

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН  
КАСПИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГИЙ И  
ИНЖИНИРИНГА имени Ш.ЕСЕНОВА  
КАФЕДРА ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**АККЕНЖЕЕВА А.Ш.**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Актау, 2012 г.

УДК 665.6/.7(075.8)  
ББК 35.50  
А 39

Рецензенты: Д.т.н., доцент Алматинского гуманитарно-технического университета Абдибаттаева М.М., к.х.н., доцент Каспийского государственного университета технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова Туркменбаева М.Б.

**А 39 Аккенжеева А.Ш.**

Учебно-методическое пособие по определению физико-химических свойств органических веществ. – Актау: КГУТиИ, 2012.- 83 с.

ISBN 978-601-7349-40-0

В учебно-методическом пособии в качестве помощи студентам при освоении курса «Химия и физика органических веществ» освещены основные свойства и состав различных органических веществ: нефти, нефтепродуктов, твердых горючих ископаемых, полимеров и подробно рассмотрены методики определения их химического состава и физико-химических свойств .

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов специальности «Химическая технология органических веществ»

УДК 665.6/.7(075.8)  
ББК 35.50

Печатается по решению Учебно-Методического Совета Каспийского государственного университета технологий и инжиниринга им. Ш. Есенова

ISBN 978-601-7349-40-0

©КГУТиИ им.Ш.Есенова, 2012

## ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический и социальный прогресс всегда сопровождается увеличением потребляемой энергии и освоением новых более эффективных видов энергоресурсов. Трудно представить жизнь современного человека без энергии, света, тепла, связи, радио, телевидения, современной бытовой техники и транспорта. Без энергии невозможно развитие кибернетики, средств автоматизации вычислительной техники и космической техники и т.д. Естественно поэтому, что потребление энергии и соответственно энергоресурсов непрерывно возрастало и особенно бурно в XX в.

Более 90% потенциальных запасов органических горючих ископаемых мира составляют твердые горючие ископаемые (каменные и бурые угля, антрацит, сланцы, торф и др.). Роль и значение их по сравнению с жидкими и газообразными горючими ископаемыми были преобладающими в прошлом и до середины нынешнего столетия и остаются весьма значительными в современной мировой экономике. Основная доля добываемых твердых горючих ископаемых продолжает использоваться как энергетическое топливо.

Особенно велико современное экономическое значение нефти и газа. Нефть и газ — уникальные и исключительно полезные ископаемые. Продукты их переработки нужны и для мирного труда, и для обороны государства. Их применяют практически во всех отраслях промышленности, на всех видах транспорта, в военном и гражданском строительстве, сельском хозяйстве, быту, энергетике и т.д.

За последние несколько десятилетий из нефти и газа стали в больших количествах вырабатывать разнообразные химические материалы, такие как пластмассы, синтетические волокна, синтетический каучук, лаки, краски, моющие средства, минеральные удобрения и многое другое. Не зря нефть называют “черным золотом”. Природный газ - это не только высококачественное топливо для выработки электроэнергии, тепла, он широко применяется в различных отраслях промышленности. XX в. называют веком нефти и газа. Не случайно, что проблеме обеспечения страны запасами нефти и газа во всем мире уделялось и продолжает уделяться исключительно серьезное внимание. Нефть и газ определяют не только экономику и технический потенциал, но часто и политику государства.

Поэтому изучение физико-химических свойств нефти, нефтепродуктов, полимеров, твердых горючих ископаемых является актуальным и важным.

В данном учебно-методическом пособии рассмотрены основные свойства и состав нефти, газа, полимеров, твердых горючих ископаемых, методики определения химического состава и физико-химических свойств.

Изучение основных особенностей строения и свойств высокомолекулярных соединений и углеводородных материалов лежит в основе синтеза и технологии переработки пластических масс, композиционных материалов, эластомеров, нефти, газа и ТГИ.

# 1. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ И МЕТОДИКИ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

## 1.1. Плотность

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

В исследовательской практике определяется относительная плотность. Относительной плотностью называется отношение плотности нефти или нефтепродукта при  $20^\circ\text{C}$  к плотности дистиллированной воды (эталонного вещества) при  $4^\circ\text{C}$ , т. е. отношение массы нефти или нефтепродукта при  $20^\circ\text{C}$  к массе такого же объема дистиллированной воды при  $4^\circ\text{C}$ . Относительную плотность обозначают  $\rho_4^{20}$ . Умножив значение относительной плотности на 1000, можно получить плотность в  $\text{кг/м}^3$ .

Плотность нефти и нефтепродукта зависит от температуры. С повышением температуры их плотность снижается. Зависимость плотности от температуры основана на линейном законе:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \gamma(t - 20), \quad (1.1.)$$

где  $\rho_4^t$  – относительная плотность при температуре анализа;  $\rho_4^{20}$  – относительная плотность при  $20^\circ\text{C}$ ;  $\gamma$  – средняя температурная поправка плотности на  $1^\circ\text{C}$ ;  $t$  – температура, при которой проводится анализ,  $^\circ\text{C}$ .

Эта зависимость строго справедлива в интервале температуры от 0 до  $50^\circ\text{C}$  и для нефтей (нефтепродуктов), не содержащих большого количества твердого парафина и ароматических углеводородов.

Плотность  $\rho$  нефтепродуктов в пределах температуре  $t = 20 - 250^\circ\text{C}$  можно определить по формуле:

$$\rho_t = 1000\rho_4^{20} - \frac{0,58}{\rho_4^{20}}(t - 20) - \frac{[t - 1200(\rho_4^{20} - 0,68)]}{1000}(t - 20) \quad (1.2)$$

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

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

Следует иметь в виду, что расчетные методы определению свойств нефтей и нефтепродуктов менее точны, чем экспериментальные. Это связано с тем, что математические зависимости получают на конкретном статистическом

материале (исследуются определенные нефти и нефтепродукты при различном числе экспериментов). Расчетные методы необходимо применять только для ориентировочной оценки показателей свойств нефти (нефтепродукта). Исследование новых нефтей неизвестного химического состава должно основываться на экспериментальных методах.

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

Молекулярная масса. Молекулярная масса нефти и нефтепродуктов имеет лишь усредненное значение и зависит от состава и количественного соотношения компонентов смеси. Первый представитель жидких углеводородов нефти пентан имеет молекулярную массу 72. У смолистых веществ нефти она может достигать 1500—2000. Для многих нефтей средняя молекулярная масса находится в пределах 250—300. По мере увеличения пределов кипения нефтяных фракций молекулярная масса их ( $M_{cp}$ ) плавно увеличивается от 90 (для фракций 50—100 °С) до 480 (для фракций 550—600 °С). Для упрощенных расчетов можно пользоваться формулой Войнова:

$$M_{cp} = 60 + 0,3t_{cp} + 0,001t_{cp}^2 \quad (1.3)$$

где:  $t_{cp}$  - средняя температура кипения, определяемая по данным стандартной разгонки.

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

Зная помимо  $t_{cp}$  также значения плотности  $\rho_4^{20}$  и показателя преломления  $n_D^{20}$ , можно с большей точностью высчитать  $M_{cp}$  по следующей формуле:

$$M_{cp} = 1,9788 + 0,00192t_{cp} + \lg(n_D^{20} - \rho_4^{20}) \quad (1.4)$$

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

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

## 1.2. Вязкость

Вязкость, как и плотность, – важный физико-химический параметр, используемый при подсчете запасов нефти, проектировании разработки

нефтяных месторождений, выбора способа транспорта и схемы переработки нефти, в химмотологии.

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

Кинематическая вязкость  $\nu$ – это отношение динамической вязкости жидкости к плотности при той же температуре:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}. \quad (1.5)$$

Единица кинематической вязкости м<sup>2</sup>/с, на практике используют обычно мм<sup>2</sup>/с.

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

Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (через трубку с диаметром отверстия 5 мм) под влиянием силы тяжести. Условная вязкость – отношение времени истечения нефтепродукта при заданной температуре ко времени истечения дистиллированной воды при 20°C. Единица измерения – условные градусы (°ВУ). Метод определения условной вязкости применяется для нефтепродуктов, дающих непрерывную струю в течение всего испытания и для которых нельзя определить кинематическую вязкость. Условную вязкость определяют для нефтяных топлив (мазотов).

Определение кинематической вязкости обязательно для таких товарных нефтепродуктов, как дизельные топлива и смазочные масла (ньютоновские жидкости). Для определения динамической вязкости жидких нефтепродуктов, имеющих вязкость от 1 до 6·10<sup>3</sup> Па·с, применяют автоматический капиллярный вискозиметр. Динамическую вязкость природных битумов, тяжелых нефтей и нефтепродуктов (неньютоновские жидкости) определяют в ротационных вискозиметрах.

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

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

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

Для нефтяных фракций по мере увеличения их молекулярной массы и температуры кипения вязкость значительно возрастает. Так, если вязкость бензинов при 20°С около 0,6 мм<sup>2</sup>/с, то тяжелые остаточные масла характеризуются  $\nu_{20}$  порядка 300—400 мм<sup>2</sup>/с. Из отдельных компонентов нефти наибольшей вязкостью обладают смолистые вещества; из углеводородов наименьшая вязкость отмечается у алканов нормального строения (в том числе, и у расплавленных парафинов), наибольшая — у аренов.

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

Вязкость нефтепродуктов зависит от температуры. При низких температурах, особенно близких к температуре застывания, вязкость большинства нефтепродуктов резко повышается. При повышенных температурах нефтепродукты разжижаются (рисунок 1).

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

Наибольшее распространение имеет формула Вальтера:

$$\lg \lg(v_t = 0,6) = A - B \lg T \quad (1.6)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные величины.

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

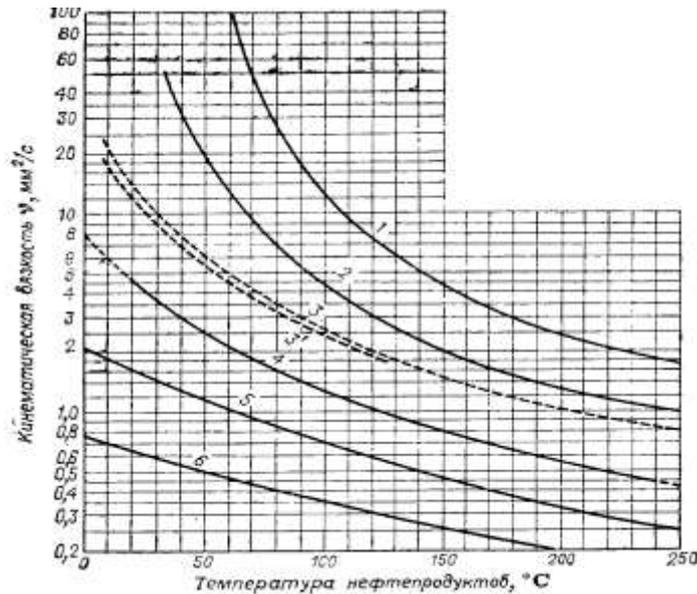


Рисунок 1. Зависимость кинематической вязкости от температуры нефтепродуктов, полученных из парафинистой сернистой нефти:

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

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

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

В СССР ИВ определяется по значениям вязкости масла при  $50$  и  $100$ °C по таблицам Комитета стандартов и измерительных приборов. В справочной литературе имеются номограммы для определения ИВ по этим же данным.

Вязкость и ИВ масел зависит от природы нефтей, из которых эти масла получены. Масла из парафинистых нефтей, как правило, имеют меньшую

вязкость и более высокий ИВ, чем соответствующие масла из смолистых нефтей.

### **1.3. Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения**

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

Нижний предел взрываемости отвечает той минимальной концентрации паров горючего в смеси с воздухом, при которой происходит вспышка при поднесении пламени. Верхний предел взрываемости отвечает той максимальной концентрации паров горючего в смеси с воздухом, выше которой вспышки уже не происходит из-за недостатка кислорода воздуха. Чем уже пределы взрываемости, тем безопаснее данное горючее и, наоборот, чем шире — тем взрывоопаснее. У большинства углеводородов пределы взрываемости невелики. Самыми широкими пределами взрываемости обладают некоторые газы: водород (4,0—75%), ацетилен (2,0— 81 %) и оксид углерода (12,5—75 %.).

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

Температурой вспышки называется та температура, при которой пары нефтепродукта, нагреваемого в определенных стандартных условиях, образуют с окружающим воздухом взрывчатую смесь и вспыхивают при поднесении к ней пламени. Отметим, что при определении температуры вспышки бензинов и легких нефтей находят верхний предел взрываемости, а для остальных нефтепродуктов — нижний.

Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов. Чем ниже пределы перегонки нефтепродукта, тем ниже и температура вспышки. В среднем температура вспышки бензинов находится в пределах от —30 до —40 °С, керосинов 30— 60 °С, дизельных топлив 30—90 °С и нефтяных масел 130— 320 °С. По температуре вспышки судят и о наличии примесей нижекипящих фракций в тех или иных товарных или промежуточных нефтепродуктах.

Температурой воспламенения называется та температура, при которой нагреваемый в определенных условиях нефтепродукт загорается при поднесении к нему пламени и горит не менее 5 с. Понятно, что температура воспламенения всегда выше температуры вспышки. Чем тяжелее нефтепродукт, тем разница эта больше и может в пределе достигать 50 °С. При наличии в маслах летучих примесей, наоборот, эти температуры сближаются.

