, оборудование пробоотбора и пробоподготовки

Отбор пробы жидкости. Существуют различные способы отбора гомогенных и гетерогенных жидкостей. Гомогенные жидкости отличаются высокой степенью однородности, поэтому способы отбора просты. Пробы гомогенной жидкости отбирают с помощью пипеток (стеклянной или автоматической), бюреток и мерных колб. Отбор пробы из общей емкости проводят после тщательного перемешивания.

Если жидкость неоднородна (имеется осадок или муть), пробы отбирают на разных уровнях жидкости. Если проба берется из трубопроводов, то загнутые концы пробоотборочных трубок должны быть направлены навстречу потоку жидкости. Если состав жидкости вдоль потока не меняется, то отбор ведут в трех точках – верхняя, средняя и нижняя части горизонтальной трубы (метод продольных струй). Отбор проб на глубине осуществляют специальными пробоотборниками – батометрами, которые представляют собой цилиндр емкостью 1–3 л, сверху и снизу закрывающийся герметичными крышками. Эти цилиндры опускают на тросе на нужную глубину и автоматически закрывают обе их крышки. Чтобы отобрать пробу, поступают по-разному: в одних случаях жидкость гомогенизируют, в других, наоборот, добиваются ее расслоения. Гомогенизацию проводят, изменяя температуру жидкости, перемешивая ее или подвергая вибрации. Если гомогенизировать жидкость нельзя, то ее расслаивают и отбирают пробу каждой фазы. Так, например, отбирают на анализ различные фракции продуктов нефтепереработки.

Для каждого конкретного материала разработаны правила и приемы пробоотбора. Эти правила, включающие способ отбора, вид пробоотборника, глубину его погружения, число точек отбора, размер проб и другие детали, устанавливают ГОСТ, ТУ и специальные инструкции для данного объекта. Отбор проб необходимо производить в точном соответствии с нормативными документами (НД).

Для того чтобы упорядочить процесс контроля за качеством нефти и нефтепродуктов разработан ряд нормативных документов. Одним из таких документов является «Инструкция по контролю и обеспечению сохранения качества нефтепродуктов в организациях нефтепродуктообеспечения», утвержденная приказом Министерства энергетики Российской Федерации 19 июня 2003 г. Данная инструкция обеспечивает единство требований к проведению работ по контролю, а также к обеспечению сохранения качества нефтепродуктов как при приеме, хранении и транспортировании, так и при отпуске в организациях нефтепродуктообеспечения. Требования данного документа касаются отбора проб нефти и нефтепродуктов любого вида: жидких нефтяных топлив, масел, смазок и технических жидкостей, выпускаемых по стандартам или же техническим условиям. Инструкция регламентирует все виды анализа нефтепродуктов и особенности пробоподготовки к ним.

Второй нормативный документ – ГОСТ 2517–2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб». Стандарт устанавливает методы отбора проб нефти и нефтепродуктов из резервуаров, подземных хранилищ, нефтеналивных судов, железнодорожных и автомобильных цистерн, трубопроводов, бочек и других средств хранения и транспортирования. Также определяет способы упаковки, маркировки, хранения проб, требования техники безопасности при пробоотборе.

Третий нормативный документ – ГОСТ 31873–2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб». Он устанавливает методы ручного отбора представительных проб нефти и нефтепродуктов в жидком, полужидком или твердом состоянии, давление паров которых при отборе менее 101 кПа (сырая нефть, промышленные ароматические углеводороды, парафины, битумы, нефтяной кокс, смазки, асфальты).

Пробы отбирают при приеме, хранении, отпуске нефтепродуктов, а также в других случаях, когда необходимо установить их качество в полном объеме требований нормативного документа или по отдельным показателям качества.

Пробоотборники для нефтепродуктов.

Важные приборы, от которых много зависит, которые могут предотвратить ошибки и просчеты, способны сделать процесс контроля нефтепродуктов безопасным и быстрым.

Для отбора проб используют стационарные и переносные пробоотборники (автоматические и ручные), позволяющие проводить герметичный отбор проб и обеспечивающие сохранность качества пробы. Основное внимание обращают на правильную подготовку посуды, пробоотборников и инвентаря для отбора проб.

Требования к пробоотборным устройствам – они не должны являться причиной загрязнения пробы, абсорбировать или адсорбировать определяемые компоненты, вступать в реакцию с определяемыми компонентами, содержащимися в пробе.

Пробоотборники изготавливают из латуни, бронзы, меди, алюминия, сверхпрочного стекла, стали с никелевым покрытием.

Переносные пробоотборники для отбора проб нефти и жидких нефтепродуктов с заданного уровня должны иметь крышки или пробки, обеспечивающие их герметичность и легко открывающиеся на заданном уровне. Пробоотборник содержит следующие узлы: устройство пробозабора, запорное устройство, пробоприемник. В зависимости от типа привода запорного устройства различают автоматические и ручные пробоотборники. При автоматическом отборе запорное устройство пробоотборника приводится в действие при помощи электрического, электромагнитного или же пневматического приводов.

Масса переносного пробоотборника должна быть достаточной, чтобы обеспечить его погружение в нефть или нефтепродукт. Конструкция пробозаборного устройства обязательно должна быть прочной, чтобы выдерживать изгибающие моменты, возникающие под воздействием потока жидкого топлива даже при его максимальной скорости в трубопроводе, а также противостоять вибрации и при этом создавать минимальное возмущение потока. Пробоотборник опускается на нужную глубину, открывается и закрывается без промедления – точечная проба, произведенная с их помощью, поможет сделать анализ именно того места, которое запланировано.

Перед отбором пробы из резервуара нефтепродукт должен отстояться в течение не менее 2 часов, затем из резервуара должна удалиться подтоварная вода. Пробоотборник осматривают перед каждым отбором пробы. На нем не должно быть трещин. Пробки, крышки, прокладки не должны иметь дефектов, нарушающих герметичность пробоотборника. Пробы мазеобразных и порошкообразных нефтепродуктов отбираются с помощью специальных щупов или трубок, имеющих продольный вырез по всей длине. Для отбора проб твердых нефтепродуктов применяют нож (для плавких нефтепродуктов) или лопату (для неплавких нефтепродуктов). Все виды переносных пробоотборных устройств должны быть чистыми и сухими. Конструкции и требования к пробоотборникам нормируются ГОСТ 2517–2012 «Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб».

Примеры пробоотборных устройств:

Пробоотборная трубка для отбора проб жидких нефтепродуктов «ПН–6» предназначена для отбора проб жидких нефтепродуктов из бочек, бидонов и канистр с узкой горловиной.

Принцип работы:

- Для забора пробы трубку, придерживая за кольца, опускают на заданную глубину в емкость. При этом до дна емкости должно составлять около 3–5 мм.
- Держа отверстие закрытым, извлекают трубку из емкости.
- В предварительно подготовленную посуду для анализируемой пробы помешивают трубку, открывают верхнее отверстие и выливают пробу.

Пробоотборный щуп «ПН–7» предназначен для отбора пластичных смазок, церезинов, воска, битумов и мажеобразных продуктов из бочек, бидонов и канистр.

Принцип работы:

- Погрузить щуп в емкость на заданную глубину вплоть до окончания выреза.
- Извлечь щуп из емкости после его заполнения нефтепродуктом.

Пробоотборник «ПН–8» с опрокидывающейся крышкой переносной предназначен для отбора проб (в том числе придонных) нефти и нефтепродуктов (бензин, дизельное топливо, нефть, керосин, масла) с давлением насыщенных паров не более 100 кПа из вертикальных и горизонтальных резервуаров, подземных хранилищ, нефтеналивных судов железнодорожных и автомобильных цистерн и резервуаров траншейного типа.

Принцип работы:

Для забора пробы пробоотборник опускают в ёмкость с продуктом на заданную глубину, после наполнения пробоотборника перекрывают верхнее отверстие с помощью подъёмного троса, затем извлекают пробоотборник из ёмкости.

Пробоотборник нефтепродуктов каркасный «ПН-4» предназначен для взятия проб нефтепродуктов из резервуаров, емкостей, ж/д и автоцистерн, отстойников, водоемов.

Виды отбираемых проб: нефть, бензин, дизельное топливо, керосин, масла и спирты растительного происхождения, виноматериалы, жидкие пищевые продукты, сточные и природные воды.

Конструкции пробоотборников, порядок их подготовки к работе, методы отбора проб, их упаковка, маркировка и хранение должны соответствовать установленным требованиям.

Если конструкция резервуара не позволяет использовать стандартный пробоотборник (отсутствие специального люка для отбора проб и стационарного пробоотборника), то отбор проб производят с уровня расположения заборного устройства.

Пробы упаковывают в чистую сухую посуду и герметично закупоривают пробками, не растворяющимися в нефтепродукте. Горловину закупоренной посуды оборачивают полиэтиленовой пленкой, обвязывают бечевкой, концы которой продевают в отверстие этикетки. Концы бечевки пломбируют или опечатывают. Запрещается принимать на анализ пробы, отобранные или оформленные с нарушением установленных государственных стандартов.

Проба должна обладать следующими характеристиками:

- быть представительной, т.е. характеризовать действительный состав анализируемой среды;
- иметь параметры, соответствующие требованиям, указанным в стандартах или технической документации;
- должна быть обработана согласно методике анализа с целью выделения или усиления физико-химических параметров, измерение которых обуславливает определение требуемого параметра состава и свойств среды.

Виды проб

В зависимости от способа получения различают следующие виды проб: разовая, точечная (единичная, частная), мгновенная, суточная и т.п.

В зависимости от стадии первичной обработки существуют пробы: исходная, промежуточная, объединенная, средняя, сокращенная, лабораторная, аналитическая и др.

По назначению различают следующие виды проб: контрольную, рабочую, резервную, арбитражную и др.

В зависимости от способа отбора и назначения пробы нефтепродуктов подразделяют на точечные, ходовые, объединенные, контрольные (арбитражные) и донные.

Для проведения анализа берут **представительную пробу**, т.е. пробу, которая по химическому составу, свойствам или структуре принимается идентичной объекту аналитического контроля, от которого она отобрана.

Точечная проба – проба, отобранная за один прием. Она характеризует качество нефтепродукта в одном тарном месте (бочке, бидоне, канистре и др.) или на определенном заданном уровне в резервуаре (транспортном средстве) или в определенный момент времени при отборе из трубопровода.

Ходовая проба – проба, отобранная в процессе движения нефти или нефтепродукта по трубопроводу.

Объединенная (генеральная) проба – проба нефтепродукта, составленная из нескольких точечных проб, отобранных в соответствующем порядке и объединенных в указанном соотношении.

Точечные пробы из вертикального резервуара цилиндрической или прямоугольной формы отбираются как с помощью стационарных, так и при помощи переносных устройств сбора. Отбор производится с трех уровней: верхнего, среднего, нижнего. Верхним уровнем считается расстояние на 250 миллиметров ниже, чем поверхность нефтепродукта. За средний уровень принимают середину высоты столба продукта. Нижним считается: для нефти – уровень нижнего среза патрубка приема/раздачи; для нефтепродуктов – 250 миллиметров от дна резервуара.

Объединенная проба составляется путем смешения трех вышеуказанных точечных в пропорциях 1:3:1.

Заказчик вправе потребовать произвести отбор через каждые метр столба анализируемого продукта. Точкой отсчета первого метра является поверхность нефти или нефтепродукта. В этом случае объединенная проба получается путем смешивания всех точечных в равных пропорциях.

Если высота столба нефтепродукта в резервуаре меньше двух метров, точечные пробы берутся с двух уровней – нижнего и верхнего, а объединенная – получается путем их смешивания в равных количествах. Если высота столба – меньше метра, то с нижнего уровня берется одна точечная проба, которая выступает в качестве объединенной.

Если пробы берутся с нескольких уровней, то последовательность отборов должна идти снизу – вверх.

Объем объединенной пробы нефтепродукта при его приеме и отгрузке потребителю должен обеспечивать возможность проведения контрольного анализа, оформления пробы на случай арбитражного анализа.

Донная проба – это точечная проба нефтепродукта (т.е. отобранная за один прием), взятая со дна резервуара (емкости транспортного средства) переносным металлическим пробоотборником, который опускается до дна резервуара (емкости). Донная проба в объединенную пробу не включается, а анализируется отдельно.

Контрольная проба – часть точечной или объединенной пробы нефтепродукта, которая используется для выполнения анализа.

Арбитражная проба – контрольная проба, используемая для проведения арбитражного анализа. Она оформляется, хранится в установленном порядке и используется в случае разногласий сторон в оценке качества нефтепродукта и является частью точечной или объединенной пробы.

При приеме нефтепродуктов, объединенную пробу для проведения приемо-сдаточного анализа отбирают и разделяют на три части. Две части оформляют как арбитражные пробы, а третью как контрольную проверяют с использованием экспресс-методов. Если на предприятии отсутствует комплект экспресс-методов, то в пробе проверяют наличие воды и механических примесей (визуально). При положительных результатах анализа и отсутствии других замечаний разрешают слив нефтепродукта.

После двух часов отстоя продукта из резервуара, в который слит нефтепродукт отбирают пробу и направляют на анализ (в объеме контрольного) в прикрепленную лабораторию.

Если по результатам контрольного анализа будет установлено несоответствие качества нефтепродукта требованиям нормативного документа, то вторая часть пробы направляется на анализ (в объеме требований нормативных документов) в аккредитованную лабораторию. Третью часть пробы используют как арбитражную в случае предъявления претензии поставщику нефтепродукта.

Перед сливом нефтепродукта из автоцистерны в резервуар АЗС в ней проверяют наличие подтоварной воды и механических примесей, отбирают контрольную пробу в соответствии с установленными требованиями, которая используется в качестве арбитражной, и определяют:

- для автобензинов – плотность, температуру и визуально цвет, прозрачность, содержание воды и механических примесей;
- для дизельного топлива – плотность, температуру, содержание воды и механических примесей (визуально).

Контрольную пробу, на случай необходимости проведения арбитражного анализа, сохраняют в течение суток после полной реализации принятого нефтепродукта в резервуаре.

Лабораторная проба – конечная промежуточная проба, полученная при сокращении генеральной пробы и поступившая в лабораторию для анализа (25–1000 г). В лаборатории ее делят на три части: проба для предварительных испытаний; проба для арбитражных анализов; анализируемая проба.

Анализируемая (аналитическая) проба – это отобранная для анализа часть лабораторной пробы (1–25 г). Из нее берутся отдельные навески (10–1000 мг) (для твердых веществ) или аликвоты (для жидкостей и газов).

Аналитическая навеска – часть пробы вещества или материала установленной массы, целиком используемая при выполнении единичного определения. В отдельных случаях в качестве аналитической навески используют всю пробу вещества или материала.

Аликвота – определенный объем жидкого, газообразного или сыпучего гомогенного вещества, представляющий собой часть целого.

Важнейшие химические методы анализа, их достоинства и недостатки

К классическим методам химического анализа относятся гравиметрический и титриметрический анализ.

Гравиметрический анализ (гравиметрия, весовой анализ) – метод количественного химического анализа, основанный на точном измерении массы вещества. В гравиметрическом анализе используют прямое измерение массы вещества при помощи взвешивания. Определяемую составную часть выделяют либо в чистом виде, либо в виде соединения. Основным измерительным прибором являются аналитические весы. Гравиметрический анализ основан на законе сохранения массы вещества, законе постоянства состава и законе эквивалентов. Все гравиметрические определения можно разделить на три группы: методы выделения, методы осаждения и методы отгонки. В методе выделения определяемый компонент количественно выделяют в свободном состоянии из анализируемой смеси и взвешивают на аналитических весах. В методах осаждения определяемый компонент количественно осаждают химическими способами в виде малорастворимого химического соединения строго определенного состава, который взвешивают на аналитических весах. В методах отгонки определяемый компонент количественно отгоняют в виде летучего соединения. Методы отгонки бывают прямые и косвенные. В прямых методах определяемый летучий компонент поглощают специфическим поглотителем и по увеличению массы последнего рассчитывают массу определяемого компонента. В косвенных методах определяют массу остатка вещества после полного удаления определяемого вещества. Гравиметрический метод обеспечивает

высокую точность, не требует сложной аппаратуры и доступен для любой химической лаборатории, но определение более трудоёмко и требует больших затрат времени.

Применяется для определения химического состава, качества сырья и готовой продукции, зольности топлива и масел, определении содержания механических примесей в нефтепродуктах.

Титрование – стандартный метод, применяемый для анализа нефти и нефтепродуктов. Титриметрический анализ является методом количественного анализа, основанный на точном измерении объемов реагирующих веществ. **Титрование** – это процесс приливания раствора с известной концентрацией к раствору с неизвестной концентрацией для установления точно эквивалентного количества. Для проведения титриметрических определений используют растворы с точно известной концентрацией, которые называют стандартными или титрованными. Приготовить стандартный раствор можно тремя способами:

- по точной навеске, если вещество устойчиво, хорошо растворимо, является химически чистым и его состав строго соответствует определенной формуле;
- по приближенной навеске с последующей стандартизацией раствора по первичному стандарту;
- из фиксаля.

В зависимости от типа используемых химических реакций различают следующие методы титриметрического анализа:

- методы кислотно-основного титрования, основанные на реакции нейтрализации;
- методы окисления-восстановления, основанные на взаимодействии между окислителем и восстановителем;
- методы комплексообразования, основанные на образовании малодиссоциирующих комплексных ионов или молекул;
- методы осаждения, основанные на образовании малорастворимых соединений;

Важнейшим моментом в титриметрическом анализе является установление точки эквивалентности. В этой точке концентрации реагирующих веществ эквивалентны. Для установления точки эквивалентности используют разные способы индикации: самоиндикация, специальные индикаторы, физико-химические способы. В кислотно-основном титровании используют индикаторы – химические соединения, изменяющие окраску в зависимости от среды раствора (от величины pH). Наиболее известными среди них являются лакмус, фенолфталеин, метиловый оранжевый. Выбор индикатора для данного определения осуществляется на основании кривых титрования.