Температурой самовоспламенения называется та температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно без внешнего источника пламени. Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит и от фракционного состава, и от преобладания углеводородов того или иного класса. Чем ниже пределы

кипения нефтяной фракции, т. е. чем она легче, тем она менее опасна с точки зрения самовоспламенения, так как температуры самовоспламенения уменьшаются с увеличением средней молекулярной массы нефтепродукта. Тяжелые нефтяные остатки самовоспламеняются при 300—350 °С, а бензины — только при температуре выше 500 °С.

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

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

Большинство нефтей имеют температуру вспышки паров ниже 0°С. По температуре вспышки нефтепродукты делятся на легковоспламеняющиеся и горючие. К легковоспламеняющимся относятся нефтепродукты, имеющие температуру вспышки паров не более 61°С в закрытом тигле (не более 66°С в открытом тигле). К горючему классу относятся нефтепродукты с температурой вспышки более 61°С в закрытом тигле (более 66°С в открытом тигле).

Легковоспламеняющимися нефтепродуктами являются моторные топлива. Так, автомобильный бензин имеет температуру вспышки в закрытом тигле – 50°С, авиационный – 30°С. В зависимости от сортности топлива для реактивных двигателей должны иметь температуру вспышки не ниже 28 – 60°С, а топлива для быстроходных дизелей 35 – 61°С.

Температура воспламенения дизельных топлив находится в пределах 57 – 119°С. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки. Температура самовоспламенения нефтепродукта с увеличением его молекулярной массы уменьшается: если бензины самовоспламеняются при температурах выше 500°С, то дизельные топлива при 300 – 330°С.

По температурам вспышки, воспламенения и самовоспламенения оценивают пожаро- и взрывоопасность нефти и нефтепродукта.

Определение в открытом тигле применяют для масел и темных нефтепродуктов, при этом используют два метода: Бренкена или Кливленда. В методе Бренкена используют прибор типа ЛТВО, в методе Кливленда – типа ТВ-2. Наиболее распространен метод Бренкена. По температуре вспышки судят о способности масла испаряться при применении его в двигателе. Чем ниже температура вспышки масла, тем больше его испаряемость и, следовательно, больше расход.

#### **1.4. Температура застывания**

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

транспортные операции и эксплуатацию нефтепродуктов при низких температурах.

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

Температура застывания, не является физической константой, но характеризует возможную потерю текучести нефтепродукта в зоне определенных низких температур. Основным фактором, повышающим температуру застывания нефтепродукта, — наличие в нем парафинов и церезинов. Чем больше содержание парафинов, тем выше температура застывания. Остаточные высоковязкие продукты и в отсутствие твердых углеводородов при пониженных температурах теряют подвижность, как бы застывают из-за резкого увеличения вязкости. Например, кинематическая вязкость образца остаточного авиамасла, при 50 °С равная 200 мм<sup>2</sup>/с, повышается при 0°С до 1,3-1,4, а при — 25 °С до  $3,5 \cdot 10^5$  мм<sup>2</sup>/с. Ясно, что при такой высокой степени вязкости масло теряет подвижность и его невозможно прокачивать.

Температура помутнения указывает на склонность топлив поглощать при низких температурах влагу из воздуха. При дальнейшем охлаждении эта влага образует кристаллики льда, которые засоряют топливоподающую аппаратуру, что недопустимо при эксплуатации особенно авиационных двигателей.

Температура начала кристаллизации бензинов и реактивных топлив не должна превышать — 60 °С. При повышенном содержании бензола и некоторых других аренов эти высокоплавкие соединения могут выпадать из топлива в виде кристаллов, что также приводит к засорению топливных фильтров.

### **1.5. Электрические свойства нефти**

Безводные нефть и нефтепродукты являются диэлектриками. Значение относительной диэлектрической постоянной нефтепродуктов около 2, что в 3—4 раза меньше, чем у таких изоляторов, как стекло ( $\epsilon = 7$ ), фарфор ( $\epsilon = 5-7$ ), мрамор ( $\epsilon = 8-9$ ). У безводных, чистых нефтепродуктов электрическая проводимость совершенно ничтожна. Это свойство широко используется на практике. Так, твердые парафины применяются в электротехнической промышленности в качестве изолятора, а специальные нефтяные масла (трансформаторное, конденсаторное) — для заливки трансформаторов, конденсаторов и другой аппаратуры в электро- и радиопромышленности. Высоковольтное изоляционное масло С-220 используется для наполнения кабелей высокого давления. Во всех перечисленных случаях нефтяные масла применяются для изоляции токонесущих частей и отчасти для отвода теплоты.

Высокие диэлектрические свойства нефтепродуктов способствуют накоплению на их поверхности зарядов статического электричества. Их разряд может вызвать искру, а следовательно, загорание нефтепродуктов, что приводит к пожарам и взрывам. Образование статического электричества может произойти от ряда самых разнообразных причин. Например, при перекачке нефтепродуктов в результате трения о трубы или ударов жидкой струи возникают заряды, иногда очень высокого напряжения. Надежным методом борьбы с накоплением статического электричества является заземление всех металлических частей аппаратуры, насосов, трубопроводов и т. п.

### 1.6. Оптические свойства нефти

К оптическим свойствам нефти относят цвет, флуоресценцию. Углеводороды нефти бесцветны. Тот или иной цвет нефтям придает смолисто-асфальтеновые и, вероятно, серусодержащие соединения. Поэтому, чем тяжелее нефть, чем больше она содержит смолисто-асфальтеновых веществ, тем цвет ее темнее. В результате глубокой очистки нефтяных дистиллятов можно получить бесцветные нефтепродукты, даже такие высокомолекулярные, как масла и парафин.

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

При исследовании химического состава нефти часто используют физические константы, связанные с оптическими явлениями. К ним относятся показатель преломления (индекс  $D$  означает, что показатель преломления определен на солнечном свете, что соответствует длине волны желтой линии спектра паров натрия  $\lambda = 589$  нм) и комплексные константы: удельная рефракция, рефрактометрическая разность, удельная дисперсия.

Удельная рефракция  $r$  определяется формулой Лоренца и Лорентца

$$r = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{1}{\rho} \quad (1.7)$$

или формулой Гладстона и Дейля:

$$r = (n_D - 1)/\rho \quad (1.8)$$

В обеих формулах  $n_D$  и  $\rho$  — для одной и той же температуры.

Рефрактометрическая разность (интерцепт рефракции)  $R_t$  также объединяет плотность и показатель преломления:

$$R_t = \frac{n_D^{20} - \rho_4^{20}}{2} \quad (1.9)$$

Эта константа имеет постоянное или близкое к нему значение для отдельных классов углеводородов: алканы — 1,0461; моноциклические циклоалканы — 1,0400; полициклические циклоалканы — 1,0285 и моноциклические арены — 1,0627.

Удельной дисперсией  $\delta$  называется отношение разности показателей преломления для двух различных частей спектра к плотности:

$$\delta = \frac{n_F - n_C}{\rho} \cdot 10^4 \quad (1.10)$$

Где  $n_F, n_C$  — показатели преломления для голубой и для красной линии водорода.

### **1.7. Растворяющая способность и растворимость нефти и углеводородов**

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

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

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

В тех случаях, когда при эксплуатации нефтепродуктов присутствие воды недопустимо даже в самых малых количествах, содержание ее контролируется специальными методами анализа. Из углеводородов худшая растворимость в воде у алканов, в несколько большей степени растворяются арены. Нефтепродукты ограниченно взаимно растворимы с некоторыми органическими растворителями: анилином, жидким пропаном, фенолом, фурфуролом, дихлорэтаном.

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

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

## **2.МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

### **2.1. Методика определения плотности нефти и нефтепродуктов**

#### **2.1.1.Определение плотности ареометром (нефтеденсиметром)**

**Приборы, реактивы:** Ареометр, цилиндр стеклянный или металлический диаметром 5 см, керосин.

Ареометром определяют плотность нефтей, светлых и темных нефтепродуктов и масел, имеющих вязкость при 50°С не более 200 мм<sup>2</sup>/с. А также более вязких нефтепродуктов, не выделяющих осадка при разбавлении. Определение плотности летучих нефтепродуктов (например, петролейного эфира, газового конденсата) ареометром не рекомендуется.

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

Плотность нефти (нефтепродукта) с вязкостью при 50°С не более 200 мм<sup>2</sup>/с определяют ареометром следующим образом. В чистый сухой стеклянный (или металлический) цилиндр диаметром не менее 5 см, установленный на прочной подставке, осторожно по стенке или по стеклянной палочке наливают нефть (нефтепродукт) с таким расчетом, чтобы при погружении ареометра анализируемая проба не переливалась через края цилиндра. Затем чистый и сухой ареометр медленно и осторожно опускают в нефть (нефтепродукт), держа его за верхний конец. После того как ареометр установится и прекратятся его колебания, проводят отсчет значения плотности по верхнему краю мениска. При этом глаз исследователя должен находиться на уровне мениска. Одновременно определяют температуру нефти (нефтепродукта) по термометру ареометра или дополнительному термометру (ареометры бывают с термометром и без термометра).

Отсчет по шкале ареометра дает плотность нефти (нефтепродукта) при температуре анализа. Значением этой плотности пользуются при определении количества нефтепродукта по его объему.

Для приведения найденной плотности к плотности  $\rho_4^{20}$  при нормальной температуре пользуются формулой:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20), \quad (2.1)$$

где  $\rho_4^t$  - плотность нефтепродукта при температуре испытания,  
 t- температура испытания.

В зависимости от типа ареометра расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,001 – 0,002.

Для определения плотности высоковязких нефтей и нефтепродуктов, имеющих вязкость при 50°С более 200 мм<sup>2</sup>/с, их необходимо предварительно разбавить керосином. Вязкие нефти (нефтепродукты) разбавляют точно равным объемом керосина с известной плотностью. Если плотность керосина неизвестна, ее можно определить тем же ареометром. Плотность анализируемой вязкой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

$$\rho = 2\rho_1 - \rho_2 \quad (2.2)$$

где  $\rho_1$  – плотность смеси;  $\rho_2$  – плотность керосина.

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

### 2.1.2. Определение плотности пикнометром

**Приборы, реактивы:** Пикнометр, термостат, хромовая смесь, вода дистиллированная, этиловый спирт, пипетка, бумага фильтровальная

Стандартной температурой, при которой определяется плотность нефти и нефтепродукта, является 20°С. для определения плотности применяют стеклянные пикнометры с меткой и капиллярной трубкой различной емкости (рисунок 2 ). Каждый конкретный пикнометр характеризуется так называемым «водным числом», т. е. массой воды в объеме данного пикнометра при 20 °С.

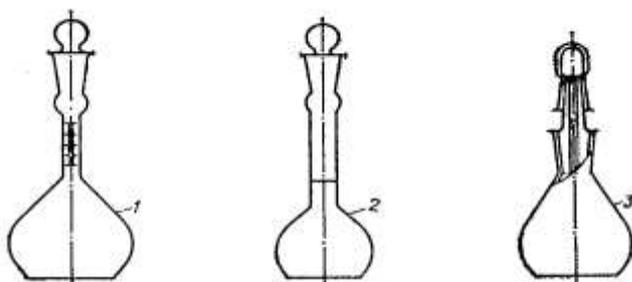


Рисунок 2. Пикнометры

Перед определением водного числа пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушат. Чистый и сухой пикнометр взвешивают с точностью до

0,0002 г. С помощью пипетки наполняют пикнометр дистиллированной свежекипяченной и охлажденной до комнатной температуры водой (пикнометры с меткой – выше метки, а капиллярные – доверху). Затем пикнометр с водой термостатируют при  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, удерживая пикнометр в термостате на пробковом поплавке. Когда уровень воды в шейке пикнометра перестанет изменяться, отбирают избыток воды пипеткой или фильтровальной бумагой, вытирают шейку пикнометра внутри и закрывают пробкой. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска. В капиллярных пикнометрах избыток воды из капилляра отбирают фильтровальной бумагой. Пикнометр с установленным уровнем воды при  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$  тщательно вытирают снаружи и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число  $t$  пикнометра вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1 \quad (2.3)$$

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

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

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

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

$$\rho' = \frac{m_3 - m_1}{m}, \quad (2.4)$$

где  $m_3$  – масса пикнометра с нефтепродуктом, г;  $m_1$  – масса пустого пикнометра, г;  $m$  – водное число пикнометра, г.

Видимую плотность испытуемого нефтепродукта определенную пикнометром пересчитывают в плотность  $\rho_4^{20}$  по формуле:

$$\rho_4^t = (0,99823 - 0,0012) \rho' + 0,0012 = 0,99703 \rho' + 0,0012 \quad (2.5)$$

где 0.99823 – значение плотности воды при  $20^\circ\text{C}$ ,

0,0012 – значение плотности воздуха при 20 °С и барометрическом давлении 760 мм.рт.ст.,

$\rho'$  - видимая плотность, отсчитанная на весах.

### Контрольные вопросы:

1. Как определить плотность?
2. Как изменяется плотность при повышении температуры?
3. Методы определения плотности?
4. Какие методы определения плотности вы знаете?
5. Преимущество пикнометрического метода?
6. Что такое водное число?

## 2.2.Методика определения вязкости нефти и нефтепродуктов

### 2.2.1.Определение кинематической вязкости

**Приборы, реактивы:** Вискозиметр стеклянный типа ВПЖТ, ВНЖТ или ВПЖ, ВНЖ, термостат, резиновая трубка, водоструйный насос или резиновая груша, секундомер

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах. Для проведения анализа подбирают допускаемые расхождения последовательных определений вискозиметр с таким диаметром капилляра, чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с. При этом используют вискозиметры типов ВПЖТ-1, ВПЖТ-2, ВНЖТ. Допускается использование вискозиметров типов ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-4, ВНЖ .

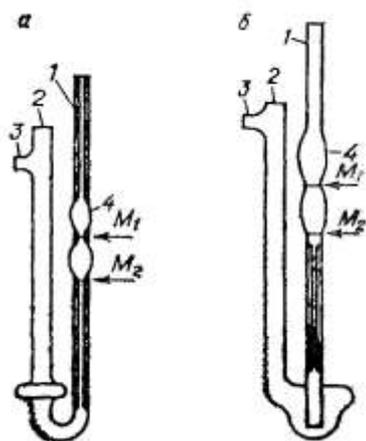


Рисунок 3. Вискозиметры Пинкевича: а – тип ВПЖТ-4; б – тип ВПЖТ-2; 1,2 – колено; 3 – отводная трубка; 4 – расширение капиллярной трубки.

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого на отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтью (нефтепродуктом) и засасывают нефть (нефтепродукт) с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом до метки  $M_2$ , следя за тем, чтобы в нефти (нефтепродукте) не образовалось пузырьков воздуха. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и надевают на его конец резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 4 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают нефть (нефтепродукт) в колено 1, примерно до  $\frac{1}{3}$  высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время

перемещения мениска нефти (нефтепродукта) от метки  $M_1$  до  $M_2$  (с погрешностью не более 0,2 с). Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2 %, кинематическую вязкость  $\nu$ , мм<sup>2</sup>/с, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C\tau, \quad (2.6)$$

где  $C$  – постоянная вискозиметра, мм<sup>2</sup>/с;  $\tau$  – среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, с.

Динамическую вязкость  $\eta$ , мПа·с, исследуемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

$$\eta = \nu\rho, \quad (2.7)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость, мм<sup>2</sup>/с;  $\rho$  – плотность притой же температуре, при которой определялась вязкость, г/см<sup>3</sup>.

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

Температура измерения, °С	– 60 ÷ –30	– 30 ÷ 15	15 ÷ 150
Допустимые расхождение, %	± 2,5	± 1,5	± 1,2

### Контрольные вопросы:

1. Какие виды вязкости вы знаете?
2. Сущность метода определения кинематической вязкости?
3. Что такое условная вязкость?
4. При каких условиях изменяется вязкость?
5. Что такое текучесть?

## 2.3.Методика определения температуры вспышки и воспламенения нефтей и нефтепродуктов

### 2.3.1.Определение температур вспышки и воспламенения в открытом тигле

**Приборы, реактивы:** Прибор для определения вспышки (рисунок 4) состоит из штатива 1, из внутреннего тигля 3 и наружного 2, термометр 4.

Для определения температур вспышки и воспламенения берут обезвоженный нефтепродукт. Тигель промывают бензином, затем при наличии углеродистых отложений очищают металлической щеткой, промывают дистиллированной водой и высушивают. Для проведения анализа тигель охлаждают до 15 – 25°С и ставят в наружный тигель аппарата с прокаленным песком. При этом песок должен быть на высоте около 12 мм от края внутреннего тигля, а между дном этого тигля и наружным тиглем толщина песка должна быть 5 – 8 мм. Анализируемый нефтепродукт наливают во внутренний тигель так, чтобы его уровень отстоял от края тигля на 12 мм для

нефтепродуктов со вспышкой до 210°C включительно и на 18 мм для нефтепродуктов со вспышкой выше 210°C.

Правильность налива нефтепродукта проверяют шаблоном. Нефтепродукт наливают до соприкосновения его поверхности с острием указателя высоты уровня жидкости. При наливании не допускается разбрызгивания нефтепродукта и смачивания стенок внутреннего тигля выше уровня жидкости.

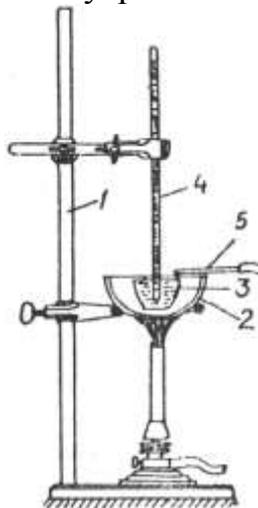


Рисунок 4. Прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле

Термометр устанавливают во внутренний тигель с нефтепродуктом в строго вертикальном положении, так чтобы ртутный шарик находился в центре тигля приблизительно на одинаковом расстоянии от дна тигля и уровня нефтепродукта.

Проведение анализа. При анализе наружный тигель аппарата нагревают пламенем газовой горелки или лампы Бартеля или электрообогревом так, чтобы нефтепродукт нагревался со скоростью 10°C в 1 мин. За 40°C до ожидаемой температуры вспышки скорость нагрева ограничивают до 4°C/мин.

За 10°C до ожидаемой температуры вспышки проводят медленно по краю тигля на расстоянии 10 – 14 мм от поверхности анализируемого нефтепродукта и параллельно этой поверхности пламенем зажигательного приспособления. Длина пламени должна быть 3 – 4 мм, время продвижения пламени от одной стороны тигля до другой 2 – 3 с. Такое испытание повторяют через 2°C подъема температуры.

За температуру вспышки принимают температуру, показываемую термометром при появлении первого синего пламени над частью или над всей поверхностью анализируемого нефтепродукта. При этом не следует смешивать истинную вспышку с отблеском от пламени зажигательного приспособления. В случае появления неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой через 2°C.

После установления температуры вспышки нефтепродукта, если требуется определить температуру его воспламенения, продолжают нагревание наружного тигля так, чтобы анализируемый нефтепродукт нагревался со

скоростью 4°С/мин. Через каждые 2°С подъема температуры к нефтепродукту подносят пламя зажигательного приспособления. За температуру воспламенения принимают температуру, показываемую термометром в тот момент, в который анализируемый нефтепродукт при поднесении к нему пламени загорается и продолжает гореть не менее 5 с.

Расхождения между двумя последовательными определениями температуры вспышки не должны превышать при температуре вспышки до 150°С 4°С, выше 150°С 6°С. Расхождения между двумя последовательными определениями температуры воспламенения не должны превышать 6°С.

**Контрольные вопросы:**

1. На какие группы делятся нефтепродукты по температуре вспышки ?
2. По каким приборам определяют температуры вспышки нефтепродуктов?
3. Методы определения температуры вспышки?
4. Температура вспышки бензина?
5. Что такое температура воспламенения?

### **3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ. УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ, СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ.**

#### **3.1. Элементный и химический состав нефти**

Главные элементы, из которых состоят все компоненты нефти, — углерод и водород. Содержание углерода и водорода в различных нефтях колеблется в сравнительно узких пределах и составляет в среднем для углерода 83,5—87 % и для водорода 11,5—14%. По высокому содержанию водорода нефть занимает исключительное положение среди остальных горючих ископаемых, кроме углеводородных газов.

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

Значительно различаются нефти по содержанию серы. В нефтях многих месторождений серы сравнительно мало (0,1—0,5%). Но доля сернистых нефтей с содержанием серы от 0,5 до 2 % в последнее время значительно возросла. Имеются и высокосернистые нефти с содержанием серы выше 2 %. Максимальное содержание серы отмечено в кохановской нефти в Украинской ССР (5,6 %), в нефтях месторождений Хаудаг и Уч-Кизыл в Узбекской ССР (3,2—6,3%), в мексиканской нефти (3,65—5,3%). Уникальной является нефть месторождения Этцель (ФРГ), в которой 9,6 % серы. Фактически эта нефть почти целиком состоит из серу содержащих соединений.

В очень малых количествах в нефтях присутствуют и другие элементы, главным образом металлы — ванадий, никель, железо, магний, хром, титан, кобальт, калий, кальций, натрий и др. Обнаружены также фосфор и кремний.

Содержание этих элементов выражается незначительными долями процента. В различных нефтепродуктах был найден германий в количестве 0,15—0,19 г/т.

В настоящее время в нефтях найдено более 40 различных элементов, которые можно разделить на три группы: 1 — металлы переменной валентности (V, Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Cu, Mn, Pd, Ca, Ag, Ti), 2 — щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg), 3 — галогены и другие элементы (Cl, Br, I, Si, Al, Zn и др.).

Их общее массовое содержание редко превышает 0,02—0,03 %. Малая концентрация этих элементов затрудняет определение строения соединений, в состав которых входят эти элементы.

Установлено только, что ванадий и никель, содержание которых больше, чем других элементов (от тысячных до сотых долей процента), входят в состав порфиринов.

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

Основная масса компонентов нефти — углеводороды.

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

$C_nH_{2n+2}$  - Алканы (парафины)

$C_nH_{2n}$  - Алканы, циклоалканы (нафтены), моноциклические полиметиленовые углеводороды

$C_nH_{2n-2}$  - Бициклоалканы, бициклические полиметиленовые углеводороды(пятичленные, шестичленные, смешанные)

$C_nH_{2n-4}$  - Трициклоалканы, трициклические полиметиленовые углеводороды(пятичленные, шестичленные, смешанные)

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

$C_nH_{2n-8}$  - Бициклические смешанные циклоалкано-арены (нафтено-ароматические углеводороды)

$C_nH_{2n-12}$  - бициклические арены

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

Помимо углеводородов в низкомолекулярной части нефти присутствуют также: кислородсодержащие соединения — нефтяные кислоты, фенолы и др.; серосодержащие соединения — меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофаны и др., а иногда и азотсодержащие типа пиридиновых оснований и аминов. Количество всех этих гетероатомных веществ, перегоняющийся в пределах до

300—350°C, как правило, невелико, так как основная масса кислорода, серы и азота концентрируется в высокомолекулярной части нефти.

Мало изучен химический состав высокомолекулярной части нефти, к которой мы условно отнесем вещества, перегоняющиеся выше 350 °С. Практически речь идет о мазуте, масляных фракциях и гудроне. В среднем молекулярная масса компонентов этой части нефти колеблется от 300 до 1000. Эта часть нефти представляет собой смесь веществ исключительно разнообразного состава и строения. Можно только приблизительно перечислить типы соединений, входящих в эту смесь:

- 1) Высокомолекулярные алканы  $C_nH_{2n+2}$
- 2) Моно и полициклические циклоалканы с длинными и короткими боковыми алкановыми цепями от  $C_nH_{2n}$  до  $C_nH_{2n-10}$
- 3) Моно и полициклические арены с длинными и короткими боковыми алкановыми цепями от  $C_nH_{2n-6}$  до  $C_nH_{2n-36}$
- 4) Смешанные (гибридные) полициклические циклоалкано-арены с боковыми алкановыми цепями от  $C_nH_{2n-8}$  до  $C_nH_{2n-22}$
- 5) Разнообразные органические соединения полициклического гибридного характера, молекулы которых состоят из чисто углеродных колец, циклов, содержащих гетероатомы –серу, а иногда кислород или азот, а также длинных или коротких алкановых цепей,
- 6) Смолисто-асфальтеновые вещества – смолы и асфальтены эти наиболее сложные по строению вещества нефти и характеризуются полициклическим строением и обязательным присутствием кислорода, в них также концентрируются основная масса азота и металлов, содержание смол в некоторых нефтях доходит до 30-40%.

### 3.2. Алканы, арены и нафтены нефти

Углеводороды ряда  $C_nH_{2n+2}$  присутствуют во всех нефтях и являются одной из основных составных ее частей. Распределяются они по фракциям неравномерно, концентрируясь главным образом в нефтяных газах и бензинокеросиновых фракциях. В масляных дистиллятах их содержание резко падает. Для некоторых нефтей характерно почти полное отсутствие алканов в высококипящих фракциях.

Углеводороды  $C_1—C_4$ : метан, этан, пропан, бутан, изобутан, а также 2,2-диметилпропан — при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии. Все они входят в состав природных и нефтяных попутных газов. Почти 96 % всех газовых запасов нашей страны не связано с нефтью, т. е. месторождения природного газа пространственно отделены от нефтяных залежей. Месторождения природных газов бывают двух типов: чисто газовые и газоконденсатные.

В большинстве месторождений природного газа основным компонентом является метан. В таких месторождениях, как Уренгойское, Заполярное, Усть-Вилуйское, Березовское, Газли, Шебелинское, Саратовское, Дашаво-Угерское

и других, его содержание достигает 93—98,8 %. Особенностью усть-вилюйского газа является высокое содержание сероводорода (2,5 %).

Для некоторых природных газов характерно высокое содержание азота; например, в султангуловском газе Куйбышевской области его 20 %. В таких газах азоту часто сопутствуют редкие газы — гелий, аргон и др. Содержание гомологов метана в природном газе невелико: этана от 0,1 до 8,0 % (редко), пропана от 0,1 до 3 %, бутана и высших, как правило, — доли процента. Примеси углекислого газа не превышают 2,5 %. Ввиду резкого преобладания метана и небольшого количества углеводородов  $C_4$ — $C_5$  большинство природных газов относят к так называемым сухим газам.

Газы газоконденсатных месторождений отличаются от чисто газовых тем, что метану в них сопутствуют большие количества его газообразных гомологов, начиная с пропана, а также значительные количества жидких алканов, циклоалканов и аренов. Так, в 1 м<sup>3</sup> оренбургского газа содержится 80 г жидких углеводородов. Газоконденсат Вуктыльского месторождения выкипает в пределах 28—300°C и содержит помимо алканов примерно 30 % циклоалканов и порядка 12 % аренов.