Использование титрования необходимо при определении широкого спектра параметров: кислотное и щелочное числа, бромное число, йодное число, определение водорастворимых кислот и щелочей, сероводорода и меркаптанов и т.д.

Важнейшие физико-химические методы анализа, их достоинства и недостатки

Важнейшими физико-химическими методами анализа являются: 1) оптические и другие спектральные методы, 2) хроматографические методы, 3) электрохимические методы, 4) термические методы, 5) специальные методы. Наиболее обширной является группа оптических и других методов спектрального анализа, включающая методы эмиссионной спектроскопии, абсорбционной спектроскопии, люминесценции, рефрактометрии и др.

Спектральные методы используют связь между анализируемым веществом и его спектральными свойствами, т.е. способностью поглощать, излучать и рассеивать электромагнитное излучение. Используя различное оборудование и диапазоны спектра исследуются свойства нефтепродуктов методами УФ-, ИК-, видимой, ЯМР и т.д. спектроскопии. Например, для определения содержания серы в нефтепродуктах используется метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии. А методом рефрактометрии определяют показатель преломления нефтепродуктов.

Хроматография – это метод разделения сложных смесей, основанный на

распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижна, а другая – поток, движущийся через неподвижную фазу. Хроматография основана на многократном повторении актов сорбции и десорбции веществ при их перемещении в потоке подвижной фазы вдоль неподвижного сорбента. Для хроматографического разделения смесей веществ может быть использован любой механизм сорбции. В группу хроматографических методов анализа входят методы газовой и газожидкостной хроматографии, жидкостной распределительной хроматографии и др.

Электрохимические методы анализа основаны на существовании зависимости между составом анализируемого вещества и его электрохимическими свойствами. Электрохимические методы анализа, основанные на измерении электрической проводимости, потенциалов и других свойств, включают методы кондуктометрии, потенциометрии, полярографии, кулонометрии и др.

Методы **термического анализа** основаны на зависимости изменения свойств нефти и нефтепродуктов от температуры и помогают решать задачи, связанные с обработкой нефти и нефтепродуктов и контролем качества в нефтехимической отрасли. Эти методы можно использовать для исследования свойств материалов в зависимости от температуры в широком диапазоне, начиная с $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в соответствии с требованиями международных стандартов. Эти методы анализа применяют для установления температур плавления и кристаллизации, точки каплепадения и размягчения, температуры вспышки, для исследования стабильности материалов (например, масел), летучести, изучения фракционного состава и др.

Специальные методы анализа применяют для изучения различных эксплуатационных свойств нефти и нефтепродуктов. К ним относят методы определения октанового и цетанового чисел моторных топлив, давления насыщенного пара, анилиновой точки, коррозионной активности и др.

Достоинства и недостатки физико-химических методов исследований. Физико-химические методы позволяют определять малое содержание компонентов в анализируемых объектах. Они снизили предел обнаружения до 10^{-5} – 10^{-10} % (в зависимости от метода анализа). Химические методы анализа (титриметрический и гравиметрический) не позволяют обнаружить такое количество определяемого компонента. Их предел обнаружения – 10^{-3} %. Физико-химические методы позволяют проводить анализ достаточно быстро. Экспрессность этих методов дает возможность корректировать технологический процесс. Инструментальные методы анализа позволяют автоматизировать сам процесс анализа, а некоторые приборы – проводить анализ на расстоянии. Анализ можно проводить с помощью физико-химических методов без разрушения анализируемого образца и в какой-то определенной точке. Достоинством физико-химических методов анализа является использование ПО как для расчета результатов анализа, так и для решения других аналитических вопросов. Недостатки физико-химических методов анализа заключаются в том, что погрешность анализов составляет 2–5 %, что выше погрешности классических химических методов. Для применения физико-химических методов требуются дорогостоящие приборы, эталоны и стандартные растворы.

Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа

Основные приемы, используемые в физико-химических методах анализа – это метод прямых измерений и метод титрования (косвенный метод). В прямых методах используется зависимость физико-химического свойства вещества, называемого аналитическим сигналом, от природы анализируемого вещества и его концентрации. Наибольшее распространение получили следующие методы прямого количественного определения с помощью физико-химических измерений: 1) метод градуировочного графика; 2) метод молярного свойства; 3) метод добавок. Данные методы основаны на использовании стандартных образцов или стандартных растворов.

Метод градуировочного графика основан на измерении интенсивности

аналитического сигнала I нескольких стандартных образцов (эталонов) или нескольких стандартных растворов различной концентрации. По полученным данным строят градуировочный график в координатах $I = f(C)$, где C – концентрация определяемого вещества в стандартном образце или стандартном растворе. Затем, измеряя интенсивность сигнала анализируемой пробы, по градуировочному графику находят концентрацию анализируемого компонента.

Метод молярного свойства основан на измерении аналитического сигнала нескольких стандартных образцов (эталонов) или растворов и расчете молярного свойства: $A = I / C$, где A – интенсивность аналитического сигнала, пропорциональная 1 моль вещества. Затем, в тех же условиях измеряют интенсивность сигнала анализируемой пробы и по соотношению $C = I / A$ рассчитывают концентрацию анализируемого вещества.

Метод добавок используется в тех случаях, когда анализируемая проба содержит много иных компонентов, кроме определяемого. В этом методе сначала измеряют интенсивность аналитического сигнала пробы, затем в пробу вводят известный объем стандартного раствора до концентрации $C_{ст}$ и снова измеряют интенсивность сигнала:

$$C_x = C_{ст} \frac{I_x}{I_{x+ст} - I_x}$$

где C_x – концентрация определяемого компонента

I_x – интенсивность аналитического сигнала пробы

$I_{x+ст}$ – интенсивность аналитического сигнала после добавки стандартного раствора.

Во всех трех методах связь интенсивности аналитического сигнала I с концентрацией вещества должна выражаться линейным соотношением $I = A \cdot C$, где A – константа; C – концентрация. Строгое соблюдение приведенного выше соотношения должно выдерживаться по крайней мере в области анализируемых концентраций.

Методы титрования. В этих методах анализируемый раствор титруется раствором известной концентрации (титрантом) с использованием физического прибора, например, потенциометра или кондуктометра. В ходе титрования изменяется интенсивность аналитического сигнала I и строится кривая титрования в координатах $I - V$, где V – объем добавленного титранта, мл. Точка эквивалентности находится по изломам на кривой титрования, которая может быть построена и в дифференциальной форме. Дальнейшие расчеты аналогичны тем, которые проводятся в классическом титриметрическом анализе.

Анализ нефти

1. Элементный и групповой химический состав нефти.
2. Фракционный состав нефти.
3. Экспериментальное определение фракционного состава.
4. Анализ состава алканов, ароматических углеводородов и других компонентов нефти.
5. Экспериментальные методы определения воды и хлористых солей в нефти.

Элементный и групповой химический состав нефти

Сырая нефть – жидкая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битумов и кокса. Физические свойства нефти – жидкость от светло-коричневого до черного цвета; плотность 750–1050 (обычно 820–900) кг/м³; нефть содержит большое число разных органических веществ и поэтому характеризуется не температурой кипения, а интервалом кипения (в пределах 28–360 °С в зависимости от плотности) и фракционным составом; температура застывания от минус 60 до + 30 °С (зависит от содержания парафина – чем его больше, тем температура застывания выше и легких фракций – чем их больше, тем эта температура ниже); температура вспышки в закрытом тигле от минус 40 до + 30 °С (зависит от фракционного состава). Вязкость нефти при 20 °С изменяется в широких пределах, определяется

фракционным составом и содержанием смолисто-асфальтовых веществ (чем их больше, тем вязкость выше). Нефть растворяется в органических растворителях, в обычных условиях не растворяется в воде, но может образовывать с ней стойкие эмульсии.

Нефть представляет собой смесь около 1000 индивидуальных веществ, из которых большая часть – жидкие углеводороды (более 500 или 80–90 % по массе) и гетероатомные органические соединения (4–5 %), преимущественно сернистые (около 250), азотистые (более 30) и кислородные (около 85), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые); остальные компоненты – растворенные углеводородные газы (C1–C4, от десятых долей до 4 %), вода (от следов до 10 %), минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1–4000 мг/л и более), поверхностно-активные вещества (сернистые, смолисто-асфальтовые вещества, нефтяные кислоты и др.), растворы солей органических кислот и др., механические примеси (частицы глины, песка, известняка).

1. Элементный состав

Несмотря на то, что нефть залегает в различных геологических условиях, элементный состав её колеблется в узких пределах. Он характеризуется обязательным наличием пяти химических элементов – углерода, водорода, серы, кислорода и азота при резком количественном преобладании первых двух. Содержание углерода в нефтях колеблется в пределах 83–87 %, водорода – 11–14 %. Из других элементов в нефтях чаще всего встречается сера. Её содержание в отдельных нефтях достигает 6–8 %. Содержание кислорода иногда достигает 1–2 %. Содержание азота не превышает 1 %. В составе нефти в очень малых количествах присутствуют и другие элементы, главным образом металлы: алюминий, железо, кальций, магний, ванадий, никель, хром, кобальт, германий, титан, натрий, калий и др. Обнаружены также фосфор и кремний. Содержание этих элементов не превышает нескольких долей процента, определяется геологическими условиями залегания нефти. Считается, что часть микроэлементов находится в нефти с момента её образования в осадочных породах, а другая часть накапливается в последующий период существования нефтей.

Групповой химический состав нефтей

Из элементного состава следует, что нефть в основном состоит из углеводородов. Наиболее широко в нефти представлены углеводороды трёх классов: парафины (алканы) (30–35 %, реже 45–50 %), циклоалканы (нафтены) (25–75 %) и ароматические (арены) (10–20 %, реже 35 %). В зависимости от преобладания в нефти одного из трех представителей углеводородов (более 50 %) нефти именуются метановые, нафтеновые или ароматические. В случае, когда к доминирующему присоединяется другой углеводород в количестве не менее 25 %, то им дают комбинированное название, например, метанонафтеновые. В нефти присутствуют также углеводороды смешанного, или гибридного, строения. Сравнительно жёсткие условия, в которых в природе находится нефть (температура до 200 °С и более), обуславливает незначительное содержание лишь в некоторых нефтях таких химически активных углеводородов, как алкены и алкины. Соединения с циклическими и полициклическими структурами преобладают в нефтях, приуроченным к относительно молодым отложениям (третичным), а алифатические структуры более характерны для старых нефтей.

Из неуглеводородных компонентов нефтей известны кислородные, сернистые, азотистые соединения, также смолы и асфальтены, содержащие кислород, и серу, и азот, но с не вполне ясной химической природой. Имеются и некоторые другие элементно-органические соединения, но характер их тоже пока не совсем ясен. Нефть содержит также и минеральные вещества.

Основными составными частями нефтей, природных битумов и битумоидов органического вещества (ОВ) являются углеводороды (УВ) и смолистые компоненты.

Наиболее ценными компонентами нефтей являются углеводороды. Содержание углеводородов в нефти может достигать до 90–95 % мас. Концентрат нефтяных

углеводородов («масла») представляет собой вязкую жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета с плотностью меньше единицы, средняя молекулярная масса находится в пределах 200–400 а.е.м. Масла являются смесью углеводородов различного строения: алканов, изоалканов, нафтенов (цикланы), ароматических соединений с различным количеством сконденсированных колец, а также так называемых «гибридных» углеводородов. При добыче и транспортировке нефти большое значение имеет содержание парафиновых углеводородов (n-C₁₅+). Как правило, масла подвергаются дальнейшему разделению на группы близких по строению компонентов (напр. n-алканы, моноарены и др.) и/или анализу методами хроматографии и хромато-массспектрометрии.

Алканы занимают исключительно важное место среди углеводородов нефти. Общее содержание алканов в нефтях составляет 40–50 % (об.), а в некоторых нефтях оно достигает 50–70 %. Однако есть нефти, в которых содержание алканов составляет всего 10–15 %. Лёгкие фракции любых нефтей почти целиком состоят из алканов. С повышением средней молекулярной массы фракций нефти содержание в них алканов уменьшается. В средних фракциях, выкипающих в пределах 200–300 °С, их содержится обычно не более 55–61 %, а к 500 °С количество этих углеводородов снижается до 19–5 % и менее. Содержание **жидких** алканов в зависимости от месторождения нефти колеблется от 10 до 70 %. Наиболее богаты ими мангышлакские, сибирские, татарские, башкирские нефти. При фракционной разгонке эти углеводороды попадают в бензиновый (C₅–C₁₀) и керосиновый (C₁₁–C₁₆) дистилляты. В настоящее время в нефтях найдены все возможные изомеры пентана, гексана и гептана.

Обычно нефть содержит, главным образом, два-четыре десятка индивидуальных нормальных и изомерных алканов, остальные присутствуют в незначительных количествах. Наиболее характерно содержание алканов нормального и слаборазветвлённого строения. Причём из последних наиболее часто встречаются метилзамещённые.

В некоторых нефтях обнаружены изопреноидные углеводороды – разветвлённые алканы с правильным чередованием метильных заместителей в цепи через три метиленовые группы. Всего в нефтях обнаружено более 20 углеводородов этого типа состава (C₉–C₂₅). Изопреноидные углеводороды представляют особый интерес для геохимии нефти, поскольку обладают специфической структурой, характерной для биохимических компонентов. Особенности их строения и высокая концентрация в различных нефтях свидетельствуют в пользу их биогенной природы.

В нефтях метанового типа преобладают нормальные алканы (до 50 %). В нефтях нафтенового типа содержатся преимущественно изоалканы (до 75 % и более). Так как нефти метанового типа относятся к старым нефтям, преобладание в них алканов нормального строения объясняют протеканием реакций отщепления боковых цепей у углеводородов изостроения. Преимущественное содержание изоалканов в нафтеновых нефтях свидетельствует, что они относятся к молодым, не претерпевшим ещё значительных превращений.

Твёрдые алканы присутствуют во всех нефтях. Для всех твёрдых алканов укрепилось техническое название «*парафины*». Парафинов в нефтях содержится мало (0,1–5 %). Однако встречаются высокопарафинистые нефти с содержанием 7–27 % твёрдых парафинов. Наблюдаются зависимость – чем больше в нефти парафина, тем меньше в ее составе смол и асфальтенов; чем больше геологический возраст нефти, тем больше в ее составе парафина. Основная их масса содержится в мазуте, при перегонке которого углеводороды с числом углеродных атомов от 17 до 35 попадают в масляные дистилляты, а C₃₆–C₅₅ остаются в гудроне. Твёрдые углеводороды с числом углеродных атомов от 36 до 55 носят название *церезины*. В состав церезинов входят алканы нормального и изостроения, которые могут содержать в молекуле циклоалкановые и ароматические структуры. Церезины имеют температуру плавления 65–88 °С, температуру кипения выше 600 °С, молекулярную массу 500–750. По внешнему виду

похожи на воск. В нефти парафины находятся в растворённом и взвешенном состоянии. На холоде растворимость их в нефти и нефтяных фракциях невелика, но при нагревании около 40 °С парафины неограниченно растворяются в них.

Циклоалканы (цикланы, полиметиленовые соединения). В технической литературе (в том числе и в нефтяной) циклоалканы называют *нафтенами*. Последнее название им дал В.В. Марковников, впервые открывший эти углеводороды в 1833 году в бакинских нефтях. Циклоалканы по числу циклов в молекуле подразделяются на моноцикланы (общая формула C_nH_{2n}), бицикланы (C_nH_{2n-2}) и полицикланы (C_nH_{2n-4} , C_nH_{2n-6} и т.д.).

Нефти содержат от 25 до 75 % (масс.) циклоалканов. Содержание и распределение структур циклоалканов по фракциям определяется типом нефти. Моноциклические циклоалканы являются преобладающими компонентами нефти. Они представлены преимущественно метилзамещёнными циклопентанами и циклогексанами. Преобладают соединения, замещённые в положении 1,3 и 1,2,3. Циклогексановые гомологи более распространены, чем циклопентановые. В высших фракциях нефти содержатся полициклические алканы, молекулы которых представляют системы конденсированных 4, 5 и 6 циклов с короткими боковыми цепями (терпаны, стераны), происхождение которых связывается со стероидами, широко распространёнными в живой природе. Моноциклические циклоалканы с длинными боковыми цепями, а также циклоалканы сложной конденсированной структуры представляют собой при обычной температуре твёрдые вещества. Они являются компонентами парафинов и церезинов.

Арены. Общее содержание аренов в нефтях составляет 10–20 % масс., а в ароматических нефтях их содержание доходит до 35 %. Наиболее богаты аренами молодые нефти. Общим для всех нефтей является повышение содержания аренов с температурой выкипания нефтяных фракций. Содержание моноциклических производных ряда бензола в бензиновых фракциях колеблется от 5 до 25 % в зависимости от месторождения исходной нефти. В этих фракциях присутствуют все метилзамещённые изомеры бензола до C_{10} включительно. Толуол, м-ксилол и 1,2,4–триметилбензол представляют основные компоненты нефти. Среди дизамещённых гомологов бензола преобладают 1,3–, среди триалкилбензолов –1,3,5 и 1,2,4–изомеры.

В керосиновых и газойлевых фракциях содержится от 15 до 35 % аренов. Кроме гомологов бензола здесь обнаружены нафталин, бифенил, бифенилэтан и их метилпроизводные. Нафталин присутствует в очень небольших количествах, подтверждая общую закономерность, в соответствии с которой первые члены гомологических рядов всегда находятся в нефтях в меньших концентрациях по сравнению с вышестоящими гомологами. В более высококипящих фракциях присутствуют полициклические арены, такие как антрацен, фенантрен, пирен, флуорен, хризен, перилен и их алкильные (главным образом, метильные) производные. Ареновые циклы гибридных углеводородов имеют преимущественно короткие (метильные или этильные) заместители, циклоалкановые кольца – один или два довольно длинных алкильных заместителя. Особенно много гибридных углеводородов в масляных фракциях.