Образование газоконденсатных месторождений объясняется растворимостью нефти в газах под высоким давлением в глубинных пластах. Плотность газов (этана, пропана) при сверхкритических температурах под давлением около 75 МПа и более превышает плотность жидких углеводородов, и поэтому последние растворяются в сжатом газе. При разработке газоконденсатных месторождений давление снижается, и жидкие углеводороды отделяются от газа в виде газового конденсата.

Газы нефтяных месторождений называются попутными нефтяными газами. Эти газы растворены в нефти и выделяются из нее при выходе на поверхность. Состав нефтяных попутных газов резко отличается от сухих значительным содержанием этана, пропана, бутанов и высших углеводородов (в сумме до 50 %). Поэтому они получили название жирных, или богатых, газов. Из этих газов получают самый легкий газовый бензин, который является добавкой к товарным бензинам, а также сжатые жидкие газы в качестве горючего. Этан, пропан и бутаны после разделения служат исходным сырьем для нефтехимической промышленности.

Углеводороды  $C_5$ — $C_{15}$  — жидкие вещества. По температурам кипения углеводороды от пентана до декана и все их многочисленные изомеры должны попасть при разгонке нефти в бензиновый дистиллят. Известно, что температуры кипения разветвленных углеводородов ниже температур кипения соответствующих им изомеров с прямой цепью. При этом чем более компактно строение молекулы, тем температура кипения ниже. Число теоретически возможных изомеров углеводородов от  $C_5$  до  $C_{10}$  равняется 145.

Менделеев еще в 1883 г. обнаружил пентан, а затем и гексан в бакинской нефти. В настоящее время в нефтях найдены все возможные изомеры пентана, гексана, гептана и октана, многие нонаны и некоторые деканы. Более детальные исследования показывают, что жидкие алканы нефти состава  $C_5$  —  $C_9$  имеют в

основном нормальное или слаборазветвленное строение. Интересным исключением из этого правила являются анастасиевская нефть Краснодарского края и нефть морского месторождения Нефтяные камни. В этих нефтях найдены сильноразветвленные углеводороды, а в анастасиевской — гексан, гептан и октан практически отсутствуют.

Углеводороды  $C_{11}$ — $C_{16}$ : ундекан, додекан, тридекан, тетрадекан, пентадекан и гексадекан(цетан)—при разгонке попадают в керосиновую фракцию. Все они обнаружены во многих нефтях. В нефти месторождения Нефтяные камни зафиксированы также два разветвленных ундекана: 2,2,3,5-тетраметилгептан и 2,2-ди-метил-4-этилгептан.

В 1961—1962 гг. в некоторых нефтях были идентифицированы разветвленные алканы с регулярным расположением метиловых радикалов вдоль углеродной цепи в положениях 2, 6, 10, 14, 18. Такое строение молекул соответствует насыщенной регулярной цепи полиизопрена. Поэтому они получили название изопреноидов или углеводородов изопреноидной структуры. В настоящее время углеводороды с таким чередованием метиловых заместителей найдены в средних фракциях многих нефтей, а также в природных битумах и в рассеянных в земной коре органических веществах.

В ряде нефтей, таких, как сургутская, ромашкинская, старогрозненская, во фракциях 250—400°С установлено присутствие и определено количественное содержание непрерывного ряда углеводородов подобной структуры от 2,6-диметилгептана до 2,6,10,14,18-пентаметилэйкозана. Общее содержание изопреноидов в этих и некоторых других нефтях достигает 3—4 %.

Следует отметить, что алканы нефти изучены лучше всего. Примерно из 450 индивидуальных углеводородов, уже выделенных из нефтей или надежно идентифицированных в них, более 130 приходится на нормальные алканы (примерно 45) и изоалканы (примерно 85), а из последних более 20 приходится на изопреноидные состава  $C_9$ — $C_{25}$ .

Содержание алканов в нефтях очень разнообразно— 10—70 % (считая на светлые фракции). Наиболее богаты жидкими алканами среди советских нефтей озек-суатская (Ставропольский край), мангышлакские, грозненская парафинистая, некоторые эмбенские и ферганские нефти, майкопская, ишимбаевская, туймазинская, бугурусланская, ромашкинская, марковская и некоторые другие, главным образом нефти восточных районов. В некоторых нефтях, как исключение, алканов очень мало или совсем нет, например в месторождениях Сагирском (Эмба) и Охинском (Сахалин) и др.

Гексадекан  $C_{16}H_{34}$  плавится при 18,1 °С. По мере увеличения молекулярной массы углеводородов  $C_nH_{2n+2}$  нормального строения их температуры кипения и плавления плавно увеличиваются.

Твердые алканы присутствуют во всех нефтях, но чаще в небольших количествах (от десятых долей до 5 %). В типично парафинистых нефтях их содержание повышается до 7—12 %. Таковы, например, нефти: грозненская парафинистая, горагорская (Грозный), бориславская (Западная Украина). Исключительными по высокому содержанию твердых алканов (15—20 %) являются

являются нефти озексуатская, жетыбайская и узеньская (последние две — полуостров Мангышлак).

Твердые алканы в нефтях находятся в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии. При перегонке мазута в масляные фракции попадают алканы, имеющие состав  $C_{18}$ — $C_{35}$ . В гудронах концентрируются более высокоплавкие углеводороды  $C_{36}$ — $C_{53}$ . Количество возможных изомеров для этих углеводородов огромно. Так, уже гексадекан имеет 10359 изомеров, кипящих в пределах 266—288,5 °С. Но, как показали многочисленные исследования, около половины всех твердых алканов нефти имеет нормальное строение, а остальные представлены малоразветвленными структурами с небольшим числом боковых цепей (в основном, метильные и этильные группы). В ряде нефтей обнаружено наличие непрерывного ряда углеводородов, начиная от  $C_{17}$ . Вместе с тем сейчас уже не подлежит сомнению, что наряду с углеводородами  $C_nH_{2n+2}$  в нефтях имеются твердые, способные к кристаллизации органические вещества с циклической структурой. Однако эти углеводороды главным образом входят в состав не парафинов, а церезинов — смесей более высокомолекулярных и высокоплавких углеводородов, которые выделяются либо из остаточных нефтепродуктов, либо из горючего минерала озокерита.

Озокерит (земляной воск, горный воск) представляет собой минерал, образованный пористой породой, пропитанной смесью твердых углеводородов с небольшими количествами высококипящих углеводородов и смол. Месторождения озокерита редки. Он добывается в Бориславе на Дзвинячском месторождении (Западная Украина), в Ферганском Каратау (Сель-Рохо), на острове Челекен в Каспийском море. Органическая часть озокерита выплавляется из породы, и из нее отгонкой более легких фракций и очисткой остатка получают различные сорта товарного церезина.

При получении масел из парафинистых нефтей твердые углеводороды выделяют в виде гачей и петролатумов. Последние являются основным сырьем для получения парафинов и церезинов.

Церезины по составу и свойствам значительно отличаются от парафинов. Температура плавления товарных парафинов 45—54 °С, а церезинов 65—88 °С. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок и пластинчатых лент; церезины имеют мелкоигльчатую структуру и кристаллизуются с трудом. Температура кипения парафинов — до 550 °С, а церезинов — выше 600 °С, Молекулярные массы парафинов ниже 500, а церезинов 500—700,

По химическим свойствам церезины менее инертны, чем парафины. Химический состав церезинов сложен, изучен недостаточно и зависит от исходного сырья. Еще академик Наметкин и Нифонтова показали, что углеводороды  $C_nH_{2n+2}$  входящие в состав церезина, имеют в основном разветвленное строение. В настоящее время считается, что эти изоалканы в главной углеродной цепи могут иметь и циклоалкановые и ареновые радикалы. Вполне вероятно наличие в церезине чисто циклических углеводородов с длинными алкановыми цепями нормального и разветвленного строения.

Парафины и церезины находят разнообразное техническое применение во многих отраслях промышленности: электро- и радиотехнической, бумажной, спичечной, химической, кожевенной, парфюмерной и др. Парафин как загуститель применяется также в производстве пластичных смазок. Особое значение жидкие парафины имеют сейчас как сырье для получения белково-витаминных концентратов (БВК) на заводах микробиологического синтеза, а также синтетических жирных кислот, спиртов и поверхностно-активных веществ на заводах нефтехимического синтеза, таким образом, парафины, выделенные из нефти, имеют большое практическое значение, и их потребление сильно возросло. С другой стороны, присутствие твердых углеводородов в смазочных и специальных маслах недопустимо, так как они повышают температуру застывания и уменьшают подвижность масел при низких температурах. Поэтому масла, как уже указывалось, подвергают специальной очистке от парафина — депарафинизации.

В 1880-х гг. Марковников и Оглоблин показали наличие в бакинской нефти углеводородов циклического строения ряда  $C_n H_{2n}$ . Ими были открыты циклопентан, циклогексан, метилциклопентан и другие гомологи без расшифровки строения до  $C_{15}$  включительно. Эти полиметиленовые углеводороды, или циклопарафины, а по современной номенклатуре — циклоалканы и были Марковниковым названы нафтенами. В дальнейшем под нафтеновыми углеводородами стали понимать не только моноциклические, но и полициклические полиметиленовые углеводороды нефтяного происхождения.

По общему содержанию циклоалканы во многих нефтях преобладают над остальными классами углеводородов. В среднем в различных нефтях от 25 до 75 % полиметиленовых углеводородов всех типов. Циклоалканы входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех фракциях. Их содержание, как правило, растет по мере утяжеления фракций. Только в наиболее высококипящих масляных фракциях их количество уменьшается за счет увеличения ароматических структур. Особенно богаты циклоалканами бакинские и эмбенские нефти (40—60 %, считая на нефть, а в отдельных фракциях до 60—80 %). Нефти восточных районов, наоборот, характеризуются значительно меньшим их содержанием.

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

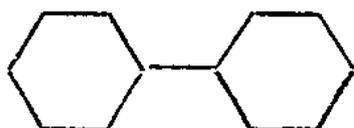
В бензиновых и керосиновых фракциях различных нефтей обнаружено более 80 индивидуальных представителей этого класса углеводородов состава  $C_5—C_{12}$ . В относительно больших количествах в нефтях присутствуют: метилциклогексан, циклогексан, метилциклопентан, некоторые диметильные гомологи циклопентана.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

Простейшие циклоалканы — циклопропан, циклобутан и их гомологи — в нефтях не обнаружены. Во фракциях выше 200 °С наряду с гомологами циклогексана присутствуют бициклические ( $C_n H_{2n-2}$ ) и полициклические циклоалканы с числом циклов не более шести ( $C_n H_{2n-4} — C_n H_{2n-10}$ ). Выделение

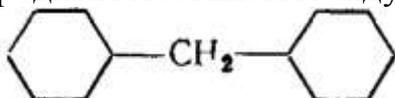
из нефти или хотя бы идентифицирование их представляет очень большие трудности. Из большой массы этих углеводородов доказано пока строение только 25 индивидуальных бициклических ( $C_8—C_{12}$ ), пятициклических ( $C_{10}—C_{13}$ ) и четырех тетра- и пентациклических циклоалканов.

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

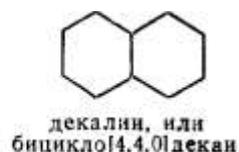
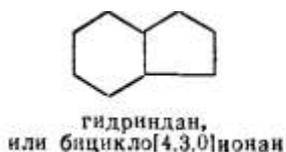
I. Неконденсированные с ординарной связью  $C—C$  между циклами, например дициклогексил (т. кип.  $238,5\text{ }^\circ\text{C}$ ), выделенный из нефти еще в прошлом веке Марковниковым:



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

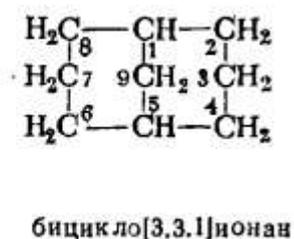
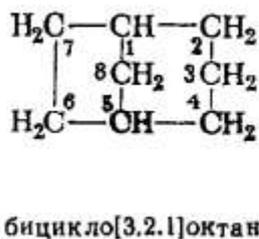
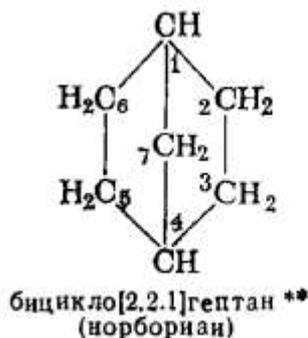


II. Конденсированные, имеющие два общих углеродных атома, с одинаковыми и разными циклами:



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

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

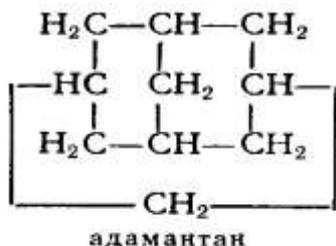


\* Цифры в скобках указывают: первая — число атомов  $C$  во внешней структуре большего кольца; вторая — меньшего кольца (в данном примере они одинаковы); третья — число внутренних мостиковых атомов  $C$ , не

принадлежащих к атомам углерода, образующим внешние циклы (в данном примере их нет).

\*\* Цифры у атомов углерода показывают принятую нумерацию для обозначения места заместителей.