Среднее содержание аренов, характерное для нефтей различных типов (в % масс): бензольные – 67 %, нафталиновые – 18 %, фенантеновые – 8 %, хризеновые и бензофлуореновые – 3 %, пиреновые – 2 %, антраценовые 1 %, прочие арены – 1 %.

Непредельные углеводороды. Ранее считалось, что алкены либо не содержатся в нефтях, либо содержатся в незначительных количествах. В конце 80-х годов XX века было показано, что в ряде нефтей Восточной Сибири, Татарстана и других районов России содержание алкенов может доходить до 15–20 % от массы нефти. Из неё выделены углеводороды от C_6H_{12} до $C_{13}H_{26}$. В небольших количествах непредельные углеводороды присутствуют в продуктах простой перегонки нефти. Значительное количество непредельных углеводородов содержится в газах термической и каталитической переработки нефтяных фракций (до 25 %). Большое количество газообразных алкенов содержится и в жидких продуктах крекинга – бензинах. В них присутствуют алкены

нормального и изостроения, циклоалкены (циклопентен, циклогексен и их гомологи), арены с двойной связью в боковой цепи (стирол, инден и их гомологи).

Алкадиены содержатся в продуктах парофазного крекинга и пиролиза в количествах от 5 до 10 % (масс.). В основном это 1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, циклопентадиен.

Гетероатомные соединения нефти. Гетероатомными называют соединения, в которых кроме атомов углерода содержатся гетероатомы (O, S, N). Во всех нефтях присутствуют гетероатомные соединения: кислородные, сернистые, азотистые. В нефтях содержатся гетероатомные соединения как циклического, так и в значительно меньшей степени ациклического характера. Содержание и соотношение их зависит от возраста и происхождения нефти.

Количество гетероатомных соединений в низкомолекулярной части нефти невелико (до 10 %). Основная их масса концентрируется в высокомолекулярной части (до 40 %) нефти и особенно в смолисто-асфальтовом остатке (до 100 %). Смолисто-асфальтовых веществ больше в молодых нефтях, и поэтому они обычно содержат больше гетероатомных соединений. Присутствие определённых гетероатомных соединений и их содержание в нефтях имеет большое значение для решения вопроса об исходном материале нефти и процессов её преобразования в период созревания.

Содержание кислородных соединений в нефти достигает 10 %. Основная часть кислорода, содержащегося в нефтях, приходится на долю смолисто-асфальтовых веществ (около 90 %). Остальные кислородные соединения представлены органическими кислотами, фенолами, кетонами и эфирами.

Все карбоновые кислоты, входящие в нефть и её фракции, называют нефтяными кислотами. Нефтяные кислоты представляют в основном смесь нафтеновых и алифатических кислот.

Основную массу нефтяных кислот составляют производные моноциклоалканов с общей формулой $C_nH_{2n-1}COOH$ ($n = 5, 6, 9$), которые получили название нафтеновых кислот. Содержание их в нефтях колеблется от следов до 3 % (наибольшее количество приходится на средние фракции). Большинство нафтеновых кислот являются производными циклопентана и циклогексана с преобладанием первого. Карбоксильная группа, как правило, удалена от цикла на 1–5 атомов углеводорода. Цикл может иметь метильные заместители. В некоторых нефтях обнаружены би- и трициклические нафтеновые кислоты с числом атомов углерода $C_{13}-C_{18}$. Содержание жирных карбоновых кислот ряда $C_nH_{2n+1}COOH$ в нефтях не превышает сотых долей процента. Обнаружены кислоты с числом атомов углерода от C_1 до C_{25} . Среди них преобладают кислоты изостроения и с чётным числом атомов углерода. В отдельных случаях в нефтях обнаружены органические кислоты с ароматическим кольцом в молекуле. В тяжёлых фракциях нефтей содержатся кислоты, являющиеся производными гибридных углеводородов.

Содержание фенолов в некоторых нефтях может достигать 0,1–0,2 %. Значительные концентрации их встречаются в конденсатах из залежей с высоким давлением, а также в пластовых водах. Кетоны, простые и сложные эфиры присутствуют в нефтях в ничтожных количествах. Основная масса эфиров сосредоточена во фракциях, перегоняющихся выше 370 °С.

Сернистые соединения. В нефтях содержатся как неорганические, так и органические соединения серы: элементарная сера, сероводород, тиолы, сульфиды, ди- и полисульфиды, тиофены. Из них основную долю составляют сульфиды и тиофены. Существуют и смешанные серо- и кислородсодержащие соединения – сульфоны, сульфоксиды. В настоящее время в нефтях обнаружено более 250 серосодержащих соединений. В зависимости от природы нефти содержание серы может изменяться от десятых долей до нескольких процентов.

Элементарная сера содержится в нефтях в растворённом состоянии. Количество её может колебаться от 0,0001 до 0,1 % (масс.) и, как правило, пропорционально содержанию

серы в нефти. **Сероводород** в пластовых условиях может содержаться как в газах, так и в растворённом состоянии в нефтях. Количество растворённого в нефтях сероводорода может достигать до 0,02 % (масс.). **Тиолы (меркаптаны)** – сернистые аналоги спиртов и фенолов $R-SH$. Из разных нефтей выделено более 50 меркаптанов с числом углеродных атомов от 1 до 8. Сюда относятся алкил-, циклоалкил- и арилмеркаптаны. Меркаптаны встречаются, главным образом, в бензиновых и керосиновых фракциях. Содержание меркаптанов в различных нефтях колеблется от 0 до 75 % от всех содержащихся в них сернистых соединений. **Сульфиды** – сернистые аналоги простых эфиров. Общая формула сульфидов $R-S-R^1$. В нефтях найдено более 40 сульфидов, главным образом алкилсульфиды, в незначительных количествах обнаружены циклоалкил-, арилсульфиды, дифенилсульфиды, алкилпроизводные тиопирана. Алкил-, циклоалкил- и арилсульфиды составляют 50–70 % от суммы сернистых соединений лёгких и средних фракций нефтей. В керосиновых и масляных фракциях содержатся полициклические сульфиды. Большую группу соединений, содержащихся в нефтях, средней и высококипящих фракциях нефтей и особенно в продуктах их термической переработки составляют **тиофен** и его производные. В нефтях содержатся алкилзамещённые тиофена. В высококипящих фракциях значительно более распространены арилпроизводные тиофена и гибридные соединения. **Дисульфиды**, $R-S-S-R^1$, находятся в нефтях в небольших количествах. Предполагают, что в пластовых нефтях дисульфиды отсутствуют, они образуются из меркаптанов в результате окисления их кислородом воздуха после добычи нефти.

Распределение сернистых соединений по фракциям нефти различно. С повышением температуры кипения фракций содержание сернистых соединений увеличивается. Большая часть (70–90 % масс.) их сосредоточена в тяжёлых нефтяных остатках (мазуте и гудроне) и особенно в асфальто-смолистой части. Распределение сернистых соединений по нефтяным фракциям зависит от типа нефти.

Азотистые соединения. Содержание азота в составе нефтей не превышает 0,3 %, а содержание азотистых соединений максимально достигает 10 % в высокосмолистых нефтях. В лёгких фракциях нефти азотистые соединения отсутствуют или обнаруживаются в ничтожных количествах. С увеличением температуры кипения фракций содержание азотистых соединений в них возрастает, и, как правило, больше половины азотистых соединений сосредоточено в смолисто-асфальтовой части. В нефтях обнаружены азотистые соединения, относящиеся к классу аминов и амидов кислот.

Смолисто-асфальтовые вещества (САВ).

Смолисто-асфальтовые вещества – сложная смесь наиболее высокомолекулярных компонентов нефти, содержание которых достигает 10–50 % масс. В высококонцентрированном виде смолисто-асфальтовые вещества находятся в природе в виде природных битумов. Смолисто-асфальтовые вещества представляют собой гетероорганические соединения гибридной структуры, включающие в состав молекул азот, серу, кислород и некоторые металлы (Fe, Mg, V, Ni и др.). На долю углеводородной части смолисто-асфальтовых веществ приходится 80–95 % всей молекулы. Наиболее богаты смолисто-асфальтовыми веществами молодые нефти ароматического основания. Нефти более старые, алканового основания, содержат смолисто-асфальтовых веществ значительно меньше.

Смолисто-асфальтовые вещества объединяют две большие группы высокомолекулярных соединений нефти – смолы и асфальтены, в химическом составе, строении и свойствах которых имеется много общего. Соотношение между смолами и асфальтенами в нефтях и тяжёлых остатках, где в основном они концентрируются, составляет от 9:1 до 7:1.

Содержание смол в нефти может составлять от 1 до 20 % мас. **Смолы** – вязкие малоподвижные жидкости или аморфные твердые тела от темно-коричневого до темно-бурого цвета с плотностью около единицы или несколько больше. Смолы составляют от 70 до 90 % всех гетероорганических соединений нефти. Они богаче водородом, чем

асфальтены, на 1–2 %. Большую часть смол составляют нейтральные вещества. Молекулярная масса смол в среднем составляет от 400 до 1000 а.е.м. Смолы хорошо растворяются в нефтяных маслах, хлороформе, спирт-бензольных и спирт-толуольных смесях. Элементный состав (% мас.): С (78–88), Н (8–10), S (1–10), О (1–8), N (до 2); в следовых количествах могут присутствовать V, Ni, Fe, Cu, Co, Cr, Na, Ca, Mo, Al и др. металлы, входящие в состав металлокомплексных соединений, например металлопорфиринов. Смолы преимущественно состоят из молекул, содержащих конденсированные ароматические (2–4 цикла), нафтеновые (от 1 до 3) и гетероциклические (1–2 цикла) фрагменты. Наиболее распространенные заместители в циклах – алкильные, длиной 1–3 атома углерода, их количество обычно не превышает 3–5, также могут присутствовать карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, сульфидные, меркапто- и аминогруппы. Смолы на воздухе легко окисляются при комнатной температуре, в инертной атмосфере при 260–300 °С теряют растворимость в алканах и превращаются в так называемые вторичные асфальтены.

Асфальтены являются более высокомолекулярными соединениями, чем смолы. Они отличаются от смол несколько меньшим содержанием водорода и более высоким содержанием гетероатомов. Предполагают, что асфальтены являются продуктами конденсации смол. Выделенные в сухом виде асфальтены – аморфные твердые тела темно-бурого или черного цвета. При нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние при температуре около 300 °С, при более высокой температуре разлагаются с образованием газообразных, жидких веществ и твердого остатка – кокса. Плотность асфальтенов несколько больше единицы.

Асфальтены растворяются в бензоле, толуоле, пиридине, сероуглероде, хлороформе высокомолекулярных ароматических углеводородах и смолах. В растворенном состоянии склонны к ассоциации, поэтому молекулярная масса в зависимости от метода определения может колебаться на несколько порядков (от 2000 до 140000 а.е.м.). Асфальтены резко отличаются от остальных компонентов тем, что их молекулы содержат крупные сконденсированные ароматические или гетероароматические фрагменты. По-видимому, за счет π -электронных облаков и полярных гетероатомных групп молекулы асфальтенов способны сворачиваться в глобулы в растворах и образовывать структуры в виде пачек параллельно расположенных сконденсированных ароматических фрагментов молекул, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

В смолах и асфальтенах сосредоточена большая часть содержащихся в нефти гетероатомов S, N, O. Установлено, что существенных систематических различий между смолами и асфальтенами по гетероатомному составу не прослеживается. Асфальтены содержат основное количество присутствующих в нефти металлов (в основном V и Ni), а также такие элементы как Fe, Zn, Cr, Mn, Na, галогены и др. Кислород в асфальтенах входит не только в состав гетероциклов, но и в различные функциональные группы: гидроксильные, карбонильные, карбоксильные и сложноэфирные. Сера входит также в состав сульфидных мостиков между фрагментами молекул асфальтена. Обнаружены циклические соединения, содержащие сульфоксидную группу. Атомы азота находятся в составе пиридиновых и пиррольных колец, причём последние чаще всего встречаются в виде порфириновых комплексов ванадия и никеля.

Асфальтены, выделенные из сырых нефтей, хорошо растворяются в сероуглероде, хлороформе, бензоле, циклогексане и других органических растворителях, но не растворяются в низших алкановых углеводородах. При достаточно большой концентрации асфальтены образуют коллоидную систему, которая определяет вязкость нефти.

Смолисто-асфальтовые вещества входят в состав природных асфальтов и остатков вакуумной перегонки нефти и *битумов*, придают им ряд ценных технических свойств, позволяющих широко использовать их в народном хозяйстве. Качество битумов зависит от содержания в них различных смолисто-асфальтовых веществ. Так, асфальтены придают

битумам твёрдость, повышают их температуру размягчения, а нейтральные смолы обеспечивают эластичность и повышают прочность.

Фракционный состав нефти

Одной из основных характеристик нефтей и нефтепродуктов является **фракционный состав**. Фракционированием называется разделение сложной смеси компонентов на смеси более простого состава. Основным методом фракционирования является разделение по температурам кипения, т. е. перегонка и ректификация.

Перегонка (дистилляция) – это физический метод разделения, основанный на испарении жидкости и конденсации паров, обогащенных легколетучим компонентом. Термин «дистилляция» означает «разделение по каплям». Поэтому установилось понятие о фракционном составе нефти и нефтепродуктов как о выходе (по объему или по массе) отдельных погонов – фракций, выкипающих в определенных температурных интервалах или до определенной температуры.

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

Фракционный состав является важнейшей характеристикой нефти, определяемой температурными пределами выкипания узких фракций при соответствующих отборах. На основе фракционного состава рассчитывается потенциальное содержание целевых фракций в исходной нефти. Перегонка нефти является головным процессом нефтепереработки. На основе нефти получают широкий ассортимент топлив, масел, продуктов и полупродуктов для нефтехимии. Данные по фракционному составу позволяют сравнивать нефти различных месторождений.

Фракции, выкипающие до 220 °С называют легкими или бензиновыми, от 200 до 300 °С – средними (реже – керосиновыми), выше 300 °С – тяжелыми или масляными. Все фракции, выкипающие до 300–350 °С, называют светлыми дистиллятами.

- петролейный эфир (до 100 °С, С5–С6);
- бензиновый (100 ÷ 140 °С, С6–С8);
- лигроиновый, тяжелая нефть (140 ÷ 180 °С, С9–С10);
- керосиновый (180 ÷ 220 °С, С11–С12);
- дизельный, легкий газойль (220 ÷ 300 °С, С13–С17).

Остаток после отбора светлых дистиллятов (выше 350 °С) называется мазутом.

Для разделения термически нестойких нефтяных смесей, температура кипения которых при атмосферном давлении выше температуры их термического разложения, широко используют перегонку в вакууме и с водяным паром или с каким-либо другим инертным агентом. Вакуум и водяной пар понижает парциальное давление компонентов смеси и вызывают тем самым кипение жидкости при меньшей температуре. Поэтому мазут разгоняют под вакуумом (остаточное давление не более 1 мм. рт. ст.).

При этом получают следующие фракции в зависимости от направления переработки нефти:

для получения топлив:

- 350–500 °С – вакуумный газойль (вакуумный дистиллят);
- более 500 °С – вакуумный остаток (гудрон);

для получения масел:

- 300–400 °С – легкая фракция (С18–С25);
- 400–450 °С – средняя фракция (С26–С30);
- 450–490 °С – тяжелая фракция (С31–С38);
- более 490 °С – гудрон.

Экспериментальное определение фракционного состава

Определение температур кипения отдельных фракций необходимо для установления фракционного состава нефти и построения кривой разгонки нефти или кривой фракционного состава. Это график, на оси ординат которого откладывается температура, а

на оси абсцисс – процент выкипевшей нефти. Каждый вид нефти характеризуется своей уникальной кривой разгонки. Эта кривая также называется кривой ИТК (истинных температур кипения) нефти. Весь интервал разгонки делят на узкие фракции (обычно 10–20 °С) – условные компоненты, для которых без большой погрешности средняя температура кипения может быть вычислена, как среднее арифметическое начальной и конечной температур кипения.

Фракционный состав по ИТК является одной из важных и широко используемых характеристик нефти и нефтепродуктов. Фракционная разгонка нефти с определением кривых ИТК до +300 °С проводится при атмосферном давлении, а до +500 °С – в вакууме (во избежание разложения тяжелых остатков нефти).

При определении фракционного состава по ГОСТ 2177–99 (ИСО 3405–88) «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава» перегонку ведут до 300 °С. Метод определения состава нефти по ИТК стандартизован (ГОСТ 11011–85 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН–2») и выполняется в аппарате для ректификации нефти АРН–2. Аналогичный стандарт США – ASTM D-2892 «Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column)».

Состав нефти по ИТК выражается в виде дискретных точек, представляемых затем монотонной кривой. Поэтому для представления сложного состава нефти в виде дискретной смеси конечного числа компонентов кривую ИТК делят на отрезки (фракции), называемые условными компонентами.

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

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

Это стимулировало поиск методов экспериментального определения состава по ИТК, лишенных указанных недостатков. Одним из таких методов является имитированная дистилляция с помощью газовой хроматографии. Хроматография дает возможность исследовать небольшие количества вещества (1–10 мкл) и получить информацию о его составе за 5–30 мин. В настоящее время метод имитированной дистилляции получил широкое распространение. Высокая воспроизводимость результатов анализа обеспечивается применением стандартных капиллярных хроматографических колонок и типовыми режимами хроматографического анализа.