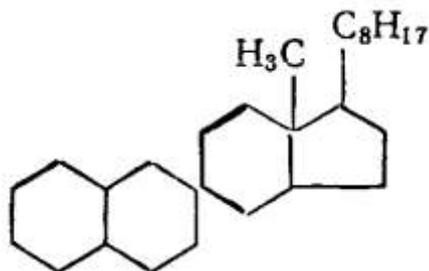
Трициклические циклоалканы также присутствуют в нефтях в значительных количествах, но идентифицированы из них только трицикло[3.3.1.1] декан ( $C_{10}H_{16}$ ), названный адамантаном, и его гомологи — 1-й 2-метил-, 1,3-диметил- и 1,3,5-триметиладамантаны:



Адамантан был открыт в 1933 г. в моравской нефти (Чехословакия). Это твердый углеводород с кристаллической решеткой алмаза, плотность его  $1,07 \text{ г/см}^3$ , температура плавления  $269^\circ\text{C}$ . Массовое содержание адамантана в отечественных нефтях  $0,004—0,01\%$ . Производные адамантана используют при синтезе лекарственных веществ. Основная масса трициклических циклоалканов имеет, по-видимому, конденсированную структуру типа пергидроантрацена, пергидроаценафтена:



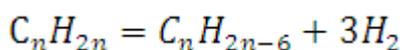
Доказано также присутствие в нефтях циклоалканов с четырьмя и пятью циклами, например холестерина:



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

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

С серной и азотной кислотами на холоду циклоалканы не реагируют. Хорошо известна реакция Зелинского — дегидрирование циклогексановых углеводородов до соответствующих аренов:



Использование реакций нитрования и дегидрирования сыграло огромную роль в установлении структуры циклоалканов нефти.

При повышенных температурах и в присутствии различных катализаторов циклоалканы распадаются, а также изомеризуются с изменением числа углеродных атомов в кольце.

Интересными физиологическими свойствами обладает нафталанская нефть, добываемая в Азербайджане и состоящая более чем наполовину из циклоалканов и смешанных полициклических углеводородов. Это единственная в мире лечебная нефть. Она оказывает болеутоляющее и рассасывающее действие и применяется для лечения заболеваний кожи, суставов и мышц. Эта нефть не содержит легких фракций и парафина, плотность ее близка к единице. Исследования Кулиева с сотрудниками показали, что именно циклоалкановая часть нафталанской нефти обладает целительным действием, в то время как выделенные из нее смолы и полициклические арены в концентрированном виде оказались токсичными.

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

В бензиновых фракциях содержится 6—11 % аренов. Это моноциклические углеводороды  $C_3$  —  $C_{10}$ , т. е. бензол и его гомологи — толуол, о-, м-, п-ксилолы, этилбензол, псевдокумол. Содержание алкилбензолов, особенно с короткими боковыми цепями, выше, чем бензола.

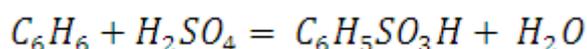
В средних фракциях нефти (200 — 350 °С) наряду с производными бензола присутствуют также нафталин и его ближайшие гомологи, т. е. бициклические конденсированные арены ряда  $C_nH_{2n-12}$ . Во многих советских нефтях открыты следующие гомологи нафталина: метил-, этил-, диметил-, триметил- и тетраметилнафталины,

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

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

Следует, однако, отметить, что таких полициклических чисто ароматических углеводородов с короткими алкановыми боковыми цепями в нефтях очень немного, так как строение молекул высокомолекулярных соединений нефти имеет главным образом смешанный (гибридный) характер. По физическим свойствам бензол и его гомологи значительно отличаются от алканов и циклоалканов с тем же числом углеродных атомов в молекуле. Плотности и показатели преломления их выше. Бензол, п-ксилол, дулол, тетра-, пента- и гексаметилбензолы плавятся при температуре выше 0 °С.

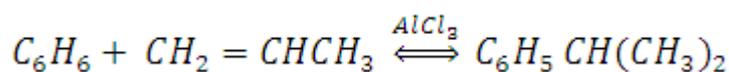
Арены сравнительно легко вступают в различные реакции замещения. Наиболее характерны для них реакции галогенирования, сульфирования, нитрования, а также окисления боковых цепей, алкилирования, деалкилирования и гидрирования бензольного кольца. При сульфировании бензола и его гомологов концентрированной серной кислотой образуются моносulфоkислоты:



При сульфировании гомологов бензола сульфогруппа становится легче всего в пара- и труднее в орто-положение. Поэтому толуол, м- и о-ксилолы сульфируются легче, чем п-ксилол, где пара-положение уже занято радикалом. Гексазамещенные с серной кислотой вообще не реагируют. Гомологи бензола с длинными боковыми цепями сульфируются труднее. При воздействии дымящей серной кислотой (олеумом) получают ди- и трисульфокислоты. Обработка аренов нитрующей смесью (HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) приводит к образованию нитропроизводных.

При окислении гомологов бензола различными окислителями или воздухом боковые алкильные цепи превращаются в карбоксильные группы. Таким образом, можно получать соответствующие ароматические кислоты. Эта реакция имеет большое практическое значение для синтеза двухосновных фталевых кислот.

В присутствии таких катализаторов, как AlCl<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, сравнительно легко осуществляется наращивание боковых цепей у бензола при взаимодействии с непредельными углеводородами. Эта реакция называется алкилированием бензола. Например:



Реакция обратима, и в известных условиях можно из гомологов бензола получать бензол или из полиалкилбензолов — моноалкилбензолы. Все эти

превращения хорошо изучены и имеют промышленное значение в нефтехимическом синтезе.

Над гидрирующими катализаторами (Pt, Pd, Ni) под давлением водорода бензольное кольцо сполна насыщается водородом и превращается в циклогексановое. Так же могут быть полностью или частично гидрированы и полициклические арены.

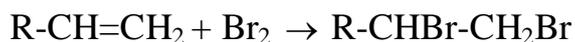
Присутствие аренов в бензинах весьма желательно, так как они обладают высокими октановыми числами. Наоборот, наличие их в значительных количествах в дизельных топливах (средние фракции нефти) ухудшает процесс сгорания топлива. Полициклические арены с короткими боковыми цепями, попадающие при разгонке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

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

### 3.3. Алкены нефти

Непредельных углеводородов с ненасыщенными связями в цепи, как правило, в сырых нефтях нет. Имеются только отдельные нефти с незначительным содержанием непредельных углеводородов, например пенсильванская (Бредфорд, США). Непредельные углеводороды (алкены, циклоалкены, ди, три и алкины) в сырых нефтях, как правило, не содержатся, но они образуются в процессах термической и термокаталитической переработки нефтяного сырья и играют важную роль в химии нефти. Кроме того, эти соединения являются ценнейшим сырьем для нефтехимической промышленности и основного органического синтеза.

Непредельные углеводороды проявляют высокую реакционную способность, поэтому для их выделения и количественного определения наряду с физическими используют химические методы. В основе этих методов лежат реакции присоединения по кратным связям различных молекул (серной кислоты, галогенов, водорода и др). Наиболее широко в аналитической практике для количественного определения алкенов используется их реакция с галогенами (хлором и бромом), например:



Содержание непредельных в анализируемом нефтепродукте характеризуют с помощью иодных (бромных) чисел. Иодным (бромным) числом называют количество граммов иода (брома), присоединившегося при определенных условиях к 100 г исследуемого вещества. При этом считают, что

весь иод (бром) идет на реакцию присоединения по кратной связи и на каждую двойную связь расходуется 1 моль иода (брома). При помощи иодных или бромных чисел можно рассчитать массовую долю алкенов ( $p, \%$ ), если известна средняя молекулярная масса исследуемого продукта. Для этого используют формулу пересчета:

$$p = \text{ИЧ} \cdot M / 254 \quad (3.1)$$

где: ИЧ –иодное число, М- средняя молекулярная масса исследуемой фракции, 254-молекулярная масса иода.

При использовании бромного числа формула пересчета имеет вид:

$$p = \text{БЧ} \cdot M / 160 \quad (3.2)$$

где БЧ –бродное число, 160-молекулярная масса брома

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

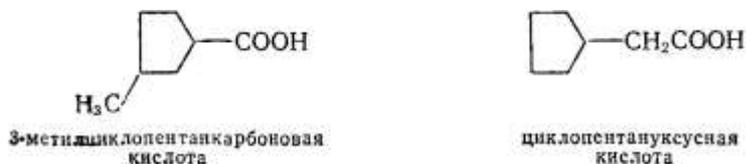
### 3.4.Кислородсодержащие соединения.

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

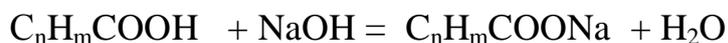
Содержание жирных карбоновых кислот  $C_nH_{2n+1}COOH$  в нефтях не превышает сотых долей процента. В различных нефтях идентифицировано до 40 отдельных представителей их с числом углеродных атомов от  $C_1$  до  $C_{25}$ . В нефтях обнаружено более 20 алифатических карбоновых кислот: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, капроновая, энантовая, пальмитиновая, стеариновая, миристиновая, арахидиновая и др.

Среди них преобладают кислоты изостроения, включая и изопреноидные, и с четным числом углеродных атомов. Карбоновые кислоты — производные

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



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



Эта реакция позволяет выделить кислоты из нефтяных фракций. Соли щелочных металлов этих кислот, хорошо растворимые в воде, полностью переходят в водно-щелочной слой. При подкислении этого раствора слабой серной кислотой нефтяные кислоты регенерируются, всплывают и таким образом могут быть отделены. Однако при этом в большом количестве захватываются и нейтральные масла (от 10 до 60 %). Для выделения нефтяных кислот в чистом виде применяются различные методы очистки. Многие соли нефтяных кислот ярко окрашены. Все они обладают бактерицидным действием.

Нефтяные кислоты образуют соли не только с едкими щелочами, но и с оксидами металлов. В присутствии воды и при повышенных температурах они непосредственно реагируют со многими металлами, также образуя соли, что вызывает коррозию металлической аппаратуры. При этом легче всего они разрушают свинец, цинк, медь, в меньшей степени — железо, менее же всего — алюминий. Ясно, что по этой причине все нефтяные кислоты (жирные, нафтенные и высшие) являются вредными примесями и подлежат удалению из нефтепродуктов в процессе их очистки. Нафтенные и высшие кислоты содержатся во всех нефтях, но количество их, как правило, незначительно. Так, содержание их в самотлорской нефти — всего 0,011%. Наиболее богаты кислотами (до 1,0—1,9%) нефти Азербайджанской ССР, а также грозненские и бориславские.

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

как правило, нет. В керосиновых дистиллятах они уже присутствуют, но в меньших количествах, чем в легких масляных фракциях.

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

Технические нефтяные кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и легких масляных дистиллятов, имеют разнообразное применение: в качестве растворителей смол, каучука и анилиновых красителей; для пропитки шпал; для смачивания шерсти при валянии; при изготовлении цветных лаков; в качестве антисептика в текстильном производстве и т. п. Не меньшее значение имеют и различные соли нафтенных кислот. Кальциевые, бариевые, свинцовые и алюминиевые соли используются в качестве загустителей при изготовлении консистентных смазок. Бариевые, цинковые, оловянные, алюминиевые, кобальтовые и никелевые соли являются присадками к смазочным маслам. Нафтенат хрома — хорошее клеящее вещество. Нафтенат марганца — известный катализатор в процессах окисления парафина.

Содержание кислорода в элементном составе нефти находится в прямой зависимости от содержания нефтяных кислот. Надежный метод анализа на кислород пока не разработан. Поэтому содержание кислорода в нефти и нефтепродукте (в %) вычисляют по разности: 100 – суммарное содержание (в %) остальных элементов. Содержание нефтяных кислот в нефтях – от следов до 1 % (по массе) и более. В наибольших количествах нефтяные кислоты содержатся в нефтях нафтенного типа, в наименьших – в высокопарафиновых.

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

Нефтяные кислоты, выделенные из тяжелых нафтенароматических нефтей, имеют большие плотность, показатель преломления, молекулярную массу по сравнению с кислотами, выделенными из парафинистых и парафинонафтенных нефтей.

### **3.5. Серусодержащие соединения.**

Серусодержащие соединения нефти неравномерно распределены по ее фракциям. С повышением температурных пределов выкипания фракции содержание их увеличивается

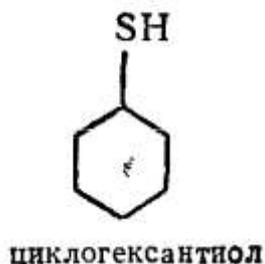
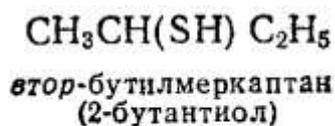
Основная часть серусодержащих соединений нефти имеет большую молекулярную массу и высокую температуру кипения. Поэтому от 70 до 90 % всех серусодержащих соединений концентрируется в мазуте и гудроне.

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

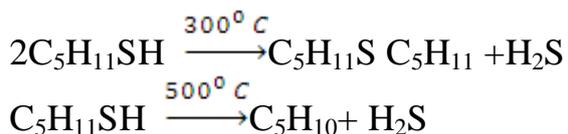
Меркаптаны содержатся главным образом в бензиновых и керосиновых фракциях. Их содержание в нефтях невелико. Так, в башкирских и татарских нефтях оно колеблется от 0,1 до 15,1 % от суммы серусодержащих соединений. Исключением является марковская нефть (Восточная Сибирь). Почти все серусодержащие соединения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

Меркаптаны имеют строение RSH. Метилмеркаптан (метантиол) — газ с т. кип. 5,9 °С. Этилмеркаптан и более высокомолекулярные гомологи — жидкости, нерастворимые в воде. Температура кипения меркаптанов C<sub>2</sub>—C<sub>6</sub> 35—140°С. Меркаптаны обладают очень неприятным запахом. У низших представителей этот запах настолько интенсивен, что обнаруживается в ничтожных концентрациях (0,6·10<sup>-4</sup> — 2·10<sup>-6</sup> % для C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH). Это свойство их используется в практике газоснабжения городов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве отдушки.

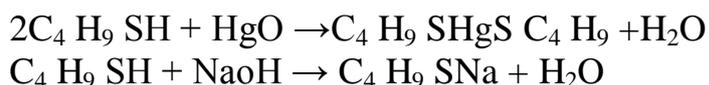
Меркаптаны нефти хорошо изучены. Из советских и зарубежных нефтей выделено много индивидуальных соединений этого класса, включая первичные, вторичные, третичные и моноциклические меркаптаны с числом углеродных атомов от C<sub>1</sub> до C<sub>8</sub>. Например:



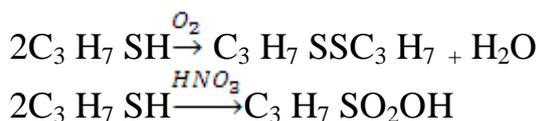
При нагревании до 300 °С меркаптаны образуют сульфиды с выделением сероводорода, а при более высокой температуре разлагаются на сероводород и соответствующий непредельный углеводород:



По химическим свойствам меркаптаны напоминают спирты. Со щелочами и оксидами тяжелых металлов они образуют меркаптиды. Чем выше молекулярная масса меркаптанов, тем легче их меркаптиды гидролизуются водой, что затрудняет их удаление при щелочной очистке:



Слабые окислители и даже воздух окисляют меркаптаны до дисульфидов, а сильные — до сульфокислот:



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

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

Алифатические сульфиды имеют строение RSR'. Это жидкие вещества с неприятным запахом. Сульфиды C<sub>2</sub>—C<sub>7</sub> имеют низкие температуры кипения (37—150 °C) и при перегонке нефти попадают в бензиновый дистиллят.

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

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

Сильные окислители окисляют сульфиды до сульфонов (через сульфоксиды):

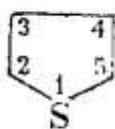


При 400 °С и выше сульфиды разлагаются на сероводород и непредельные углеводороды:



В некоторых нефтях в небольших количествах найдены также дисульфиды RSSR. При нагревании они выделяют серу, сероводород и меркаптаны.

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



тиофан, или  
тетраметиленсульфид



пентаметиленсульфид  
(циклогексилсульфид)

Тиофан — жидкость с т. кип. 121,12°С, с неприятным запахом. Пентаметиленсульфид кипит при 141,8 °С. Циклические сульфиды с металлами не реагируют, термически они более устойчивы, чем сульфиды с открытой цепью. Из различных нефтей выделено около 20 индивидуальных представителей моноциклических сульфидов, в основном метильных и полиметильных производных тиофана.

Тиофен был открыт в 1882 г. в каменноугольной смоле:

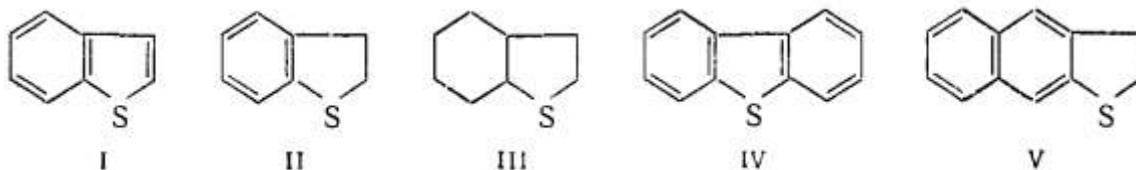


В дальнейшем тиофен и его гомологи были обнаружены в продуктах высокотемпературной переработки нефти, а \*в последнее время — и во фракциях первичной перегонки.

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

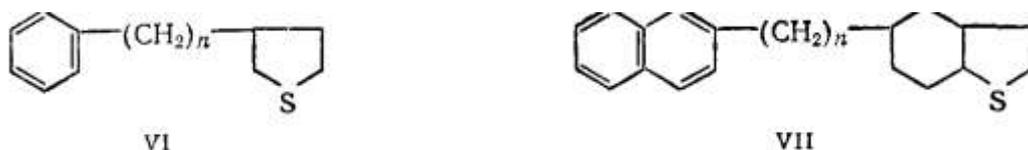
Полициклические серусодержащие соединения попадают при разгонке в керосиновые и масляные фракции. Выделение из нефти индивидуальных высокомолекулярных серу-содержащих соединений представляет собой исключительно трудную задачу. Многие исследователи считают, что наиболее вероятными типами высокомолекулярных серусодержащих соединений являются такие, в которых основные структурные элементы представлены

следующими соединениями: бензтиофеном (I), бензтио-фаном (II), тионафеном (III), дибензтиофеном (IV), нафтотио-феном (V):



Со

единения с более сложной структурой молекул (VI, VII) встречаются в высокомолекулярной части нефти (мазуте, гудроне), на которую приходится 70—90 % всех серусодержащих соединений нефти:



## 4. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ

### 4.1. Методы определения и выделения непредельных углеводородов. Определения иодного числа нефти

**Приборы, реактивы:** Бюретки вместимостью 25 мл – 2 шт., 50 мл – 1 шт., колбы (склянки) с пробками на шлифе вместимостью 500 мл – 3 шт., ампулы для взятия навески вещества вместимостью 0,8–2 мл, иод 0,2 н. раствор в 95%-м этиловом спирте, этиловый спирт-ректификат, тиосульфат натрия, 0,1 н. водный раствор, фактор F которого определен по бихромату калия, раствор крахмала, свежеприготовленный 0,5%-й, KI – 10%-ный.

Выполнение анализа. Навеску испытуемого продукта (определение массы навески см. ниже) набирают в заранее взвешенную на аналитических весах ампулу. Для этого перед наполнением шарик ампулы короткое время держат над пламенем горелки для вытеснения воздуха. Затем оттянутый конец ампулы быстро погружают в емкость с исследуемым продуктом. После того как жидкость вследствие образовавшегося в ампуле разрежения втянулась в нее до 1/2–1/3 объема, капиллярный конец ампулы запаивают, и ампулу вновь взвешивают. Разность между двумя взвешиваниями составляет массу навески исследуемой фракции.

Ампулу с веществом вносят в колбу вместимостью 500 мл, в которую заранее наливают 5 мл этилового спирта-ректификата. Стеклопалочкой осторожно разбивают ампулу, следя за тем, чтобы капилляр был измельчен. После этого стеклянную палочку и стенки колбы обмывают 10 мл спирта, затем в колбу из бюретки приливают 25 мл 0,2 н. спиртового раствора иода и 150 мл дистиллированной воды (вода необходима для образования тонкой эмульсии между иодом и анализируемым веществом). Колбу плотно закрывают пробкой

и смесь тщательно взбалтывают в течение 5 мин, после чего выдерживают в покое еще 5 мин. Затем промывают пробку и стенки колбы 30 мл дистиллированной воды, добавляют 20-25 мл раствора иодида калия и содержимое колбы оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Вначале титрование ведут до соломенно-желтого цвета, затем прибавляют 1-2 мл крахмала и титруют до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания.

Параллельно ставят холостой опыт, который проводят таким же образом, но без навески испытуемого продукта.

Иодное число ИЧ, г I<sub>2</sub> на 100 г нефтепродукта, вычисляют по формуле:

$$\text{ИЧ} = [(V - V_1)F \cdot 0.01209 / m] \cdot 100 \quad (4.1)$$

где V – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в контрольном опыте, мл; V<sub>1</sub> – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в целевом опыте, мл; F – фактор 0,1 н. раствора тиосульфата натрия;

0,01209 – количество иода, эквивалентное 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г/мл; m – масса навески нефтепродукта, г.

Определение проводят не менее двух раз, за иодное число принимают среднее арифметическое из полученных значений.

Массу навески m принимают в зависимости от значения, иодного числа ИЧ:

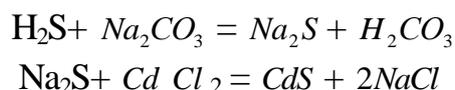
ИЧ	до 5	5-10	> 10
m	2,0-4,0	1,0-2,0	0,2-0,4

### Контрольные вопросы:

1. В каких процессах образуются непредельные углеводороды?
2. Что такое иодное число?
3. Определение иодного числа?
4. Какая реакция проходит при определении алкенов?

### 4.2. Методика определения сернистых соединений нефти и нефтепродуктов (определение общей серы).

Метод основан на извлечении сероводорода из нефти 5% раствором соды (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) или 2% раствором щелочи (NaOH) в виде растворенного сульфида и осаждение его 10% раствором хлорида кадмия или ацетата кадмия.



**Приборы, реактивы:** Нефть в объеме 400-500 мл, сода 400 мл, банки с крышками емкостью 1 л, фильтровальная бумага, 0,05 н раствор иод, 1% раствор крахмал, раствор тиосульфата натрия.

Проба нефти в объеме 400-500 мл для определения сероводорода отбирается в стеклянные банки с крышками емкостью 1 л, куда предварительно вливают 400 мл раствора соды или щелочи. Пробу хорошо перемешивают и транспортируют в лабораторию. Осаждение сульфидов производят в лаборатории.

Метод определения: В лаборатории эмульсии дают хорошо расслоиться и после расслаивания отбирают определенный объем жидкости (50-100 Мл) осаждают  $Cd\ CL_2$  или  $Cd\ (CH_3COO)_2$  до полного осаждения сульфида отфильтровывают через бумажный фильтр высокой проницаемости или обычную фильтровальную бумагу.

Расчет осаждения  $Cd\ (CH_3COO)_2$  сернистых соединений:

$$V = \frac{1,5 \cdot M_{Cd\ (CH_3COO)_2} \cdot 50}{M_{H_2S} \cdot C_{осадителя} \cdot \rho_{осадителя}} \quad (4.2)$$

Фильтр с осадком переносят в коническую колбу со шлифом, добавляют 0,05 н раствор иода с таким расчетом, чтобы йод был в избытке, сульфид кадмия разлагают 10% соляной кислотой, приливая в колбу 10 мл ее. Колбу закрывают пробкой и ставят на 5 мин. в темное место. После этого оттитровывают избыток йода 0,05 н раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Прибавляют 1 мл 1% раствора крахмала и дотитровывают раствор до исчезновения окраски. Количество  $H_2S$  в нефти рассчитывают по формуле:

$$H_2S = \frac{[a - (v - v_1)] \cdot N \cdot v_1 \cdot 17 \cdot 1000}{v \cdot v_2} \text{ мг/л} \quad (4.3)$$

где а- объем раствора йода, взятый на титрование, мл;

v- объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, мл;

$v_1$ - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода в контрольном опыте, мл;

$v$  - объем нефти, взятый на определение, мл;

$v_1$ - объем щелочи или соды, взятый для извлечения  $H_2S$  из нефти, мл;

$v_2$  - объем жидкости (пластовая вода + содовый раствор), взятый для определения, мл;

$N$  - нормальность тиосульфата натрия;

17- эквивалентный вес  $H_2S$ .

Примечание параллельно проводят контрольный опыт с йодом.

### Контрольные вопросы:

1. Сущность метода?
2. Как определяют содержания сероводорода в нефти?
3. Что такое эмульсия?

### 4.3. Методика определения кислородных соединений нефти (определение кислотного числа светлых нефтепродуктов)

В лабораторной практике нефтяные кислоты из нефти (нефтепродуктов) выделяют различными модификациями спирто-щелочной обработки. Метод

«горячего» омыления заключается в следующем. Разбавленную бензолом нефть смешивают с 1 н. спиртовым раствором гидроксида калия и кипятят в течение 40 мин. Полученную смесь разбавляют водой, после отстоя отделяют водный слой, который упаривают и подкисляют 10 %-м раствором серной кислоты при 0°С до рН 5 – 6. Затем нефтяные кислоты экстрагируют диэтиловым эфиром (хлороформом). При «холодном» методе нефть перемешивают при 20°С в течение 30 мин с 1 н. раствором гидроксида калия в 70 %-м этаноле. Спирто-щелочной экстракт отделяют от нефти и упаривают в вакууме при 40°С. Экстракцию нефтяных кислот после подкисления проводят диэтиловым эфиром.

Спиртовый раствор гидроксида калия используют также в стандартном методе определения кислотности и кислотного числа.

### **Стандартный метод определения кислотного числа нефти**

**Приборы, реактивы:** Колба коническая вместимостью 250 мл, холодильник (обратный), электроплитка, бюретка, индикатор – щелочной голубой 6Б или нитрозиновый желтый, гидроксид калия, 0,05 М спиртовый раствор.

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

Индикатор – раствор щелочного голубого 6Б – готовят следующим образом. 0,8 г щелочного голубого 6Б растворяют в 1 л 96 %-го этилового спирта, затем добавляют 1,5 л бензола до полного растворения индикатора. После добавления бензола смесь выдерживают в течение 12 ч, затем прозрачный раствор отфильтровывают.

Кислотное число испытуемой пробы нефти КЧ, мг КОН/г, вычисляют по формуле:

$$КЧ = \frac{(V_1 - V_2)T}{m} \quad (4.4)$$

где  $V_1$  – объем 0,05 М спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование, мл;  $V_2$  – объем 0,05 М спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на контрольный анализ, мл;  $T$  – титр 0,05 М спиртового раствора гидроксида калия, мг/мл;  $m$  – масса навески нефти, г.