В технических условиях на авиационные и автомобильные бензины, авиационные тракторные и осветительные керосины, дизельные топлива одним из важнейших показателей является фракционный состав. При проведении разгонки для этих нефтепродуктов в стандартных условиях нормируются: температура начала кипения, температуры при которых отгоняется 10, 50, 90, 97 % об. от загрузки, а также остаток (в % об. или % мас.) и иногда температура конца кипения.

Фракционный состав моторных топлив имеет очень важное эксплуатационное значение, так как характеризует их испаряемость в двигателях и давление паров при различных температурах и давлениях. Температура начала кипения и особенно температура выкипания 10 % об. топлива характеризует пусковые свойства топлива. Чем ниже эта температура, тем, следовательно, больше в топливе легко испаряющихся веществ и тем легче и при более низкой температуре можно запустить двигатель. Однако чрезмерное облегчение фракционного состава, особенно для авиатоплив, недопустимо, так как приводит к образованию газовых пробок в топливоподающей системе и

прекращению подачи топлива в камеру сгорания. Поэтому температура начала кипения нормируется всегда не ниже определенной величины. Температура выкипания 50 % об. оказывает решающее влияние на быстроту прогрева запущенного на ходу двигателя и на соответствующий расход топлива. Не меньшее значение имеет и полное испарение топлива, что по данным стандартной разгонки хорошо характеризуется температурами выкипания 97–98 % об. и конца кипения. При повышении этих температур уменьшается полнота испарения топлива, что влечет за собой неравномерность в его распределении по цилиндрам двигателя.

Анализ состава алканов, ароматических углеводородов и других компонентов нефти

Большинство методов определения группового состава нефтей и нефтепродуктов, содержания индивидуальных углеводородов основано на использовании газохроматографического анализа. Тем не менее, существуют стандартные методы испытания, основанные на использовании процессов адсорбции.

Содержание парафина является важной характеристикой, оказывающей влияние на физические свойства нефтепродуктов, в особенности на их вязкость и температуру застывания. Это влияет не только на трудоемкость их переработки, но так же на пригодность для целевого использования, поэтому топлива и масла часто подвергают депарафинированию. Таким образом, определение содержания парафина, прямо или косвенно, стало стандартным требованием контроля качества продукции.

Массовую долю парафинов в нефти определяют весовым методом по ГОСТ 11851–2018 «Нефть. Методы определения парафинов». Сущность метода заключается в предварительном удалении асфальто-смолистых веществ из нефти, их экстракции, адсорбции на силикагеле и последующем выделении парафина смесью ацетона и толуола с кристаллизацией при температуре минус 20 °С. Однако, для данного метода необходимо растворение пробы в ацетоне, большое количество проб (чтобы гарантировать хорошую повторяемость), квалифицированный персонал и продолжительное время.

Суммарная объемная доля насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов является важным фактором при оценке качества нефтяных фракций, используемых в качестве компонентов компаундирования бензина и сырья для каталитического риформинга. Данная информация также важна для описания нефтяных фракций и продуктов каталитического риформинга, термического и каталитического крекинга, используемых при компаундировании моторных и авиационных топлив.

Определение проводят по ГОСТ 31872-2019 «Нефтепродукты жидкие. Определение группового углеводородного состава методом флуоресцентной индикаторной адсорбции». Стандарт устанавливает определение объемной доли типов углеводородов в жидких нефтепродуктах, выкипающих при температуре ниже 315 °С, методом флуоресцентной индикаторной адсорбции. Вводят примерно 0,75 см³ пробы в специальную стеклянную адсорбционную колонку, заполненную активированным силикагелем. Небольшой слой силикагеля содержит смесь флуоресцентных красителей. После адсорбции пробы на силикагеле в колонку добавляют спирт для десорбции пробы. В соответствии со своей адсорбционной способностью углеводороды разделяются на ароматические, олефиновые и насыщенные. Вместе с разделением углеводородов разных типов происходит распределение флуоресцентного индикатора с образованием селективно окрашенных зон насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов, видимых в ультрафиолетовом излучении. По длине окрашенных зон рассчитывают объемную долю каждой группы углеводородов.

Экспериментальные методы определения воды и хлористых солей в нефти

Содержание воды в нефти может изменяться от десятых долей до 60 % и более. Наличие в нефти, поступающей на переработку, воды и солей вредно сказывается на работе нефтеперерабатывающего завода. При большом содержании воды повышается давление в аппаратуре установок перегонки нефти, снижается их производительность, расходуется излишнее тепло на подогрев и испарение воды. Также наличие воды в нефти

в процессе перегонки вызывает переброс – бурное вскипание воды, пары которой увлекают за собой нефть. При транспорте обводненной нефти требуются дополнительные затраты на ее перекачку и перевозку. Уменьшается эффективность и надежность работы магистрального трубопроводного транспорта, снижается пропускная способность, повышается опасность прорыва, увеличивая капитальные и эксплуатационные затраты. В условиях низких температур вода кристаллизуется, что приводит к забивке фильтров и поломке насосов. Ухудшается качество получаемых нефтепродуктов. Поэтому на промыслах ставят установки подготовки нефти (УПН), где производят дегазацию, обезвоживание и обессоливание сырой нефти и получают товарную нефть. Присутствие воды в пробе нефти влияет на точность определения состава и свойств и затрудняет проведение исследований.

Вода, в качестве загрязняющего вещества, присутствует практически во всех нефтепродуктах, но в нефтепродуктах содержание воды значительно меньше, чем в нефти. Большинство нефтепродуктов по отношению к воде обладает очень низкой растворяющей способностью. Кроме того, нефтяные дистиллятные топлива обладают и меньшей, чем нефть, эмульгирующей способностью, так как в процессе переработки удаляется значительная часть смолистых веществ, нафтеновых кислот и их солей, серосодержащих соединений, которые играют роль эмульгаторов. Наличие воды в моторных топливах, смазочных маслах крайне нежелательно. Присутствие воды в моторных топливах может привести при низких температурах к прекращению подачи топлива из-за забивки топливных фильтров кристаллами льда. Вода в смазочных маслах усиливает их склонность к окислению и ускоряет коррозию металлических поверхностей, соприкасающихся с маслом. Она снижает смазывающие характеристики масел, способствует деградации и коррозионным процессам, образованию осадка в цистернах. Кроме того, присутствие воды в трансформаторных и изолирующих маслах повышает электропроводящие свойства и, следовательно, значительно ухудшает их эксплуатационные характеристики.

Вода в нефти может быть в трех формах: растворенная, диспергированная и свободная. Содержание растворенной воды в основном зависит от химического состава нефти, нефтепродуктов и температуры. С повышением температуры растворимость воды увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше в ней растворимость воды. При снижении температуры растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается и вода может выделяться в виде дисперсных частиц. Присутствие воды в нефти при эксплуатации вызывает образование эмульсий.

Под эмульсией понимают такую смесь двух взаимно не растворимых (или очень мало растворимых) жидкостей, одна из которых диспергирована в другой в виде мелких капелек (глобул). Диспергированную жидкость называют дисперсной фазой, а жидкость, в которой она находится, – дисперсионной средой. На разных стадиях разработки нефтяных месторождений содержание воды в нефти может быть различным: в начальной стадии может добываться практически безводная нефть, затем количество воды в добываемой нефти постепенно увеличивается и на конечных стадиях разработки месторождения может достигать 90 % и более. Извлеченная вместе с нефтью на поверхность пластовая вода является вредной примесью, которую необходимо удалять из нефти. Вода в нефти появляется вследствие поступления к забою скважины подстилающей воды или воды, закачиваемой в пласт с целью поддержания давления. При движении нефти и пластовой воды по стволу скважины и нефтесборным трубопроводам происходит их взаимное перемешивание, а в результате перемешивания – дробление или диспергирование. В результате диспергирования одной жидкости в другой образуются эмульсии. Образование эмульсий происходит также на этапе транспортировки насосными агрегатами по напорным нефтепроводам до объектов подготовки нефти и на самих объектах подготовки,

например при обессоливании пресной водой.

По характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды различают эмульсии двух типов: первые так называемые эмульсии прямого типа – эмульсии неполярной жидкости в полярной (нефть в воде), и вторые – обратного типа – эмульсии полярной жидкости в неполярной (вода в нефти). Почти все эмульсии, встречающиеся при добыче нефти, являются эмульсиями типа вода в нефти. Эмульсии типа нефть в воде (в пластовой воде диспергированы капельки нефти), встречаются в нефтепромысловой практике значительно реже.

С термодинамической точки зрения нефтяные эмульсии системы неустойчивые и в основном содержат капли довольно больших размеров. Поэтому для разделения таких жидкостей достаточно просто выдержать их в отстойнике. Такое разделение, однако, является частичным, поскольку малые капли остаются во взвешенном состоянии. Если капли воды имеют размеры от 1 до 5 мкм, сила тяжести, действующая на глобулы воды, практически равна выталкивающей силе и разрушение такой эмульсии только отстаиванием затруднено. При образовании водонефтяных эмульсий можно выделить два конкурирующих между собой процесса – диспергирование (образование, дробление капель воды) и коалесценция (слияние, укрупнение). Диспергирование – «быстрый» процесс, протекающий в течение секунды или менее. Коалесценция – процесс сравнительно медленный. Обычно коалесценция длится минуты, часы и даже месяцы. По величине концентрации дисперсной фазы все эмульсии делятся на: разбавленные, концентрированные и высококонцентрированные. Под разбавленными эмульсиями понимают высокодисперсные эмульсии, содержащие до 0,1 % дисперсной фазы; по величине частиц они близки к коллоидным растворам, т.е. диаметр капелек менее 0,1 мкм (10^{-7} м). Разбавленные эмульсии агрегативно устойчивы. К концентрированным эмульсиям относятся высокодисперсные системы со сравнительно большим содержанием дисперсной фазы (до 74 %). В концентрированных эмульсиях диаметр диспергированных капель составляет от 0,1 мкм до 300 мкм, капельки хорошо видны под обычным микроскопом. Они легко разрушаются, особенно когда разница в плотностях дисперсной фазы и дисперсионной среды велика. Эмульсии, образующиеся при добыче нефти, относятся преимущественно к эмульсиям этого вида. К высококонцентрированным, или желатинированным, эмульсиям относятся дисперсные системы жидкость – жидкость с большим содержанием дисперсной фазы (более 74 %). Высококонцентрированные эмульсии обладают совершенно иными свойствами, чем концентрированные. Вследствие плотной упаковки капель они не способны к разрушению и обладают механическими свойствами гелей. На практике такие эмульсии практически не встречаются.

Нефтяные эмульсии имеют цвет от светло-жёлтого до темно-коричневого. В большинстве случаев они являются эмульсиями типа вода в нефти, в которой дисперсионной средой является нефть, а дисперсной фазой – вода. В монодисперсных эмульсиях содержание воды может достигать до 74 %. В реальных условиях водонефтяные эмульсии являются полидисперсными. В нефти, поступающей со сборных пунктов на установки обезвоживания и обессоливания, размеры глобул воды находятся в пределах от 3–5 до 7–10 мкм. Эти размеры зависят от гидродинамических и других условий добычи нефти, а также степени обводненности пласта. Размеры глобул в течение года для одной и той же скважины могут меняться. Содержание воды в нефти может достигать до 97 %, однако большинство нефтей образуют с водой достаточно устойчивые эмульсии с содержанием воды не более 60 %. Остальная часть воды находится в свободном состоянии и легко отстаивается. Образование эмульсий связано с поверхностными явлениями. Поверхностный слой жидкости на границе с воздухом или другой жидкостью характеризуется определенным поверхностным натяжением, т.е. силой, с которой жидкость сопротивляется увеличению своей поверхности. Поверхностное натяжение нефти и нефтепродуктов колеблется в пределах 0,02–0,05 Н/м.

Причиной высокой устойчивости нефтяных эмульсий является образование на

поверхности капель воды со стороны нефтяной фазы защитных слоёв из содержащихся в нефти природных стабилизаторов – нефтяных эмульгаторов (смолисто-асфальтовые вещества, нафтеновые кислоты и их соли, серосодержащие соединения). Эти слои обладают повышенной вязкостью и упругостью, что препятствует слиянию сталкивающихся капель эмульгированной воды. В процессе формирования неструктурированных адсорбционных слоёв принимают участие компоненты нефти с высокой поверхностной активностью, имеющие дифильное строение – нафтеновые и жирные кислоты, смолы, вещества с низкими поверхностно-активными свойствами – асфальтены. Большинство природных эмульгаторов имеют в своём составе полярные и неполярные группы. Дифильные молекулы эмульгатора ориентированы на межфазной границе так, что углеводородные участки направлены в дисперсионную среду, а полярные гидратированные группы в воду – в дисперсную фазу. Кроме того, в формировании адсорбционно-сольватных слоёв принимают участие твёрдые сильнодиспергированные вещества органического и минерального происхождения, не являющиеся поверхностно активными веществами. Устойчивость эмульсий зависит не только от концентрации эмульгаторов нефти, но и от их коллоидно-дисперсного состояния, которое, в свою очередь, определяется содержанием в нефти парафиновых и ароматических углеводородов. Адсорбция эмульгаторов и стабилизаторов происходит во времени, поэтому слой гелеобразной плёнки утолщается, повышается его прочность и возрастает устойчивость эмульсии, происходит процесс её старения. Время старения эмульсии зависит от многих факторов и изменяется от двух-трех до десятков часов. Во время старения повышается устойчивость эмульсии к расслоению. При столкновении глобул воды их коалесценция не происходит, так как этому препятствует прочная гидрофобная плёнка.

Визуально под микроскопом капли воды выглядят как сферические включения правильной формы. Однако в зависимости от действия сторонних факторов могут иметь вытянутую или несимметричную форму. Граница раздела фаз в основном чётко выражена. Размеры капель водонефтяной эмульсии колеблются от 1 до 300 мкм. Капли воды имеют мощную бронирующую оболочку.

Очистка нефти от эмульсионной воды.

Для разрушения прочного межфазного адсорбционного слоя, который представляет собой либо концентрированный гель, либо кристаллоподобное образование, существует несколько основных методов предварительной подготовки нефти: физический, химический, комбинированный. Эти процессы осуществляются с использованием многочисленных приёмов: нагрев, промывание через слой воды, гравитационное отстаивание, центрифугирование, перемешивание, вибрация, фильтрация, воздействие ультразвуком, химическими реагентами, обработка в электрическом поле. Химические методы разрушения водонефтяных эмульсий подразумевают использование синтетических поверхностно-активных веществ в качестве реагентов – деэмульгаторов. Для этой цели применяется реагент-деэмульгатор, роль которого сводится к превращению эмульсии из агрегативно-устойчивого высокодисперсного состояния в кинетически неустойчивую крупнодисперсную расслаивающуюся систему. Деэмульгатор изменяет поверхность раздела между дисперсионной средой и дисперсной фазой, понижается поверхностное натяжение и происходит вытеснение природных стабилизаторов нефти с границы раздела фаз. Процесс расслаивания связей нефти и воды и последующего разрушения эмульсии называется деэмульсацией. Наиболее эффективными считаются ПАВ с высокой поверхностной активностью и растворимые преимущественно в нефтяной фазе. Создание деэмульгаторов, как правило, осуществляется путём комбинирования активной основы неионогенного ПАВ и растворителя. В качестве растворителя используют низкомолекулярные спирты, в основном метанол, и различные ароматические углеводороды, их смеси, часто отходы нефтехимических производств. В последние десятилетия стали разрабатываться композиции, в составе которых несколько

индивидуальных соединений и в смеси они проявляют синергический эффект. Также новым направлением в создании деэмульгаторов в последние годы является использование композиций, в которых всё большее место занимают катионные ПАВ. Тем не менее, несмотря на большой ассортимент предлагаемых деэмульгаторов, до сих пор не создан универсальный реагент. Это связано с многообразием свойств добываемой нефти (состав, физико-химические и коллоидно-химические свойства нефти, минерализация пластовой воды, состав и количество механических примесей, обводненность нефти, температура), с разнообразием технологии добычи.

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

Качественные испытания позволяют определять только наличие или отсутствие эмульсионной или растворенной воды. К этим методам относятся пробы на прозрачность, Клиффорда, на потрескивание и на реактивную бумагу. Первые два из этих методов используют для определения воды в прозрачных нефтепродуктах. Наиболее часто применяемым методом качественного определения воды является проба на потрескивание.

а) Проба Клиффорда. Это испытание, служащее для открытия следов воды, незаметных для глаза, может быть рекомендовано только для светлых нефтепродуктов. Определение состоит в том, что анализируемый продукт встряхивают в делительной воронке с порошком перманганата калия. В случае наличия влаги появляется бледно-розовая окраска.

б) Проба на прозрачность. Это испытание производится при анализе светлых смазочных масел, топлива для двигателей внутреннего сгорания, соляровых масел и других продуктов колориметрическим методом. Образец нефтепродукта, помещенный в пробирку с термометром, охлаждают, после чего визуально определяют степень помутнения пробы в рассеянном свете. Помутнение или легкое потускнение пробы свидетельствует о наличии влаги.

в) Проба на потрескивание. Метод основан на создании температурных условий, при которых проявляется наличие воды в масле. В тщательно вымытую и просушенную теплым воздухом стеклянную пробирку, длиной 120–150 мм и диаметром 10–15 мм наливают испытуемый продукт до высоты 80–90 мм. Пробирку закрывают пробкой, в отверстие которой вставляют термометр с пределом измерения 0–200 °С таким образом, чтобы шарик его находился на равном расстоянии от стенок пробирки и на высоте 20–30 мм от дна пробирки. Наличие влаги считается установленным, если в процессе нагревания слышен явственный треск не менее двух раз. Испытание на потрескивание производится для определения присутствия воды в смазочных маслах, мазутах и других темных нефтепродуктах. Посредством этого испытания легко определить присутствие суспензионной воды. Присутствие растворенной воды определить труднее.