Кислотное число нефти можно определить также при использовании в качестве индикатора нитрозинового желтого. В этом случае анализ проводят

следующим образом. В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают 50 мл 85 %-го этилового спирта и кипятят с обратным холодильником (водяным или воздушным) в течение 5 мин. В прокипяченный спирт добавляют 8 – 10 капель (0,25 мл) индикатора нитрозинового желтого и нейтрализуют в горячем состоянии при непрерывном перемешивании 0,05 н. спиртовым раствором гидроксида калия до первого изменения желтой окраски в зеленую.

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

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

$$КЧ = \frac{V_3 T}{m}, \quad (4.5)$$

где  $V_3$  – объем 0,05 М спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование, мл;  $T$  — титр 0,05 М спиртового раствора гидроксида калия, мг/мл;  $m$  – масса навески нефти, г.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Что такое нефтяные кислоты?
2. Как нефтяные кислоты влияют на процессы нефтедобычи и нефтепереработки?
3. Физико-химические свойства нефтяных кислот?
4. Чем заключается метод «горячего» омыления?
5. Каким образом определяют кислотное число нефти?

## **5. ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Для всех индивидуальных веществ температура кипения при данном давлении является физической константой. Так как нефть представляет собой смесь большого числа органических веществ, обладающих различным давлением насыщенных паров, то говорить о температуре кипения нефти нельзя.

В условиях лабораторной перегонки нефти или нефтепродуктов при постепенно повышающейся температуре отдельные компоненты отгоняются в порядке возрастания их температур кипения или, что то же самое, в порядке уменьшения давления их насыщенных паров. Следовательно, нефть и ее продукты характеризуются не температурами кипения, а температурными

пределами начала и конца кипения и выходом отдельных фракций, перегоняющихся в определенных температурных интервалах. По результатам перегонки и судят о фракционном составе.

При исследовании новых нефтей фракционный состав определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками. Это позволяет значительно улучшить четкость погоноразделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура — содержание фракций, в % \*. Отбор фракций до 200 °С проводится при атмосферном давлении, а остальных во избежание термического разложения — под различным вакуумом. По принятой методике от начала кипения до 300 °С отбирают 10-градусные, а затем 50-градусные фракции до фракций с концом кипения 475—550 °С.

Разгонку нефтепродуктов, перегоняющихся до 300 °С, проводят в строго стандартных условиях на аппаратах без ректификации по ГОСТ 2177—82. По этой методике отмечают температуру начала кипения, температуры, при которых отгоняются 10, 50, 95 и 97,5 % (об.), а также остаток и потери.

В условиях промышленной перегонки нефти для разделения ее на различные фракции применяют не постепенное испарение, как на лабораторных аппаратах, а так называемое однократное испарение с дальнейшей ректификацией. При этом отбирают, как правило, следующие фракции, или дистилляты: бензин — фракция н. к.— 180 °С, керосин — фракция 180—240 °С; дизельное топливо— фракция 240—350 °С. Из этих дистиллятов вырабатывают светлые нефтепродукты: авиационные и автомобильные бензины; бензины-растворители; авиационные и осветительные керосины; различные сорта дизельного топлива. Для всех этих нефтепродуктов соответствующими ГОСТами нормируется определенный фракционный состав.

Остаток после отбора светлых дистиллятов называется мазутом. Мазут разгоняют под вакуумом на фракции: 350—420 °С — дистиллятные масла; 420—500 °С — тяжелые дистиллят-масла — или отгоняют фракцию 350—480 °С — вакуумный газойль.

Остаток после разгонки мазута (выше 500 °С) называется в зависимости от вязкости гудроном или полугудроном. Гудрон является сырьем для получения высоковязких смазочных масел и битумов.

Нефти различных месторождений сильно отличаются друг от друга по фракционному составу, а следовательно, по потенциальному содержанию бензиновых, керосиновых, дизельных и масляных дистиллятов. Очевидно, что фракционный состав той или иной нефти предопределяет пути ее промышленной переработки. Легкие нефти, содержащие небольшое количество масляных фракций, встречаются очень редко.

В качестве примера можно привести нефть месторождения Северный Рештан в Узбекской ССР. В этой нефти 83 % выкипает до 300 °С. Большинство нефтей содержит в среднем 15—30% фракций до 200 °С и 40—50 % фракций,

перегоняющихся до 300— 350 °С. Найдены и очень тяжелые нефти, почти не содержащие светлых фракций.

Так, начало кипения нефти Ярегского месторождения (Коми АССР) около 200 °С, а до 300 °С выкипает только 20 %.

Фракционный состав - один из важнейших показателей качества топлив, характеризующий его испаряемость.

Фракционный состав топлива должен быть таким, чтобы обеспечить легкость пуска двигателя в любых климатических условиях, быстрый прогрев его, плавный переход одного режима на другой, равномерное распределение топлива по цилиндрам двигателя, возможно меньшее разжижение масла в картере двигателя и образование углеродистых отложений, минимальный расход топлива и износ цилиндро-поршневой группы.

Определяя температуры выкипания отдельных фракций топлива, можно оценить его испаряемость и способность обеспечить нормальную работу двигателя на разных режимах.

Температура начала перегонки бензина ограничивает содержание легкокипящих фракций в топливе. По температуре начала перегонки и температуре выкипания 10% топлива судят о пусковых свойствах топлива и его склонности к образованию паровых пробок. Чем ниже температура выкипания 10% топлива, тем при более низкой температуре можно запустить двигатель. Однако при увеличении содержания легкокипящих фракций возрастает опасность образования паровых пробок в системе питания двигателя.

Скорость прогрева и приемистость двигателя зависят от испаряемости средних фракций бензина. Чем ниже температура выкипания 50% топлива, тем быстрее происходит прогрев двигателя и лучше его приемистость, то есть переход от пускового режима к нормальной работе двигателя.

По температуре выкипания 90% топлива судят о полной испаряемости его при работе прогретого двигателя. Если эта температура будет очень высокой, то часть топлива не будет успевать испаряться и сгорание будет неполным. Это приводит к увеличению расхода бензина.

Температура выкипания 98% топлива (97.5%) или конца кипения указывает на присутствие в нем тяжелых фракций, которые стекают в картер двигателя, смывают масло со стенок цилиндров, что приводит к повышенному износу двигателя.

Фракционный состав дизельных топлив оказывает большое влияние на процесс смесеобразования. Чрезмерное облегчение фракционного состава вызывает жесткую работу двигателя. Из-за повышенной испаряемости топлива к моменту самовоспламенения рабочей смеси в цилиндре двигателя накапливается большое количество паров, воспламенение которых приводит к резкому возрастанию давления.

Фракционный состав дизельных топлив оценивается так же, как и для бензинов, температурами выкипания 10, 50 и 90 % топлива. За конец кипения дизельных топлив принимают температуру выкипания 96 %. При облегчении фракционного состава реактивных топлив увеличивается опасность образования паровых пробок, ухудшается работа топливного насоса, понижается объемная

теплота сгорания.

Утяжеление фракционного состава реактивных топлив создает опасность повышенного нагарообразования, снижения полноты сгорания топлива.

## 6.МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТЕПРОДУКТОВ

### Проведение испытания:

Определение фракционного состава проводится на стандартном приборе (рисунок 5).

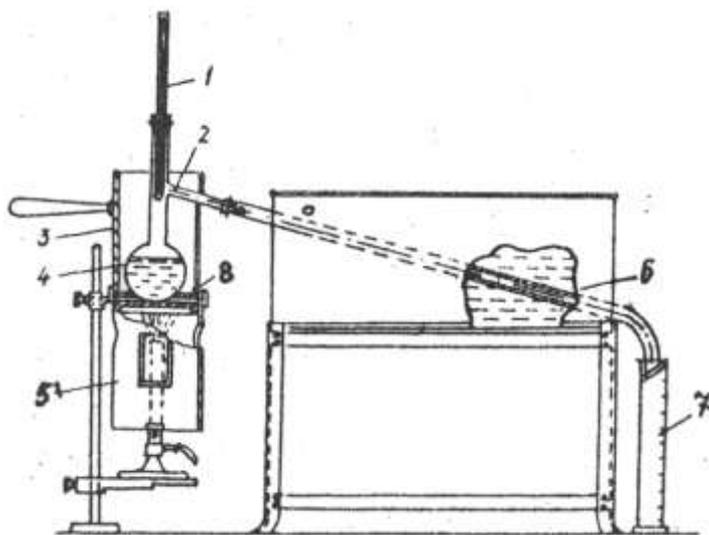


Рисунок 5. Прибор для определения фракционного состава топлива

Сущность метода заключается в определении температур начала и конца кипения топлива и содержания фракций, выкипающих в определенных температурных пределах.

Сухим и чистым цилиндром 7 емкостью 100 мл отмеряют 100 мл топлива и осторожно переливают в колбу 4 так, чтобы топливо не попало в отводную трубку 2. Объем топлива в цилиндре отсчитывают по нижнему краю мениска. Топливо должно иметь температуру  $23 \pm 3$  °С. В шейку колбы на корковой пробке вставляют термометр 1 так, чтобы верх ртутного шарика находился на уровне нижнего края отводной трубки. Колбу ставят на асбестовую прокладку 8, которая находится в верхней части нижнего кожуха 5. Отводную трубку колбы при помощи корковой пробки вставляют в трубку холодильника 6 на глубину 25-40 мм. Место соединения запаивают коллодиумом. Колбу закрывают кожухом 3. Мерный цилиндр, которым отмерялось топливо, не высушивая, ставят под нижний конец трубки холодильника так, чтобы он входил в цилиндр не менее чем на 25 мм и не касался стенок цилиндра.

На время перегонки отверстие цилиндра закрывают ватой. При перегонке бензина цилиндр ставят в стакан с водой, температура которой поддерживается  $23 \pm 3$  °С, чтобы не дать бензину испаряться из цилиндра.

После сборки прибора начинают нагревать содержимое колбы так, чтобы до падения первой капли дистиллята с конца трубки холодильника в цилиндр при перегонке бензина прошло 5-10 мин, а при перегонке реактивного и дизельного топлив 10-15 мин. В момент падения первой капли с конца трубки холодильника записывают температуру, которая называется температурой начала перегонки.

После установления температуры начала перегонки мерный цилиндр подвигают к концу трубки холодильника так, чтобы дистиллят стекал по стенке цилиндра. Далее перегонку ведут со скоростью 4-5 мл/мин. Записывают температуру, показываемую термометром, когда в мерный цилиндр перегоняется 30, 50 и 90 мл испытуемого топлива. После того как отогнано 90 мл топлива, нагрев регулируется таким образом, чтобы до конца перегонки (момента прекращения нагрева) прошло не более 5 мин ( в случае перегонки бензина).

При перегонке реактивных и дизельных топлив время перегонки от 95 до 97,5 не должно превышать 3 мин.

При достижении температуры конца кипения или температуры выкипания 97.5% записывают температуру и гасят горелку. Дают возможность стечь сконденсировавшимся парам из холодильника в цилиндр в течение 5 мин., после чего записывают объем жидкости. Если в цилиндре будет меньше 98 мл, перегонку повторяют.

Когда перегонка окончена, снимают верхнюю часть кожуха и дают колбе остыть. Остаток из колбы сливают в мерный цилиндр емкостью 10 мл и измеряют объем при температуре  $23 \pm 3$  °С . Затем суммируют объемы топлива в цилиндре после перегонки остатка. Разность между 100 мл и полученной суммой объемов записывают как потери.

Расхождения при параллельных определениях не должны превышать: для температур начала перегонки – 4<sup>0</sup>С, для остальных температур – 2<sup>0</sup> С.

Поправка на барометрическое давление:

Если при разгонке продукта барометрическое давление выше 770 или ниже 740 мм рт.ст., в показания термометра вводится температурная поправка на барометрическое давление по формуле

$$C = 0,00012(760 - P)(279 + t),$$

где P- фактическое барометрическое давление, мм рт. ст.;

t- температура по термометру, ° С.

В таблице 1 приведены поправки, вычисленные по данной формуле.

Т а б л и ц а 1

Температурные пределы, °С	Поправка в °С на 10 мм рт.ст. разности между 760 мм рт.ст. и фактическим барометрическим давлением, мм рт.ст.
1	2
10-30	0,35
30-50	0,38
50-70	0,40
70-90	0,42

90-110	0,45
110-130	0,47
130-150	0,50
150-170	0,52
170-190	0,54
190-210	0,57
210-230	0,59
230-250	0,62
250-270	0,64
270-290	0,66
290-310	0,69
310-330	0,71

В тех случаях, когда давление больше 770 мм.рт.ст., поправки вычитаются, а если меньше 740 мм.рт.ст. – прибавляются.

## **7. НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ. МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРИМЕСИ НЕФТИ.**

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

Под *нефтяными эмульсиями* понимают механическую смесь нефти и пластовой воды, нерастворимых друг в друге и находящихся в мелкодисперсном состоянии.

В пласте и на забое скважины эмульсии, как правило, не образуются. Они образуются в стволе скважины, при этом на интенсивность образования эмульсий влияет способ эксплуатации скважин.

Нефтяная эмульсия образуется под влиянием энергии, проявляющейся в виде:

- \* механической энергии;
- \* энергии расширения газа
- \* энергии, обусловленной силой тяжести.