Для **количественного определения** воды в нефти и нефтепродуктах используют перегонку с растворителем и методы титрования. Наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах – это метод Дина–Старка. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями. Испытуемые нефтепродукт или нефть нагревают в колбе с холодильником в присутствии не смешивающегося с водой растворителя (ксилол, толуол, нефрас), который перегоняется вместе с водой, находящейся в образце. Конденсированный растворитель и вода постоянно разделяются в ловушке, причем вода остается в градуированном отсеке ловушки, а растворитель возвращается в дистилляционный сосуд. Этот метод принят в качестве стандартного по ГОСТ 2477–2014 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды». Соответствует требованиям ASTM D 4006–12 «Стандартный метод определения воды в сырой нефти дистилляцией». Метод применим для определения воды в нефти, жидких нефтепродуктах, пластичных смазках, парафинах, церезинах, восках и битумах.

Для анализа воды в нефти, нефтепродуктах, органических растворителях применяются приборы–титраторы, основанные на методе Фишера. Реактив Фишера представляет собой раствор йода, диоксида серы и пиридина в метаноле, диоксане или ледяной уксусной кислоте. Метод очень чувствительный, позволяет определять содержание воды от ед. ppm до 100 %. ГОСТ Р 54284–2010 «Нефти сырые. Определение воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру», идентичен стандарту ASTM Д 4928–00 «Методы определения воды в сырых нефтях кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру». Основой метода является реакция между йодом, диоксидом серы и водой. После гомогенизации сырой нефти в смесителе аликвоту пробы вводят в ячейку титратора Карла Фишера, в которой йод, необходимый для реакции Карла Фишера, образуется под действием электрического тока непосредственно в ячейке титратора вблизи анода. На первой стадии вода взаимодействует с диоксидом серы с восстановлением йода до иодид-иона. Выделяющийся триоксид серы образует в присутствии метанола (или другого спирта) стабильный комплекс с пиридином. После оттитровывания всей воды избыток йода определяют электрометрическим детектором с титрованием до конечной точки, и титрование прекращают. По стехиометрии реакции один моль йода реагирует с одним молекул воды, таким образом, количество воды пропорционально общей величине тока в соответствии с законом Фарадея.

В зависимости от количества присутствующей воды и того, в какой форме (эмульсионной, растворенной) она находится в нефти, используют различные способы обезвоживания. Обезвоживание нефти в лабораторных условиях проводят либо нагревом и последующей декантацией, либо с помощью реагентов, поглощающих влагу, либо перегонкой. В соответствии с ГОСТ Р 51858–2020 «Нефть. Общие технические условия» массовая доля воды для товарной нефти 1 и 2 групп не должна превышать 0,5 %, а для нефти 3 группы – 1,0 %.

В сырой нефти в буровой воде обычно находится значительное количество **минеральных солей**, главным образом хлоридов натрия, магния и кальция, вызывающих сильную хлористоводородную коррозию оборудования технологических установок при переработке сырья. Содержание воды и солей неорганических кислот зависит от условий залегания нефти, ее добычи и транспорта. В соответствии с ГОСТ Р 51858–2020 «Нефть. Общие технические условия» массовая концентрация хлористых солей для товарной нефти 1 группы не должна превышать 100 мг/дм³, 2 группы – 300 мг/дм³, 3 группы – 900 мг/дм³. Определение содержания солей осуществляется по ГОСТ 21534-21 «Нефть. Методы определения содержания хлористых солей». В нем учтены основные нормативные положения стандарта ASTM D6470–99 (2015) «Метод определения содержания солей в нефти (потенциометрический метод)». Допускается использование стандарта для стабильного и нестабильного газового конденсата и для нефтепродуктов. Стандарт устанавливает два метода определения: Метод А. Определение содержания хлористых солей титрованием водного экстракта и Метод Б. Определение содержания хлористых солей неводным потенциометрическим титрованием. Сущность метода заключается в извлечении хлористых солей из нефти водой и в их индикаторном или потенциометрическом титровании в водной вытяжке.

Анализ нефтяных топлив

1. Нефтяные топлива, виды, классификация, химический состав.
2. Показатели качества нефтяных топлив. Стандарты на методы определения.

Нефтяные топлива, виды, классификация, химический состав

Жидкие топлива подразделяются на:

- карбюраторные топлива (авиационные и автомобильные);
- реактивное топливо;
- дизельное топливо (зимнее, летнее, арктические), моторное топливо, соляровое масло;
- котельные топлива (мазут флотский, топочный мазут).

Карбюраторные топлива состоят из низко- и среднекипящих фракций нефти (фракции, выкипающие при температурах 35–200 °С) и легких продуктов вторичной переработки. В качестве топлив для карбюраторных двигателей используются также сжиженные углеводородные газы. В качестве базы для производства автомобильных бензинов используется смесь компонентов каталитического риформинга и каталитического крекинга. Бензины каталитического риформинга характеризуются низким содержанием серы, повышенным содержанием ароматических углеводородов, в их составе практически отсутствуют олефины, поэтому они высокостабильны при хранении. Бензины каталитического крекинга характеризуются низкой массовой долей серы, содержание в них ароматических углеводородов составляет 30–40 %, олефиновых – 10–25 %. Они обладают относительно высокой химической стабильностью. Топлива для авиационных карбюраторных двигателей представляют собой смесь бензиновых фракций каталитического крекинга и риформинга (фракции, выкипающие при температурах 40–180 °С), алкилата и других высокооктановых компонентов с добавкой антидетанационных и антиокислительных присадок.

Реактивные топлива (авиационные керосины) получают, как правило, прямой перегонкой нефти (фракции, выкипающие при температурах 200–300 °С). В реактивном двигателе процесс сгорания топлива происходит иначе, чем в двигателях внутреннего сгорания. В реактивном двигателе топливо подается непрерывно, сгорание происходит в движущемся потоке воздуха. Поэтому главным фактором для нормальной работы является скорость и полнота сгорания топлива.

Дизельные топлива, применяемые в двигателях с воспламенением от сжатия, подразделяются на три группы: топливо для быстроходных дизелей (ДЗ, ДЛ, ДС), топлива для автотракторных, судовых дизелей (А, С); топлива для среднеоборотных дизелей (ДТ, ДМ). Дизельные топлива состоят из средних фракций нефти, перегоняющихся в пределах 180–350 °С, легких газойлей каталитического и термического крекинга и гидрокрекинга.

Котельное топливо применяют в стационарных паровых котлах, в промышленных печах. Тяжелые моторные топлива используют в судовых энергетических установках. К котельным топливам относят топочные мазуты, к тяжелым моторным топливам – флотские мазуты. Печное бытовое топливо предназначено для сжигания в отопительных установках небольшой мощности, расположенных непосредственно в жилых помещениях, а также в теплогенераторах средней мощности, используемых в сельском хозяйстве для приготовления кормов, сушки зерна, фруктов, консервирования и других целей.

Топлива включены в номенклатуру продукции, подлежащей обязательной сертификации. Нормативную базу подтверждения соответствия при обязательной сертификации в системе ГОСТ Р составляют стандарты. ГОСТ 32513–2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» распространяется на автомобильные неэтилированные бензины, предназначенные для использования в качестве моторного топлива. Настоящий стандарт устанавливает следующие марки бензинов: АИ–80, АИ–92, АИ–95 и АИ–98 экологических классов К2, К3, К4, К5.

Показатели качества авиационных бензинов нормируются по ГОСТ 1012–2013. «Бензины авиационные. Технические условия», который распространяется на авиационные бензины, изготавливаемые из высокооктановых компонентов (алкилата, изомеризата, бензина каталитического риформинга, толуола или других компонентов с высокой химической стабильностью).

Дизельные топлива имеют более тяжелый фракционный состав, чем бензины. Начало их кипения находится в интервале температур, в котором заканчивают выкипать бензины. Диапазон кипения дизельных топлив обычно 150–360 °С, для тихоходных, стационарных и судовых дизелей используют более тяжелое топливо, выкипающее при температуре 230–360 °С (газойль), или соляровые фракции с температурой перегонки 300–400 °С. Дизельное топливо выпускают летнее, межсезонное, зимнее и арктическое.

Реактивное топливо или топливо для реактивных двигателей – это авиационное

смесевое углеводородное топливо, изготавливаемое на основе бензино-лигроино-керосиновой фракции нефти, с добавлением комплекса различных присадок. Выпускается несколько марок авиационного реактивного топлива, различающихся по химическому составу и области применения. Физико-химические и эксплуатационные показатели топлива должны соответствовать требованиям ГОСТ 10227–2013 «Топлива для реактивных двигателей. Технические условия».

Котельное топливо вырабатывается как многокомпонентное топливо на основе остатков перегонки нефти, термокрекинга и висбрекинга. Компонентами котельных топлив являются: мазут первичной перегонки, крекинг-остаток термокрекинга и висбрекинга, тяжелые газойли каталитического крекинга, термокрекинга и коксования, отходы масляного производства, легкие газойли любого вторичного процесса.

Мазут (темные нефтепродукты) – это кубовый остаток после отбора светлых дистиллятов (выше 350 °С). Характеризуется высоким содержанием смол, асфальтенов, минеральных соединений. Мазут подвергают вакуумной перегонке для получения других продуктов, а также используют в качестве жидкого топлива для котельных. Топочный мазут подразделяется на 3 основных вида: флотский (для судоходного транспорта), среднекотельный (для котельных предприятий) и тяжелый (для ТЭЦ). Физико-химические и эксплуатационные показатели топлива должны соответствовать По ГОСТ 10585–2013 «Топливо нефтяное. Мазут. Технические условия».

Показатели качества нефтяных топлив. Стандарты на методы определения

Внешний вид. По стандарту в топливах не допускается наличие взвешенных и осевших на дно посторонних примесей, в том числе и воды, которая вызывает мутность, поэтому автомобильное и авиационное топливо должно быть прозрачным. Посторонние примеси, попадающие в топливо при транспортировке, хранении, приемо-отпускных операциях вместе со смолистыми и нагарообразующими веществами увеличивают интенсивность накопления высокотемпературных отложений. Кроме того, абразивные частицы повышают скорость изнашивания деталей двигателя. Количество воды, находящейся в свободном состоянии, зависит от условий транспортировки, хранения и может быть значительным. Вода вызывает сильную коррозию всех элементов топливной системы, перебои в работе двигателя, а в зимнее время может вызвать остановку двигателя из-за обледенения карбюратора и/или замерзания в магистралях топливной системы. Цвет топлива служит первичным признаком определения качества и определяется визуально. Автомобильный бензин бесцветен либо имеет бледно-желтый цвет. Авиационные бензины имеют зеленоватую окраску. Дизельные топлива могут быть практически бесцветные или иметь светло-желтую окраску. Допускается использование красителей (кроме зеленого и голубого), которые добавляют в качестве меток для маркировки отдельных видов, марок, для фирменного отличия топлива и т.д.

Октановое число (ОЧ) – условный показатель, который характеризует детонационную стойкость бензинов по сравнению с эталонной смесью изооктана и н-гептана. ОЧ численно равно процентному (по объёму) содержанию изооктана в его смеси с н-гептаном, эквивалентной по детонационной стойкости испытываемому топливу при стандартных условиях испытания. Октановое число зависит от строения углеводородов, фракционного состава, химической и физической стабильности, содержания серы и др.

За эталон принято соединение 2,2,4–триметилпентан (изооктан), для которого ОЧ = 100. ОЧ н-гептана принято за 0. Значения октанового числа для бензинов различных марок регламентируется ГОСТ 32513–2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия».

Моторные свойства дизельных топлив оцениваются цетановым числом – процентное содержание (по объёму) цетана $C_{16}H_{34}$ (н-гексадекан) в смеси с α -метилнафталином, эквивалентной по самовоспламеняемости испытываемому топливу, при сравнении топлив в стандартных условиях испытания. Цетановое число н-гексадекана принимают равным 100, а α -метилнафталена – принимают равным 0.

Оптимальную работу современных дизельных двигателей обеспечивают дизельные топлива с цетановым числом от 45 до 55. При цетановом числе меньше 40 резко возрастает задержка горения (время между началом впрыскивания и воспламенением топлива), увеличивается износ двигателя. Стандартное топливо характеризуется цетановым числом 48–51, а топливо высшего качества (премиальное) имеет цетановое число 51–55. Согласно российским стандартам ГОСТ 305–2013 «Топливо дизельное. Технические условия» и Техническому регламенту Таможенного Союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту» цетановое число летнего и зимнего дизтоплива должно быть не менее 45, а в соответствии с ГОСТ 32511–2013 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия» – не менее 51. Кроме того, технические условия для зимних сортов с депрессорными присадками разрешают выпуск арктического топлива с цетановым числом не менее 40. Цетановое число зависит от группового состава топлива (доли парафинов, олефинов, нафтенов, ароматики). Парафины, способные к самовоспламенению при низких температурах, являются полезным компонентом дизельного топлива. Неразветвлённые алифатические углеводороды воспламеняются при низкой температуре и давлении, тогда как ароматические углеводороды требуют более жёстких условий для воспламенения. Премиальное дизельное топливо более лёгкое, содержит больше легковоспламеняющихся лёгких фракций и поэтому более пригодно для запуска двигателя в холодную погоду. Кроме того, отношение водорода к углероду в лёгких фракциях выше, поэтому при сгорании такого дизельного топлива образуется меньше дыма. При цетановом числе больше 60 снижается полнота сгорания топлива, возрастает дымность выхлопных газов, повышается расход топлива.

Концентрация фактических смол.

Интенсивность смоло- и нагарообразования зависит от качества используемого топлива. Чем тяжелее фракционный состав бензина, выше его плотность, больше содержание непредельных и ароматических углеводородов, тем выше вероятность протекания процессов полимеризации при нагревании и хранении этих бензинов. В результате этого процесса происходит образование смол. Содержащиеся в бензине тяжелые молекулы углеводородов, входящие в состав смол, не могут испариться, они накапливаются на горячих стенках трубопроводов, что приводит к уменьшению сечений участков топливоподающей аппаратуры и снижает мощность и экономичность двигателя. В зоне высокой температуры смолистые отложения постепенно уплотняются, частично выгорают, образуют хрупкие и твердые нагары, которые в основном состоят из углерода. При большом накоплении нагаров в двигателе повышается износ, ухудшается процесс сгорания, увеличивается расход топлива.

Определение по ГОСТ 32404–2013 «Нефтепродукты. Метод определения содержания в топливе фактических смол выпариванием струей» заключается в испарении горячим воздухом 50 мл топлива при регулируемой температуре и потоке воздуха. Остаток после испарения в миллиграммах на 100 мл топлива показывает количество фактических смол. Для автомобильных и авиационных бензинов различных марок норма составляет 5 и 3 мг/100 мл, соответственно.

Непредельные углеводороды повышают октановое число топлив. Однако вследствие высокой реакционной способности они легко окисляются кислородом воздуха (особенно диены). В результате окисления образуются осадки и смолы, которые могут привести к нарушению работы двигателей. Поэтому для получения стабильных к окислению нефтепродуктов их либо подвергают очистке от непредельных углеводородов, либо добавляют антиокислители. Определение массовой доли непредельных углеводородов в составе топлив проводят по величине **йодного числа** в соответствии с ГОСТ 2070–82 «Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов». Стандарт распространяется на бензины, топлива для реактивных двигателей, дизельные топлива и других светлые нефтепродукты.

Сущность определения заключается в обработке испытуемого нефтепродукта спиртовым раствором йода, титровании избытка свободного йода раствором тиосульфата натрия и определении йодного числа в граммах йода, присоединяющегося к 100 г нефтепродукта. Массовую долю непредельных углеводородов определяют по йодному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта.

Количество ненасыщенных соединений (двойных С–С связей) в нефтепродуктах определяют также **бромным числом**. ГОСТ 8997–89 «Электрометрический метод определения бромных чисел и непредельных углеводородов» стандарт устанавливает метод определения бромных чисел и непредельных углеводородов в нефтепродуктах. Стандарт распространяется на прямогонные нефтяные дистилляты, бензины, керосины, газойли, а также на смеси моноолефинов. Сущность метода заключается в растворении испытуемого продукта в растворителе, последующем титровании полученного раствора при температуре от 0 до 5 °С раствором бромид-бромата и определении бромного числа по количеству бромид-бромата, израсходованного на титрование. Бромное число выражают в граммах брома, присоединяющегося к 100 г нефтепродукта. Массовую долю непредельных углеводородов определяют по бромному числу и средней молекулярной массе испытуемого нефтепродукта.

Зольность. Для ограничения и контроля негорючих компонентов в стандарты введен показатель зольности, которая в дизельных топливах не должна превышать 0,01 %, а в реактивных топливах – 0,003 %. Определение проводят по ГОСТ 1461–75 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности». Сущность метода заключается в сжигании массы испытуемого нефтепродукта и прокаливании твердого остатка до постоянной массы. Масса золы, отнесенная к массе навески топлива и выраженная в процентах, называется зольностью топлива.

Коррозионная активность топлив. Протекание процессов коррозии на поверхности деталей, соприкасающихся с топливом, а также коррозионное изнашивание трущихся деталей зависят от содержания в топливе коррозионно-активных веществ. Коррозию вызывают: 1) минеральные, растворимые в воде кислоты и щелочи; 2) органические кислоты; 3) сера и сернистые соединения.

К первой группе относятся серная кислота, образовавшаяся при очистке топлива, и щелочь, плохо вымытая в процессе очистки. Водорастворимые кислоты и щелочи вследствие их большого коррозионного воздействия на металлы должны по нормам в топливах отсутствовать. При их обнаружении топливо бракуется и к применению не допускается. Из органических кислот в топливе наиболее значительное корродирующее действие оказывают нафтеновые кислоты в присутствии воды. Топливо, содержащее нафтеновые кислоты, может вызвать коррозию оцинкованных бензобаков, деталей из свинцовой бронзы. Содержание водорастворимых кислот и щелочей в жидких нефтепродуктах определяют по ГОСТ 6307–75. «Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей». Сущность метода заключается в извлечении водорастворимых кислот и щелочей из нефтепродуктов водой или водным раствором спирта и определения величины рН водной вытяжки рН-метром или реакции среды с помощью индикаторов.

Содержание нафтеновых кислот оценивают по **кислотности** и **кислотному числу** согласно ГОСТ 5985–79 (с 01.12.2024 ГОСТ 5985–2022) «Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа». Стандарт распространяется на светлые нефтепродукты (автомобильные и авиационные бензины, лигроины, керосины, дизельное топливо, топливо для реактивных двигателей), турбинные, трансформаторные, трансмиссионные, гидравлические, специальные масла и углеводородные пластичные смазки и устанавливает методы определения кислотности и кислотного числа. Кислотностью называют количество мг КОН, необходимое для нейтрализации 100 мл нефтепродукта. Кислотным числом называют количество мг КОН, необходимое для нейтрализации 1 г образца нефтепродукта. Сущность метода заключается в извлечении

кипящим спиртом из испытуемого нефтепродукта кислых соединений, титровании их спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии цветного индикатора и определении для светлых нефтепродуктов кислотности, выраженной в мг КОН/100 см³, для масел и смазок – кислотного числа, выраженного в мг КОН/г. Кислотное число для бензинов не должно быть более 3 мг КОН на 100 мл топлива; для дизельных топлив – не более 5 мг КОН на 100 мл топлива.

Универсальным способом оценки коррозионной активности моторных топлив, зависящей от общего содержания активных соединений серы, является **испытание на медной пластине**. Проверка коррозионных свойств топлив по ГОСТ 6321–92 «Топливо для двигателей. Метод испытания на медной пластинке» сводится к выдерживанию отполированной медной пластинки в испытуемом топливе при повышенной температуре и фиксации изменения ее внешнего вида, характеризующего коррозионное воздействие топлива. Топливо для реактивных двигателей выдерживают в течение 3 ч при температуре (100 + 1) °С, остальные топлива – при (50 + 2) °С. Топливо не соответствует требованиям, если после испытания пластинка покрывается черными, темно-серыми, коричневыми, бурыми пятнами или налетом.

Общее содержание серы характеризует суммарное количество всех сернистых соединений в топливе, которые при сгорании образуют кислородные соединения серы, вызывающие коррозию и способствующие образованию отложений и износу двигателя. Соединения серы в нефтепродуктах имеют неприятный запах, а также наносят ущерб окружающей среде. Основная масса сернистых соединений, содержащихся в нефти, при получении топлива перегоняется с углеводородами, выкипающими при температуре выше 200 °С. Поэтому общее количество серы в бензине редко превышает 0,05 %. Определение серы в бензине, в дизельном топливе, нефти, керосине, нефтяных остатках, основах смазочных масел, гидравлических маслах, реактивных топливах, сырых нефтях и других дистиллятных нефтепродуктах осуществляется по ГОСТ Р 51947–2020 «Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии». Быстрое и точное измерение общей серы в нефти и нефтепродуктах с минимальной подготовкой образца на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном анализаторе занимает всего 2–4 минуты. Сущность метода состоит в том, что испытуемый образец помещают в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Измеряют сигнал, полученный от рентгеновского излучения и его с сигналами, полученными при испытании калибровочных образцов.

Давление насыщенных паров является одним из показателей испаряемости бензинов. По давлению насыщенных паров можно судить о наличии легкоиспаряющихся фракций в бензине, способных образовывать паровые пробки; о пусковых свойствах бензина; о возможных потерях бензина при хранении. Давление насыщенных паров бензинов должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить пуск двигателя при низких температурах, и вместе с тем не слишком большим, чтобы предотвратить образование паровых пробок в топливоподающей системе. Чем больше в бензине содержится углеводородов с низкой температурой кипения, тем выше его испаряемость, давление насыщенных паров и склонность к образованию паровых пробок. Давлением насыщенного пара (ДНП) называют давление, создаваемое парами вещества, находящегося в равновесии с жидкой фазой при определенной постоянной температуре. Давление насыщенных паров вещества – функция температуры. При повышении температуры жидкости давление увеличивается за счет перехода части жидкости в парообразное состояние. С переходом всей жидкости в парообразное состояние давление повышается.

Для жидкостей сложного состава, таких как нефть, нефтяные фракции, нефтепродукты, ДНП при определенной температуре является сложной функцией состава и зависит от объема пространства, в котором находится паровая фаза. Поэтому для получения сопоставимых результатов экспериментальные определения необходимо проводить при стандартной

температуре и постоянном соотношении объемов паровой и жидкой фаз. В нефтепереработке широкое применение получил стандартный метод с использованием бомбы Рейда ГОСТ 31874–2012 «Нефть сырая и нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров методом Рейда». Бомба состоит из двух камер: топливной и воздушной с соотношением объемов 1:4, соединенных с помощью резьбы. Давление, создаваемое парами испытуемого топлива, фиксируется манометром, прикрепленным в верхней части воздушной камеры. Испытание проводят при температуре 37,8 °С (100 °F), обеспечиваемой термостатированной баней. Метод Рейда позволяет измерять «условное» ДНП, которое может значительно отличаться от истинного. Это связано с наличием в измерительной камере воздуха, потерями легких фракций углеводородов при отборе проб, неточным заданием соотношения фаз и субъективностью фиксации момента приведения системы «жидкость – пар» в термодинамическое равновесие. Определение давления паров в бомбе Рейда дает приближенные результаты, служащие только для сравнительной оценки качества моторных топлив. Давление насыщенных паров нормируется ГОСТ 3251–2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» для летних бензинов – до 35–80 кПа, зимних – 35–100 кПа. Давление насыщенных паров можно также находить расчетными и графическими методами.

Нефтепродукты являются горючими веществами. Для характеристики пожароопасных свойств нефтепродуктов и классификации их по категориям пожарной опасности используют температуру вспышки. **Температурой вспышки** называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в неё внешнего источника воспламенения (пламени, электрической искры и др.) и гаснущую из-за недостатка горючей массы в этой смеси. Она определяется по ГОСТ 4333–2021 «Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле» и ГОСТ 6356–75 «Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле».

Сущность метода заключается в том, что испытательный тигель заполняют пробой до заданного уровня, нагревают пробу вначале быстро, а затем медленно с постоянной скоростью по мере приближения к температуре вспышки. Через заданные температурные интервалы подводят источник зажигания к испытательному тиглю. За температуру вспышки принимают наименьшую температуру, при которой при поднесении источника зажигания происходит кратковременное воспламенение паров над поверхностью жидкости. Температуру вспышки корректируют на стандартное атмосферное давление.

Вспышка представляет собой слабый взрыв, который возможен в строго определенных концентрационных пределах в смеси углеводородов с воздухом. Для каждого горючего вещества существуют пределы взрываемости. Верхний предел взрываемости характеризуется максимальной концентрацией паров органического вещества в смеси с воздухом, выше которой воспламенение и горение при внесении внешнего источника воспламенения невозможно из-за недостатка кислорода. Нижний предел взрываемости находится при минимальной концентрации органического вещества в воздухе, ниже которой горение невозможно, так как количество теплоты, выделившейся в месте локального воспламенения, недостаточно для протекания реакции во всем объеме.

Температура вспышки керосинов, дизельных топлив, смазочных масел, мазутов и других тяжелых нефтепродуктов характеризует нижний предел взрываемости. Температура вспышки бензинов, давление паров которых при комнатной температуре значительно, обычно характеризует верхний предел взрываемости. На температуру вспышки влияют влажность воздуха и атмосферное давление, с увеличением влажности воздуха и атмосферного давления температура вспышки возрастает. Чем легче нефтяная фракция (меньше температура кипения), тем ниже ее температура вспышки. Для бензиновых фракций она составляет минус 40 °С, для керосинов и дизельных топлив 35–60 °С, а для масел – 130–250 °С. Температура вспышки очень чувствительна к наличию

летучих веществ, небольшие их примеси, например в маслах, существенно снижают эту температуру.

Существует два стандартных метода определения температуры вспышки: в открытом тигле и в закрытом тигле. Температуры вспышки, полученные двумя этими методами различны. В открытом тигле она всегда выше, чем в закрытом, где пары накапливаются быстрее и горючая смесь образуется при более низкой температуре.

Все вещества, имеющие температуру вспышки в закрытом тигле ниже 61 °С, относят к легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ), которые, в свою очередь, делят на особо опасные ($t_{всп}$ ниже минус 18 °С), постоянно опасные ($t_{всп}$ от минус 18 до 23 °С), опасные при повышенной температуре ($t_{всп}$ от 23 до 61 °С).

Температурой воспламенения называется минимальная температура, при которой смесь паров вещества с воздухом при внесении внешнего источника воспламенения образует устойчивое незатухающее пламя. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки, часто довольно значительно – на несколько десятков градусов. Определяют в открытом тигле по ГОСТ 4333–2021 «Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле».

Низкотемпературные свойства нефтей и нефтепродуктов позволяют оценивать их подвижность. Так, парафинистые нефтепродукты застывают при более высоких температурах, присутствие смолистых веществ понижает температуру застывания. К низкотемпературным характеристикам нефтей и нефтепродуктов относят температуры помутнения, начала кристаллизации, замерзания, которые определяют для авиабензинов, авиационных керосинов и дизельных топлив стандартным методом по ГОСТ 5066–2018 «Топлива моторные. Методы определения температур помутнения, начала кристаллизации и замерзания». Сущность методов состоит в охлаждении пробы топлива и определении температуры помутнения, появления первых кристаллов, а также исчезновения кристаллов углеводов по сравнению с контрольными образцами.

Температура помутнения – максимальная температура, при которой в проходящем свете топливо меняет прозрачность (мутнеет) при сравнении с эталонным (параллельным) образцом. Температурой помутнения чаще всего характеризуют низкотемпературные свойства дизельных топлив, для них она составляет от 0 °С до минус 35 °С. Помутнение дизельных топлив очень часто обуславливается присутствием в них n-алканов и примеси воды, которые при охлаждении первыми образуют по всему объему топлива мелкие кристаллы.

Температура начала кристаллизации характеризует низкотемпературные свойства авиационных топлив, в составе которых практически отсутствуют n-алканы. По достижении температуры помутнения топливо продолжают охлаждать. За температуру начала кристаллизации принимают максимальную температуру, при которой появляются первые кристаллы нафтено-ароматических углеводов, обнаруживаемые невооруженным глазом. Эти кристаллы, хотя и не приводят к потере текучести топлив, тем не менее опасны для эксплуатации двигателей, поскольку забивают их топливные фильтры и нарушают подачу топлива. Поэтому температура начала кристаллизации авиационных и реактивных топлив не должна превышать минус 60 °С.

Температура застывания – температура, при которой нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность, называется температурой застывания. При транспортировке и применении нефтепродуктов в зимних условиях большое значение имеет их подвижность при низких температурах. Потеря подвижности нефтепродукта связана с фазовым переходом вещества из области обычной вязкости к структурной. Фазовый переход при понижении температуры в парафинистых нефтепродуктах сопровождается появлением множества кристаллов парафина и церезина, которые образуют сетку – кристаллический каркас. Незастывшая часть нефтепродукта находится внутри сетки и таким образом становится неподвижной. Температура застывания нефтепродукта определяется по ГОСТ 20287–91 «Нефтепродукты. Методы определения

температур текучести и застывания». Фиксируют максимальную температуру, при которой уровень нефтепродукта в пробирке, наклоненной под углом 45°, остается неподвижным в течение определенного времени. Эта температура принимается за температуру застывания нефтепродукта.

Вязкостью называют свойство жидкостей или газов оказывать сопротивление перемещению двух смежных слоев относительно друг друга. Это свойство также называют внутренним трением. Его природа связана с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия.

Сопротивление, оказываемое жидкостью при перемещении относительно друг друга двух её слоев площадью 1 м² каждый, находящихся на расстоянии 1 м, со скоростью 1 м/с под действием приложенной силы в 1Н называется **динамической вязкостью** (μ). Динамическая вязкость измеряется в СИ в Па·с (Паскаль-секунда). В системе СГС за единицу динамической вязкости принят один пуаз (П) или его сотая доля сантипуаз (сП). Пуаз – это динамическая вязкость жидкости, оказывающей взаимному перемещению двух ее слоев площадью в 1 см², находящихся друг от друга на расстоянии 1 см и перемещающихся друг относительно друга со скоростью 1 см/сек, силу сопротивления, равную 1 дина. Паскаль-секунда в 10 раз больше пуаза: 1 П = 0,1 Па·с

В нефтепереработке чаще используют кинематическую вязкость. **Кинематическая вязкость** (ν) – это отношение динамической вязкости жидкости к её плотности при температуре определения: $\nu = \mu/\rho$. В системе СИ единица кинематической вязкости имеет размерность м²/с (также используют мм²/с). Распространенными единицами кинематической вязкости (в системе СГС) являются Стокс (Ст) и сантистокс (сСт); 1 Ст = 1·10⁻⁴ м²/с = 1 см²/с.

Вязкость определяется фракционным составом нефти и её температурой (чем она выше и больше количество лёгких фракций, тем ниже вязкость), а также содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (чем их больше, тем вязкость выше). Вязкость повышается с увеличением молекулярной массы, при наличии боковых заместителей в молекулах алканов и алкенов, при увеличении числа циклов. При повышении температуры вязкость резко уменьшается.

Вязкость нефти и нефтепродуктов в значительной степени влияет на фильтрационную способность их через различные конструкции резервуаров. Светлые нефтепродукты (бензины, лигроины и керосины) и легкие фракции нефтей с малой вязкостью обладают высокой степенью просачиваемости через большинство неметаллических материалов и даже через сварные швы. Темные нефтепродукты (котельное топливо, битумы и пр.), смазочные масла и тяжелые нефти, имея более высокую вязкость, обладают малой фильтрационной способностью. Вязкость определяет расход энергии на перекачку нефти по трубопроводам, мощность подогрева устройств, эксплуатационный режим нефтепродуктопроводов.

Определение вязкости нефти и нефтепродуктов проводят по ГОСТ 33–2016 «Нефть и нефтепродукты. Определение кинематической и динамической вязкости» при помощи вискозиметра. Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения в секундах определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при известной и постоянно контролируемой температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра.

Плотность является важнейшей нормируемой характеристикой нефти и нефтепродуктов. Она характеризует состав и качество нефти и легкость отстаивания её от воды. Объем нефти и нефтепродуктов меняется с изменением температуры, поэтому используя плотность, можно выражать их количество в массовых единицах при приеме, отпуске и учете нефти и нефтепродуктов, т.к. масса не зависит от температуры.

Абсолютная плотность (d , ρ) – величина, определяемая как отношение массы вещества к занимаемому им объёму (кг/м³). Для нефти и нефтепродуктов обычно

пользуются **относительной плотностью**, определяемой как отношение плотности нефти к плотности воды при определенной температуре.

$$\rho_{t_B}^{t_H} = \frac{\rho_H^{t_H}}{\rho_B^{t_B}}$$

где $\rho_{t_B}^{t_H}$ – относительная плотность, безразмерная величина; $\rho_H^{t_H}$ – плотность нефтепродукта при температуре t_H (кг/м³, г/см³); $\rho_B^{t_B}$ – плотность воды при температуре t_B (кг/м³, г/см³). В России приняты $t_H = 20$ °С, $t_B = 4$ °С, поэтому относительная плотность обозначается d_4^{20} или ρ_4^{20} . Численные значения абсолютной и относительной плотности в этом случае совпадают, так как плотность воды при 4 °С равна единице. В США и в Англии t_H и t_B приняты равными 60 °F (15,6 °С), поэтому относительная плотность обозначается ρ_{15}^{15} . В США и других странах широко используется величина плотности, измеряемая в градусах API (American Petroleum Institute).

Относительная плотность нефтей в основном изменяется в пределах 0,65–1,05 (обычно 0,82–0,95) г/см³. Обычно плотность уменьшается с ростом температуры, растёт с увеличением геологического возраста и глубины залегания нефти. Различие в плотности нефтей связано с различием в количественном соотношении углеводородов отдельных классов: так нефти с преобладанием алканов легче нефтей, богатых ароматическими углеводородами. Нефти, содержащие значительный процент смолистых соединений, характеризуется плотностью выше 1,0. Изменение плотности нефти в процессе ее добычи, сбора и подготовки, транспорта и хранения зависит от температуры, давления, содержания растворенного нефтяного газа, содержания эмульгированной пластовой воды. Плотность нефтепродуктов, вырабатываемых из определенных фракций нефти, соответственно составляет:

- бензины – 730–760 кг/м³
- керосины – 780–830 кг/м³
- дизельные топлива – 840–850 кг/м³
- мазут – 950 кг/м³
- масла – 880–930 кг/м³

Плотность, относительная плотность или плотность в градусах API необходимы для пересчета измеренных объемов в объемы при стандартной температуре, при товарно-коммерческих операциях с нефтью, подготовленной к транспортированию по магистральным нефтепроводам, наливным транспортом для переработки и/или поставки на экспорт. Чем меньше плотность нефти, тем выше ее стоимость на мировом рынке.

Плотность нефти определяют ареометром, гидростатическими весами Вестфалля-Мора, пикнометром или автоматическими цифровыми плотномерами.

Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API нефти и нефтепродуктов проводят по ГОСТ 33364–2015 «Нефть и нефтепродукты жидкие. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром». Значения плотности определяют стеклянным ареометром при температуре окружающей среды и приводят к стандартной температуре, учитывая поправки и используя результаты вычисления и международные стандартные таблицы.

Определение плотности нефти и нефтепродуктов ареометром выполняется также по ГОСТ 3900–2022 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности». Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показаний по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С с использованием справочных таблиц.

Анализ нефтяных масел

1. Классификации нефтяных масел. Химический состав и структура компонентов масляных фракций нефти. Влияние химического состава на физико-химические и эксплуатационные свойства масел.

2. Основные показатели качества нефтяных масел и экспериментальные методы их определения.

Классификации и химический состав нефтяных масел

Нефтяные масла (чаще используется название минеральные масла) – жидкие смеси высококипящих углеводородов (температура кипения 300–600 °С), главным образом алкилнафтяных и алкилароматических, получаемые переработкой нефти. Основной объем масел вырабатывают с применением экстракционных процессов разделения сырья (дистиллятов и гудронов): селективной очистки растворителем (фенолом, фурфуролом или N-метил-пирролидоном), деасфальтизации гудронов пропаном и сольвентной депарафинизацией рафинатов селективной очистки в кетонсодержащем растворителе.

Мазут перегоняют в вакууме для предотвращения разложения компонентов, входящих в его состав, получая масляные дистилляты для приготовления смазочных масел и пластичных смазок: соляровый, трансформаторный, веретённый, автоловый, цилиндрический и кубовый остаток – гудрон (или полугудрон). Из гудрона (полугудрона) путем их глубокой обработки получают наиболее вязкие смазочные масла и битум.

- 300–400 °С – легкая фракция;
- 400–450 °С – средняя фракция;
- 450–490 °С – тяжелая фракция;
- более 490 °С – гудрон.

Большинство нефтяных масел используются в качестве смазочных материалов и предназначены для уменьшения интенсивности изнашивания и сил сопротивления в узлах трения. Но нефтяные масла используются также как гидравлические и смазочно-охлаждающие жидкости, электроизоляционные среды, поверхностно-активные вещества, мягчители, компоненты пластичных смазок, лекарственных препаратов и др. Нефтяные масла классифицируются по способу производства и по областям применения.

По способу получения или в зависимости от вида нефтяного сырья нефтяные масла делят на дистиллятные, получаемые вакуумной перегонкой мазутов, остаточные, получаемые из деасфальтизированных масляных гудронов, и компаундированные – подобранные по вязкости и другим показателям смеси дистиллятных и остаточных масел.

По областям применения или по назначению нефтяные масла разделяются на моторные масла, реактивные масла, трансмиссионные масла, промышленные масла, цилиндрические масла (для паровых машин), электроизоляционные масла, гидравлические, технологические масла и так называемые белые масла, используемые в медицине и парфюмерии.

Перечень смазочных масел, пластичных смазок и специальных жидкостей, допускаемых к применению в технике, их назначение и применение устанавливает ГОСТ 26191–84 «Масла, смазки и специальные жидкости. Ограничительный перечень и порядок назначения».

Наиболее представительны как по ассортименту, так и по объему производства, смазочные масла. Среди них наиболее значительной группой являются моторные масла, которые, в свою очередь, делятся на масла для карбюраторных, дизельных и поршневых авиационных двигателей. Промышленные масла предназначены для смазки станков, механизмов, насосов, прессов, приборов и другого промышленного оборудования. Турбинные масла – для смазывания и охлаждения подшипников паровых и газовых турбин, турбокомпрессоров и генераторов электрического тока. Также используют компрессорные масла – для воздушных и холодильных компрессоров, гидравлические масла, масла для паровых машин (цилиндрические и судовые), трансмиссионные и осевые масла. К несмазочным маслам относят электроизоляционные масла, которые подразделяют на трансформаторные, кабельные и конденсаторные. А также масла специального назначения – медицинское, парфюмерное.

Нефтяное базовое масло – основа большинства товарных смазочных масел, оно должно обеспечивать необходимые эксплуатационные свойства и удовлетворять

требованиям к качеству.

По составу базовое масло может быть:

- минеральным – сложная смесь углеводородов, полученных из нефти;
- синтетическим – органические соединения, полученные в результате целенаправленных химических реакций (полиальфаолефины, алкилбензолы и эфиры);
- полусинтетическим – смесь высококачественного минерального базового масла и синтетических базовых компонентов.

Химические соединения, входящие в состав масла, принято делить на три большие группы: углеводороды, гетероатомные соединения и микроэлементы. Углеводородные компоненты составляют основную часть масла, к ним относятся: парафиновые линейного и разветвленного строения, нафтеновые, нафтено-парафиновые, нафтено-ароматические и ароматические. Они имеют молекулярную массу 300–750 и содержат в составе молекул 20–60 атомов углерода. Гетероорганические соединения (содержащих кислород, серу и азот) являются основой смол, содержащихся в базовом масле. Химический состав оказывает влияние на физико-химические и эксплуатационные свойства масел. Поэтому все компоненты условно можно разделить на желательные и нежелательные. Желательными компонентами являются: изопарафины, нафтено-парафиновые, моно- и бициклические ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями. Содержание этих групп углеводородов в масле обеспечивает оптимальное сочетание эксплуатационных свойств и хорошую стабильность в процессе эксплуатации. Нежелательные компоненты: твердые парафины, полициклические арены, смолистые и асфальто-смолистые соединения.

Сложность смесей исключает возможность разделения нефтяных масел на индивидуальные углеводороды. Поэтому о химическом составе нефтяных масел судят по содержанию в них отдельных групп углеводородов. Содержание других соединений (% по массе): сераорганических от сотых долей до 5–7 (в расчете на S), азотистых – не более 0,5 (в расчете на N), металлоорганических – до 0,01.

Химический состав нефтяных масел обычно тем сложнее, чем выше их плотность и вязкость, т.к. с увеличением молекулярной массы углеводородов резко возрастает число их изомеров. В общем случае содержание отдельных групп углеводородов и иных соединений в нефтяных маслах определяется природой нефтяного сырья, глубиной и способом его очистки.

От углеводородного (химического) состава базового масла зависят вязкость, стабильность к окислению, поверхностная активность, растворяющая способность. От фракционного состава базового масла зависит испаряемость, характеризующая расход масла и степень его загущения в процессе эксплуатации, ведущего к образованию отложений.

Основные показатели качества нефтяных масел и экспериментальные методы их определения

Выявить и оценить качество масел различного назначения можно, изучая их физико-химические и эксплуатационные свойства. К первой группе свойств относятся вязкость, плотность, коксуемость, температура застывания, испаряемость, диэлектрические, оптические свойства. Под эксплуатационными понимают такие свойства масел, которые проявляются только в условиях их применения и определяют надежность и долговечность эксплуатации машин и механизмов. Основными показателями эксплуатационных свойств для большинства нефтяных масел являются стабильность к окислению, смазочная способность, вязкостно-температурные, защитные и коррозионные свойства.

Несмотря на то, что нефтяные масла эксплуатируются в разнообразных условиях и используются в различных целях, многие требования к ним имеют общий характер. Поэтому качество большинства масел оценивается одинаковыми физико-химическими показателями, а различие заключается в основном в их абсолютных значениях. Для каждого вида масел разработан и строго нормируется стандартами перечень физико-

химических свойств, зависящий от условий использования. Например, ГОСТ 12337–2020 «Масла моторные для дизельных двигателей. Технические условия», ГОСТ Р 59107–2020 «Масла базовые. Технические условия».

Вязкость относится к общим и основным характеристикам масел. От вязкости зависит способность масла выполнять свои функции при рабочей температуре, предотвращать потери энергии и износ материала. Она определяет толщину смазывающей пленки, надежность гидродинамического (жидкостного) трения, то есть режима смазки; текучесть и прокачиваемость при низких температурах; сохранение надежного смазывания при высоких температурах. Действительно, при низких температурах вязкость масла не должна быть слишком высокой, а при высокой температуре вязкость должна быть достаточно высокой.

Требования, предъявляемые к вязкости смазочных масел, весьма различны; они зависят от характера и скорости движения трущихся поверхностей, удельных нагрузок. Диапазон колебания вязкостей товарных масел очень велик. Так, вязкость автомобильных масел составляет 6–12 сСт, а для смазывания подшипников машин резиновой промышленности необходимо масло вязкостью 175–220 сСт (оба значения при 100 °С). Определение вязкости нефти и нефтепродуктов проводят по ГОСТ 33–2016 «Нефть и нефтепродукты. Определение кинематической и динамической вязкости» при помощи вискозиметра при температурах 50 и 100 °С. Для масел, используемых в арктических условиях («северные масла»), вязкость определяется также и при отрицательных температурах, –40 °С и ниже.

Вязкость масляных фракций, полученных из одной и той же нефти, растет с увеличением температурных пределов перегонки фракций. Вязкость фракций с одинаковыми пределами перегонки, полученных из разных нефтей или даже полученных из одной нефти, но очищенных разными способами, может оказаться неодинаковой. Вязкость зависит от углеводородного состава масляных фракций, который в свою очередь определяется химическим составом нефти и способом очистки. Наименьшую вязкость имеют алканы. Вязкость алканов при 50 °С составляет 7–9 сСт. Удаление алканов из масляных фракций увеличивает вязкость масел. Разветвленные алканы по вязкости незначительно отличаются от нормальных. Вязкость циклоалканов и аренов заметно выше, чем алканов, причем вязкость аренов выше, чем вязкость циклоалканов. При удалении из масляных фракций аренов и циклоалкано-аренов наблюдается снижение вязкости масел.

Вязкостно-температурные свойства. Для масел, работающих в широком диапазоне температур, в частности моторных, большое значение имеют вязкостно-температурные свойства. Необходимо, чтобы вязкость масел с уменьшением температуры повышалась не резко, т. е. чтобы кривая зависимости вязкости от температуры была по возможности более полой. Для оценки вязкостно-температурных свойств применяют **индекс вязкости (ИВ)**. Индекс вязкости – это безразмерный показатель, который показывает изменение вязкости масла при изменении температуры. Зависимость кинематической вязкости от температуры исследуемого масла сравнивают с кривыми изменения вязкости у эталонных масел и расчетным путём определяют ИВ. ГОСТ 25371–2018 «Нефтепродукты. Расчет индекса вязкости по кинематической вязкости» устанавливает методы расчета индекса вязкости нефтепродуктов в зависимости от кинематической вязкости при температуре 40 °С и 100 °С. Чем выше значение ИВ, тем более полая характеристика зависимости вязкости от температуры, т.е. чем выше численное значение индекса вязкости, тем меньше вязкость масла зависит от температуры (чем выше индекс вязкости, тем лучше). Масло с высоким индексом вязкости быстрее поступает в зону трения при низких температурах, а при высоких – эффективнее снижает износ.

Индекс вязкости сильно зависит от молекулярной структуры соединений, составляющих базовые минеральные масла. Наиболее пологую кривую зависимости вязкости от температуры имеют нормальные алканы, ИВ у них превышает 200. У алканов

с разветвленной цепью он ниже и уменьшается с увеличением степени разветвленности. Для циклических аренов и циклоалканов характерны следующие особенности:

- вязкостно-температурные свойства улучшаются с увеличением числа углеродных атомов в боковых алкильных цепях,
- ИВ снижается при увеличении числа колец в молекуле углеводорода,
- ИВ алкилзамещенных бензола, циклогексана, нафталина и декалина увеличивается с увеличением числа углеродных атомов в молекуле,
- циклоалканы имеют лучшие вязкостнотемпературные свойства, чем арены.

ИВ характеризует качество (глубину) очистки масла – чем выше ИВ, тем лучше очищено масло. Чтобы получить масла с высокими вязкостно-температурными свойствами, необходимо максимально удалить из масляных фракций смолисто-асфальтеновые вещества, извлечь (но не полностью) полициклические арены с короткими боковыми цепями. В масле должны быть полностью сохранены алкилзамещенные циклоалканы, аренов и нафтеноаренов с большим числом углеродных атомов в боковой цепи.

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

По ИВ масло делится на:

- низкоиндексные (ИВ не выше 80),
- среднеиндексные (ИВ равно 80–90),
- высокоиндексные (ИВ равно 90–95 и выше).

Подвижность при низких температурах. Смазочные масла должны прокачиваться при низких температурах, что связано с условиями их эксплуатации и транспортировки. Потеря подвижности масел при низких температурах происходит по двум причинам: из-за резкого повышения вязкости масла и вследствие появления в масле структур, состоящих из кристаллов твердых углеводородов. Низкотемпературные свойства масла, то есть возможность его эксплуатации при отрицательных температурах характеризует **температура застывания**. Определяют по ГОСТ 20287–91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания», предварительно нагревая образец испытуемого нефтепродукта с последующим охлаждением его с заданной скоростью до температуры, при которой образец остается неподвижным. Температура застывания нефтяных масел может быть от 17 °С у тяжелых цилиндрических до минус 45–60 °С у некоторых моторных и промышленных. Большинство базовых масел имеют температуры застывания в интервале 0–минус 15 °С. Масла с температурой застывания ниже минус 30 °С представляют собой маловязкие базовые масла, являющиеся основами трансформаторных, авиационных, некоторых гидравлических, а также зимних моторных и трансмиссионных масел. Например, для масел, применяющихся в турбореактивных авиационных двигателях, температура застывания должна быть не выше минус 55 °С. Низкозастывающие масла получают, удаляя из фракций твердые алканы, полициклические арены и нафтеноарены с короткой цепью.

Допустимый высокотемпературный предел использования нефтяных масел косвенно характеризуется **температурой вспышки**. Для различных сортов масел температура вспышки колеблется от 120 до 300° С. Температура вспышки масел характеризует наличие в масле низкокипящих компонентов и связана с таким показателем моторных масел, как испаряемость в процессе эксплуатации. Определяют по ГОСТ 4333–2021

«Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле» и ГОСТ 6356–75 «Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле». Чем ниже температура вспышки моторного масла, тем оно интенсивнее испаряется и сгорает на высокотемпературных поверхностях, а также загрязняет двигатель золой, сажей и прочими продуктами горения. Более качественным является моторное масло, имеющее более высокое значение температуры вспышки. У современных моторных масел температура вспышки превышает 200 °С, обычно она равна 210–230 °С и выше.

Химическая и термоокислительная стабильность. Для масел (турбинных, компрессорных, моторных и др.), которые многократно циркулируют через узлы трения, одним из важнейших показателей является стойкость против окисления кислородом воздуха. Окисление компонентов масла представляет собой сложный процесс, развитие которого зависит от химического и, прежде всего, углеводородного состава масел, а также от условий эксплуатации. Наиболее быстро и глубоко процессы окисления и уплотнения протекают при высоких температурах (200–300 °С) в двигателях внутреннего сгорания и компрессорах. Нефтяные масла в рабочих условиях подвергаются воздействию кислорода при повышенных температурах и каталитическом влиянии металлов смазываемых частей механизмов. Наиболее стабильными являются масла, не содержащие смолистых, сернистых и кислородных соединений. По химической стабильности наилучшими свойствами обладают малоциклические циклоалканы и арены, а также гибридные нафтено-ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями. Первичными продуктами окисления углеводородов являются пероксиды, которые затем разлагаются и превращаются в другие кислородсодержащие соединения. Накопление кислородсодержащих соединений, продуктов окислительной полимеризации и конденсации, жирных и нафтеновых кислот в масле вредно сказывается на эксплуатационных свойствах. В условиях длительной эксплуатации происходит усиление коррозионных процессов, выпадение осадков (шлама), нагарообразование. Шлам и нагар, откладываясь на поверхностях, приводят к перегреву, ухудшению компрессии, возрастанию износа, экономическим потерям.

По ГОСТ 18136–2017 «Масла. Метод определения стабильности против окисления» окисление образцов испытуемого масла проводят в специальных аппаратах. В качестве окислителя используют сжатый воздух или газообразный кислород. Окисление проводят при заданной температуре в течение заданного промежутка времени в присутствии катализатора (медь, железо или растворимые нафтены металлов) или без катализатора. Определяют абсолютные значения показателей образцов масла после окисления и сравнивают их со значениями показателей, полученными до окисления. Метод используют для условной оценки склонности масел к старению в условиях эксплуатации двигателей машин и агрегатов. Стабильность к окислению определяет сохранение первоначальных физико-химических и эксплуатационных свойств масла, включая его минимальную коррозионную активность в процессе эксплуатации, кислотное число, содержание нерастворимого осадка.

Коррозионная активность. Соприкасаясь с нефтяным маслом, металлы могут разрушаться (корродировать) вследствие химического или электрохимического взаимодействия. Коррозионные свойства масел зависят от наличия в них органических кислот, перекисей и других продуктов окисления, сернистых соединений, неорганических кислот, щелочей и воды. Присутствие в свежих маслах органических (нафтеновых) кислот и сернистых соединений связано с их неполным удалением в процессе очистки. Коррозионность свежего масла, в котором присутствуют природные органические кислоты и сернистые соединения, незначительна, но резко возрастает в процессе эксплуатации. Оценку коррозионной стойкости производят по **кислотному числу** (мг КОН/1 г масла), по ГОСТ 5985–2022 «Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа». Метод определения общего кислотного числа, кислотного числа

сильных кислот, кислотности, общего щелочного числа, щелочного числа сильных щелочей в нефтепродуктах и смазочных материалах устанавливает ГОСТ 11362–96 «Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования». Навеску масла для испытания растворяют в определенном растворителе и титруют потенциометрически спиртовым раствором гидроксида калия или соляной кислотой при использовании стеклянного, каломельного или хлорсеребряного электродов. Точку эквивалентности определяют графически. Коррозионные свойства масел усиливаются при повышении температуры, а также в присутствии кислорода и воды. Поэтому **содержание воды** нормируется и определяется по ГОСТ 2477–65 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды». Вода должна отсутствовать или может содержаться в следовых количествах. Также должны отсутствовать селективные растворители, механические примеси, водорастворимые кислоты и щелочи. Определение осуществляется в соответствии с ГОСТ 6370–2018 «Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей», ГОСТ 6307–75 «Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей».

В зависимости от назначения масла проводят испытание на **коррозионную активность** по отношению к определенным металлам, применяются пластинки из стали, меди, свинца. Отполированную металлическую пластинку опускают в нагретое до установленной температуры исследуемое масло. Определения проводят по ГОСТ ISO 2160–2013 «Нефтепродукты. Определение коррозионного воздействия на медную пластинку» и ГОСТ 20502–75 «Масла и присадки к ним. Методы определения коррозионности».

С противоизносными, антинагарными и коррозионными свойствами масел связаны также показатели зольности коксуемости, склонности к образованию осадка в двигателях внутреннего сгорания. Определение **зольности** проводят гравиметрическим методом по ГОСТ 1461–75 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности» и выражают процентным отношением образовавшейся золы к массе пробы масла, взятой для анализа. Зольность масла позволяет судить о количестве несгораемых примесей в маслах без присадки, а в маслах с присадками – о количестве введенных зольных присадок. Значения зольности варьируются в широком диапазоне. Зольность масел, не содержащих присадок, не превышает 0,05 % по массе. У масел с присадками зольность не должна быть менее 0,4 %, а у высококачественных марок масел не менее 1,15–1,65 % по массе.

Склонность масел к **образованию отложений** оценивается по ГОСТ 20991–75 «Масла моторные. Метод оценки склонности масел к образованию отложений при высоких температурах» Сущность метода заключается в испытании масла на специальной одноцилиндровой карбюраторной установке течение 120 ч при заданных температурах с последующей оценкой нагаро- и лакоотложений на поршне.

Коксуемость – характеристика качества остаточных масел (в дистиллятных коксуемость весьма незначительна), и склонности к нагаро- и лакообразованию в камерах сгорания в процессе эксплуатации. Значение коксуемости зависит от глубины и качества процессов деасфальтизации и селективной очистки при производстве масла. Чем меньше коксуемость, тем выше степень очистки масла, и тем дольше период его эксплуатации. ГОСТ 19932–99 «Нефтепродукты. Определение коксуемости методом Конрадсона» устанавливает метод определения массовой доли коксового остатка, %, образовавшегося после выпаривания и пиролиза нефтепродуктов, которые частично подвергаются разложению в процессе перегонки при атмосферном давлении. Коксовый остаток характеризует склонность нефтепродукта к коксообразованию. Чем больше в масле содержится смолисто-асфальтеновых веществ и высокомолекулярных полициклических углеводородов с ненасыщенными кольцами, тем выход кокса будет больше. Для маловязких масел коксуемость обычно составляет не более 0,1–0,15 %, для масел с большой вязкостью – до 0,7 %.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ К ЛАБОРАТОРНЫМ ЗАНЯТИЯМ

Лабораторный практикум состоит из нескольких работ. Перед началом выполнения каждой работы проводится собеседование преподавателя со студентами (коллоквиум) по контрольным вопросам. Студент объясняет правила техники безопасности, план проведения работы, особенности выполнения отдельных операций, устройство необходимых приборов и установок, правила работы с ними, приводит все необходимые расчеты. К выполнению каждой работы можно приступать только после получения разрешения преподавателя.

Приступая к выполнению лабораторной работы необходимо:

- Изучить теоретические основы аналитического метода, нормативные документы.
- Изучить технику и методику выполняемой работы; установить перечень используемых реагентов, посуды, оборудования, вспомогательных материалов; последовательность выполняемых операций.

- Убедиться в правильности сборки прибора; проследить, чтобы внутреннее пространство приборов всегда было соединено с атмосферой. Показать собранный прибор преподавателю или лаборанту.

- Проверить соответствие взятых веществ, указанных в описании работы.
- Выяснить до начала эксперимента все стадии работы, возможные побочные процессы, свойства используемых веществ, технические приемы работы.

- Уделить особое внимание требованиям техники безопасности при проведении работы, выявить возможные опасные ситуации и знать способы их предотвращения.

Выполнение указанных правил не только обеспечивает личную безопасность работающего, но и является проявлением заботы о безопасности находящихся рядом товарищей.

При выполнении лабораторных работ следует вести лабораторный (рабочий) журнал, в который записываются все расчеты, наблюдения, результаты опытов и схемы приборов.

По каждой лабораторной работе проводится собеседование с обсуждением полученных результатов.

Требования к оформлению лабораторных работ

Методические указания к лабораторным работам включают теоретический материал, методики определения показателей качества нефтепродуктов, их эксплуатационных характеристик, описание лабораторных установок, цели и задачи работ, последовательность их выполнения, расчет показателей и порядок обработки результатов.

При подготовке к работе следует ознакомиться с основными теоретическими положениями и порядком выполнения работы. Ознакомиться с лабораторной посудой и приборами, которые предлагается использовать в работе. Разобрать формулы, выяснить, какие величины и с какой точностью будут определяться, каковы их размерности. Начертить в лабораторном журнале таблицы, в которые будут заноситься экспериментальные данные. Изучить опасные свойства веществ, используемых в проведении эксперимента, и безопасные методы работы с ними.

Все записи должны вестись в лабораторном журнале, использование черновиков не допускается. В лабораторном журнале необходимо точно отразить личные наблюдения и отклонения от методики, если они были. Следует указать продолжительность отдельных операций и ту стадию работы, на которой она была прервана, а также, сколько времени продолжался перерыв.

Перед началом работы обучающиеся сдают допуск к работе по вопросам самоконтроля, включающий теоретические основы изучаемого раздела лекционного курса, которому посвящена лабораторная работа, а также экспериментальную часть работы.

По результатам эксперимента оформляется отчет по работе, содержащий: дату и время начала и окончания работы, название работы, цель работы, экспериментальную

часть, выводы по работе. В экспериментальной части приводятся требования техники безопасности, описание используемых реактивов и оборудования, характеристика анализируемого объекта, необходимые справочные данные, подготовка к проведению анализа, схема установки (при наличии), описание хода проведения эксперимента, таблицы экспериментальных данных.

Также записывают уравнения протекающих процессов, если они имеют место. Приводят расчеты в соответствии с методикой, весовые и молярные количества реагентов записывают в таблицу. Пользуясь справочными данными, указывают физические свойства (температура кипения, температура плавления, показатель преломления, плотность) веществ, если этого требует выполнение работы. Для минеральных кислот и растворов щелочей обязательно указывают их концентрацию и плотность раствора данной концентрации.

В расчетной части приводятся уравнения процессов, формулы и вычисления, графики зависимостей, метрологическая обработка результатов, оценка сходимости и погрешности. В выводах должен быть дан анализ полученных результатов. Отчет оформляется на листах А4 и сдается преподавателю.

После проведения лабораторных работ обучающийся должен знать:

- теоретические основы методов химического анализа;
- принципы работы аналитического оборудования;
- основные источники углеводородного сырья и требования, предъявляемые к ним;
- классификацию товарных нефтепродуктов.

После проведения лабораторных работ обучающийся должен уметь:

- организовывать индивидуальную и коллективную работу;
- организовывать рабочее место;
- проводить анализ качества нефтепродуктов;
- определять основные физико-химические свойства и показатели.

После проведения лабораторных работ обучающийся должен владеть:

- навыками безопасной работы и охраны труда;
- методами анализа сырья и вспомогательных материалов;
- методами расчетов основных показателей нефтепродуктов и обработки результатов анализа.

Техника безопасности

Во время проведения лабораторных работ по исследованию нефтепродуктов используются электроприборы, нагревательные приборы, ядовитые и огнеопасные вещества, хрупкие стеклянные приборы и химическая посуда. Нефтепродукты и многие органические вещества являются горючими, легковоспламеняющимися, токсичными и могут проникать в организм в виде паров и через кожу. Пары раздражают верхние дыхательные пути, слизистые оболочки носа и глаз. Они могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. Действие кислот и щелочей вызывает ожоги кожи и слизистых оболочек. В некоторых измерительных приборах (термометрах) содержится ртуть, пары которой очень токсичны и вызывают острые отравления. Поэтому все студенты обязаны выполнять правила поведения и работы в химической лаборатории.

1. В химической лаборатории нельзя находиться в верхней одежде. Студенты должны работать в халатах, волосы должны быть убраны, необходимо пользоваться резиновыми перчатками и защитными очками.
2. Во время работы в лаборатории соблюдать чистоту, тишину и порядок, не отвлекать и не мешать выполнять работу другим студентам.
3. Студенты могут находиться в лаборатории только с разрешения преподавателя или лаборанта. Не допускается присутствие в лабораториях посторонних лиц во время проведения работ. Запрещается производить в лаборатории какие-либо работы, не связанные с профессиональной деятельностью.
4. В лаборатории недопустимо скопление паров нефтепродуктов и

других токсичных веществ, поэтому все работы проводят при включенной вытяжной вентиляции.

5. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, его не следует загромождать бумагами, посудой и реактивами. Запрещается класть на рабочие столы одежду, вещи, сумки и любые посторонние предметы. Нельзя загромождать проходы между рабочими столами.

6. В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки, курить.

7. Категорически запрещается пробовать химические реактивы на вкус. Запах соединений определяют, осторожно направляя его пары легким движением руки. Нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

8. Нельзя заглядывать в склянки и бутылки сверху, все наблюдения необходимо вести через боковую стенку сосуда.

9. Необходимо следить, чтобы химические реактивы не попали на одежду, кожу. Во время работы нельзя подносить руки к лицу, глазам, волосам.

10. Перед проведением каждой операции необходимо убедиться в исправности посуды и оборудования, правильном выборе химических реактивов.

11. Следует бережно и аккуратно обращаться с лабораторной химической посудой, приборами и оборудованием, а в случае затруднений – обращаться за советом к преподавателю или лаборанту.

12. Лабораторные работы выполняются по два человека. Запрещается выполнять химический эксперимент одному.

Перед началом работы работающие в химических лабораториях должны:

1. Надеть спецодежду и иметь при себе индивидуальные средства защиты.

2. Изучить методику выполнения лабораторной работы, инструкции к приборам, последовательность выполнения операций. Прослушать текущий инструктаж преподавателя по проведению лабораторной работы.

3. Проверить исправность оборудования, обращая внимание на состояние корпусов приборов, соединительных проводов, коммутационных устройств (вилки, розетки), резиновых шлангов. Запрещается работать на неисправном оборудовании. При обнаружении повреждений немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.

Во время работы студенты должны соблюдать общие правила поведения и работы в химических лабораториях, выполнять требования техники безопасности при работе со щелочными металлами, кислотами и щелочами, органическими веществами, нефтепродуктами, нагревательными приборами, стеклянной посудой; меры противопожарной безопасности.

1. Использовать химические реактивы, указанные в лабораторной работе, обращая внимание на формулы веществ, их концентрации и последовательность использования. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

2. Реактивы после использования закрывать теми же пробками, сразу ставить на место. Передавать реактивы можно только в закрытом состоянии. Запрещается ходить с реактивами по аудитории.

3. Все образцы нефтепродуктов должны находиться в исправной стеклянной или пластиковой посуде с плотно закрывающимися пробками.

4. Необходимый объем растворов измеряется пипетками или другой мерной посудой. Лишнее количество реактивов нельзя выливать обратно в склянку. Нельзя засасывать реактивы в пипетку ртом, нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором.

5. Твердые реактивы нельзя брать руками, необходимо пользоваться шпателями или капсулаторками.

6. При работе с кислотами следует наливать кислоту в воду. Запрещается наливать воду в кислоту, так как может произойти выброс кислоты

вследствие сильного разогревания смеси. Разбавлять серную кислоту можно только в термостойкой посуде. Концентрированные соляную и азотную кислоты необходимо переливать только в вытяжном шкафу.

7. При работах с едкими щелочами и концентрированными кислотами (серной, азотной, соляной) необходимо надевать защитные очки и резиновые перчатки.

8. Растворять гидроксиды калия и натрия следует в защитных очках, медленно прибавляя их к воде небольшими порциями. Твердую щелочь надо брать шпателем или щипцами, а не руками.

9. При работе со щелочными металлами необходимо соблюдать особую осторожность, не допуская их соприкосновения с водой. Вынимать металлический натрий и калий следует только сухим пинцетом. Щелочные металлы нельзя брать руками. Керосин с поверхности кусочков металла удаляют фильтровальной бумагой. В реакции используют кусочки не больше горошины. Нельзя наклоняться над стаканом во время реакции. Категорически запрещается выбрасывать остатки щелочных металлов в канализацию, урну.

10. В качестве нагревательных приборов используют электрические плитки с закрытой спиралью, водяные и песочные бани, колбонагреватели. Запрещается использовать неисправные электронагревательные приборы.

11. Нельзя прикасаться или брать нагретые приборы и посуду голыми руками, следует использовать держатели, тигельные щипцы, защитные тканевые перчатки.

12. Нельзя нагревать закупоренными никакие сосуды или аппараты.

13. Запрещается нагревать легковоспламеняющиеся жидкости (нефтепродукты, ацетон, бензол, толуол, спирты, диэтиловый эфир и др.) на открытом огне, вблизи открытого огня или в открытых сосудах. Указанные вещества разрешается нагревать с обратным холодильником или перегонять на водяной или воздушной бане с закрытым электрообогревом.

14. Нельзя выливать нефтепродукты, эфир, эфирные растворы и другие ЛВЖ в водопроводные раковины. Для слива этих веществ имеются специальные ёмкости в вытяжном шкафу.

15. Запрещается оставлять включенные действующие установки и нагревательные приборы без присмотра.

16. При работе со стеклянными приборами следует соблюдать осторожность, не применять больших усилий при сборке и разборке пришлифованных частей прибора.

17. Осколки разбитой посуды убирают с помощью веника и совка, но ни в коем случае не руками.

По окончании работы необходимо:

1. Проверить и привести в порядок рабочее место, выключить воду, отключить приборы и аппараты, вымыть руки.

2. Грязную посуду складывают на специальные противни. Не следует оставлять грязную посуду на рабочем столе.

3. Содержимое колб после лабораторной работы сливают в специально отведенные емкости. Нельзя выливать химические реактивы в канализацию.

Оказание первой помощи при ожогах и других несчастных случаях

1. При термических ожогах на обожженное место необходимо немедленно сделать примочку с этиловым спиртом или раствором перманганата калия.

2. При ожогах кислотами необходимо сразу промыть обожженное место большим количеством воды, а затем 3 % раствором бикарбоната натрия.

3. При ожогах щелочами необходимо обильно промыть обожженное место проточной водой, а затем разбавленным (2-3 %) раствором уксусной кислоты и опять

большим количеством воды.

4. При попадании кислоты или щелочи в глаз необходимо немедленно промыть глаз большим количеством воды. Затем глаз необходимо в случае попадания кислоты промыть разбавленным раствором бикарбоната натрия, а в случае щелочи – раствором борной кислоты. После этого нужно немедленно обратиться к врачу.

5. При порезах стеклом обязательно удалить осколки стекла из раны, обработать пораненное место спиртовым раствором йода и перевязать.

Действия при возникновении местного пожара

1. При возникновении пожара необходимо: а) немедленно погасить спиртовки и выключить электронагревательные приборы; б) убрать подальше от огня все горючие вещества и склянки с горючими жидкостями; в) очаг пожара спокойно, но быстро засыпать песком или потушить пламя с помощью огнетушителя.

2. Нельзя заливать водой загоревшиеся ЛВЖ (нефтепродукты, бензол, петролейный эфир, диэтиловый эфир, толуол, гексан и др.), так как это во многих случаях приводит к растеканию пламени и расширению зоны пожара.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Для успешного освоения дисциплины необходимы химические знания и представления в области неорганической, аналитической, органической химии. При отсутствии базовых химических знаний невозможно в полной мере сформировать знания о химии нефти и нефтепродуктов, а также о способах и методах контроля их качества. Поэтому студенты должны самостоятельно восполнить пробелы в знаниях по основным разделам химии. Знание химических закономерностей, реакционной способности веществ, условий протекания химических процессов способствуют формированию диалектического мышления, выработке научного взгляда на природу. Важно не только знать строение и свойства химических соединений, но и уметь прогнозировать их поведение в зависимости от изменения условий. Для успешного усвоения материала студент должен кроме аудиторной работы заниматься самостоятельно. Самостоятельная работа является активной учебной деятельностью, направленной на качественное решение задач самообучения, самовоспитания и саморазвития. Самостоятельная работа студентов выполняется без непосредственного участия преподавателя, но по его заданию и в специально отведённое для этого время.

Самостоятельная работа студентов включает самостоятельную проработку теоретического материала, работу с литературой, подготовку к лекциям, лабораторным занятиям, составление конспектов, оформление отчетов по лабораторным занятиям, самостоятельное исследование теоретического материала, подготовку к зачету.

Для эффективного усвоения теоретический материал разделен на четыре крупных блока. Подготовку по каждому блоку вопросов необходимо начинать по мере рассмотрения материала на лекциях. После прочтения каждой лекции студенту необходимо тщательно проработать тему. Это способствует закреплению материала и подготовке к восприятию следующей темы. Кроме того, лекционный материал дополняется вопросами, выносимыми на лабораторные занятия. Студент, успешно готовившийся в течение семестра к занятиям и защитивший все лабораторные работы, не испытывает трудностей при подготовке к зачету. Для наиболее успешного процесса обучения существуют также дополнительные формы организации учебного процесса, такие как индивидуальные занятия и консультации. Цель дополнительных форм – восполнение пробелов в знаниях, выработки умений и навыков, удовлетворение повышенного интереса к предмету.