В эмульсиях различают две фазы: внутреннюю и внешнюю. Жидкость, в которой размещаются мельчайшие капли другой жидкости называется *дисперсионной средой* (внешней, сплошной фазой), а жидкость, размещенную в виде мелких капель в дисперсионной среде - *дисперсной фазой* (внутренней, разобщенной фазой).

По характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды различают эмульсии двух типов:

I - прямого типа (нефть в воде), их обозначают Н/В

II - обратного типа (вода в нефти), их обозначают В/Н

В промысловых условиях о количестве воды, содержащейся в эмульсиях, судят обычно по их цвету:

- эмульсии, содержащие до 10 % воды, по цвету не отличаются от нефти;
- от 15 до 20 % воды - изменяют цвет от коричневого до желтого;
- более 25 % воды - желтые.

Самым важным показателем нефтяных эмульсий является их устойчивость, т.е. способность не разрушаться (не разделяться на нефть и воду) в течение длительного времени.

Размеры капелек эмульсии могут изменяться в пределах от 0,1 до 100 мкм; эмульсии можно подразделить на:

- мелкодисперсные - с размером капелек до 20 мкм,
- среднедисперсные (от 20 до 50 мкм),
- грубодисперсные (от 50 до 100 мкм).

Нефтяные эмульсии являются полидисперсными, т.е. содержат капельки всех размеров.

На устойчивость системы большое влияние оказывают эмульгаторы, которые образуют на поверхности капель адсорбционные защитные оболочки (бронь), препятствующие слиянию этих капель. Асфальтены, нафтены, смолы, парафин, металлы (ванадий, никель, цинк, железо); а также тонкодисперсные глина, песок и другие горные породы, содержащиеся в нефти и пластовой воде, принимают участие в образовании адсорбционного слоя.

Адсорбция эмульгаторов на водонефтяной поверхности и утолщение брони происходит во времени, поэтому эмульсия типа В/Н со временем становится более устойчивой, т.е. происходит ее «старение». Причем старение нефтяных эмульсий в начальный период происходит интенсивно, затем этот процесс замедляется и примерно через сутки прекращается. Свежие эмульсии разрушаются значительно легче, чем подвергшиеся старению.

Нефтяные эмульсии характеризуются следующими свойствами: дисперсность, вязкость, плотность, и электрические свойства.

*Дисперсность эмульсий* - это степень раздробленности дисперсной фазы в дисперсионной среде. Дисперсность эмульсий во многом определяет другие свойства эмульсий.

Дисперсность эмульсий обычно характеризуется тремя величинами:

- 1) диаметром капелек  $d$
- 2) коэффициентом дисперсности  $D = 1/d$
- 3) удельной поверхностью  $S_{уд}$  (отношение суммарной поверхности частиц к их общему объему).

Удельная поверхность всякой дисперсной системы  $S_{уд}$  равна суммарной поверхности этой системы  $S$ , деленной на суммарный объем этой системы  $V$ . Удельную поверхность эмульсий, содержащих в дисперсной фазе сферические частицы диаметром  $d$  можно определить по формуле:

$$S_{y\partial} = \frac{\pi d^2}{\frac{\pi d^3}{6}} = \frac{6}{d} \quad (7.1)$$

т.е. удельная поверхность обратно пропорциональна размеру частиц.

*Вязкость эмульсий* нельзя представить как суммарную вязкость нефти и воды, т.е.  $\mu_{\text{э}} \neq \mu_{\text{н}} + \mu_{\text{в}}$ ,

она зависит от вязкости нефти, температуры образования эмульсии, количества воды, диаметра капель дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Вязкость нефтяных эмульсий, как и вязкость парафинистых нефтей не подчиняется закону Ньютона, а изменяется в зависимости от градиента скорости  $dw/dx$  и называется *кажущейся вязкостью*  $\mu^*$ .

Увеличение содержания воды в нефтяной эмульсии приводит к увеличению кажущейся вязкости до точки *инверсии* т.е. превращения одного типа эмульсии в другой.

Эйнштейн предложил формулу для определения вязкости эмульсий:

$$\eta_0 = \eta (1 + 2,5 \varphi), \quad (7.2)$$

где  $\eta_0$  - вязкость дисперсной системы;  $\eta$  - вязкость дисперсионной среды;  $\varphi$  - отношение объема диспергированного вещества к общему объему системы (для эмульсий типа В/Н это процент обводненности).

На практике вязкость нефтяной эмульсии можно определить при помощи вискозиметра.

*Плотность эмульсий.* Плотность эмульсий определяется методами, принятыми для жидкостей, с учетом процентного содержания воды в нефти по их известным плотностям по следующей формуле:

$$\rho_{\text{э}} = \frac{1}{\frac{0,01q}{\rho_{\text{в}}} + \frac{1-0,01q}{\rho_{\text{н}}}} \quad (7.3)$$

где  $\rho_{\text{э}}$ ,  $\rho_{\text{н}}$ ,  $\rho_{\text{в}}$  - плотность эмульсии, нефти и воды соответственно;

*Электрические свойства эмульсий.* Нефть и вода в чистом виде являются диэлектриками. Однако даже при незначительном содержании в воде растворенных солей или кислот, ее электропроводность увеличивается многократно. Поэтому электропроводность нефтяной эмульсии обуславливается количеством воды, степенью дисперсности, количеством солей и кислот. Экспериментально установлено, что в нефтяных эмульсиях, помещенных в силовое поле, капли воды располагаются вдоль силовых линий, что приводит к резкому увеличению электропроводности. Данное свойство и

послужило причиной использования электрического поля для разрушения эмульсий.

*Коагуляция* - это укрупнение диспергированных частиц, вызываемое их слипанием под действием молекулярных сил сцепления при броуновском движении, когда происходит их сближение на расстояние сферы действия сил сцепления. Противодействуют же этому сближению электростатические силы отталкивания частиц.

Коагуляция (слипание) частиц может быть вызвано также изменением состава дисперсионной среды, повышением температуры, добавкой деэмульгаторов.

*Коалесценция* - слияние в единое целое капелек воды или нефти является наиболее глубокой стадией коагуляции частиц с полным исчезновением поверхности соприкосновения, происходит уменьшение общей поверхностной энергии за счет уменьшения общей поверхности  $S$ . Коалесценция ведет к разрушению дисперсной системы, т.е. к разрушению эмульсии.

*Инверсия* - это обращение фаз (превращение одного типа эмульсии в другой), которое происходит обычно при введении в эмульсию поверхностно - активного вещества, являющегося стабилизатором эмульсии другого типа, или вследствие изменения процентного содержания воды в эмульсии. Дисперсная фаза становится дисперсионной средой, а дисперсионная среда - дисперсной фазой.

Инверсия имеет важное практическое значение, так как эмульсии типа Н/В где внешней фазой является вода, имеют меньшую вязкость и для перекачки требуют меньше энергетических затрат, чем эмульсии типа В/Н. Эмульсии типа Н/В встречаются в основном при переработке нефти и при добыче сильно обводненной продукции. Такие эмульсии хорошо смешиваются с водой в любых соотношениях и могут сильно загрязнять водоемы.

Методы разрушения для эмульсий разных типов совершенно различны. Разрушение эмульсий типа Н\В достигается в основном добавкой кислот и применением фильтров, для эмульсий же типа В\Н применяются в основном термохимические методы, а также их разложение в электрическом и магнитных полях.

При снижении температуры растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается, и вода может выделяться в виде дисперсных частиц, образуя водонефтяные эмульсии. В монодисперсных эмульсиях содержание воды может достигать до 74 %. В реальных условиях водонефтяные эмульсии являются полидисперсными. В нефтях, поступающих со сборных пунктов на установки обезвоживания и обессоливания, размеры глобул воды находятся в пределах от 3 – 5 до 7 – 10 мкм. Эти размеры зависят от гидродинамических и других условий добычи нефти, а также степени обводненности пласта. Размеры глобул в течение года для одной и той же скважины могут меняться в пределах 5 – 12 мкм. Содержание воды в нефти может достигать до 97 %, однако большинство нефтей образуют с водой

достаточно устойчивые эмульсии с содержанием воды не более 60 %. Остальная часть воды находится в свободном состоянии и легко отстаивается.

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

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

Качественные испытания позволяют определять не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этим методам относятся пробы на прозрачность, Клиффорда, на потрескивание и на реактивную бумагу. Первые два из этих методов используют для определения воды в прозрачных нефтепродуктах. Наиболее часто применяемым методом качественного определения воды является проба на потрескивание.

Для количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах можно использовать различные их свойства, функционально связанные с содержанием в них воды: плотность, вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическую проницаемость, электропроводимость, теплопроводность и т.д. Заранее рассчитать вид функции, как правило, невозможно из-за неаддитивного вклада воды в измеряемый параметр. Неаддитивность обусловлена химическим взаимодействием молекул воды и вещества. По этой причине математическую зависимость обычно находят, используя экспериментальные данные.

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

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

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

Общее содержание солей в пластовой воде изменяется для различных месторождений в широких пределах. В наибольшем количестве в ней содержатся анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и катионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ . Ионы остальных солей встречаются в малых количествах.

Содержание солей в нефтях – один из основных параметров контроля различных технологических процессов сбора, подготовки, транспортировки и переработки нефти. Повышенное содержание солей часто является причиной выхода из строя технологического оборудования вследствие коррозии и

отложения солей на внутренних поверхностях аппаратов. Поэтому содержание солей в нефти, подготовленной для транспортировки и переработки, регламентируют. В соответствии с ГОСТ 9965 – 76 нефти по содержанию солей разбиты на три группы: 1) до 300, 2) до 1800, 3) до 3000 мг/л.

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

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

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

Точность потенциометрического титрования примерно такая же, что и индикаторного.

Из физических методов наиболее распространены кондуктометрический и спектральный методы.

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

Спектральный метод определения содержания солей в нефти – метод атомно-адсорбционной спектроскопии. В атомно-адсорбционных спектрофотометрах используют двухлучевые и однолучевые оптические пламя, содержащие атомы схематически один из лучей проводит через пламя, содержащее атомы анализируемого элемента, а другой минует его.

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

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

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

образование задиrow на трущихся поверхностях.

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

Требования к чистоте нефтепродуктов предусмотрены соответствующими стандартами и техническими условиями.

Стандартизованные методы оценки чистоты нефтепродуктов позволяют контролировать содержание твердых примесей в широких пределах. Однако эти методы дают возможность оценивать лишь общее массовое содержание твердых примесей. В настоящее время этого недостаточно для принятия правильных решений по применению топлив и масел, так как кроме общего содержания важна дисперсность твердых частиц. Методы определения общего содержания механических примесей основаны на способности всех органических компонентов нефти растворяться в органических растворителях. Не растворившийся остаток, задерживаемый фильтром при фильтровании раствора нефти или нефтепродукта, и характеризует содержание в них механических примесей.

## 8.МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРИМЕСИ НЕФТИ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ

### 8.1.Методика определение содержания воды по методу Дина и Старка

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

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

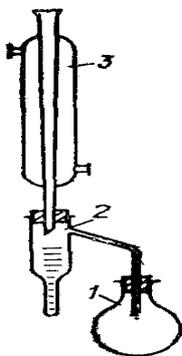


Рисунок 6. Прибор Дина и Старка

По этому методу в качестве растворителя используют бензин-растворитель для резиновой промышленности марки БР-1, выкипающий при 80 – 120°С и содержащий не более 3 % ароматических углеводородов. Пробу нефти

тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40 – 50 °С. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта берут навеску 100 г в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 1. Затем в колбу 1 приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают.

Маловязкие нефтепродукты допускается брать в колбу по объему. В этом случае мерным цилиндром отмеряют 100 мл испытуемого нефтепродукта и выливают в колбу 1. Затем этим же цилиндром отмеряют 100 мл растворителя и также выливают в колбу. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора.

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

**Проведение анализа.** Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2 – 4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их стаскивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20 – 30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую долю воды  $X$ , %, рассчитывают по формуле

$$X = 100 \cdot \frac{V}{G} \quad (8.1)$$

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

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

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

**Контрольные вопросы:**

1. От чего зависит содержания воды в нефти и нефтепродуктах?
2. Объясните процессы обезвоживания и обессоливания?
3. Устойчивость водонефтяных эмульсий.

## 8.2. Методика определения содержания золы (зольность)

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

**Проведение испытания:** В тигель или чашку помещают обеззоленный фильтр, так чтобы он плотно прилегал ко дну и стенкам тигля. Тигель с фильтром взвешивают с погрешностью не более 0,01 г и берут в него массу испытуемой нефти или нефтепродукта в количестве  $25 \pm 2$  г.

Второй обеззоленный фильтр складывают вдвое и сворачивают в виде конуса. Верхнюю часть конуса на расстоянии 5-10 мм от верха отрезают ножницами и помещают в тигель. Свернутый в виде конуса фильтр (фитиль) опускают в тигель с нефтепродуктом основанием вниз так, чтобы он стоял устойчиво, закрывая большую часть поверхности нефтепродукта.

После того, как фитиль пропитается испытуемым нефтепродуктом его поджигают. Сжигание нефтепродукта проводят до получения углистого остатка. При горении пламя должно быть ровным и спокойным.

Тигель с углистым осадком после сжигания нефтепродукта переносят в муфель нагретый до  $600 \pm 50$  °С и выдерживают при этой температуре 1,5-2 часа до полного озоления остатка.

После озоления тигель вынимают из муфеля переносят на асбест или реугольную пластинку из хромникелевой проволоки или из фарфоровых трубок на стальном каркасе и охлаждают в течение 5 мин на воздухе а затем в эксикаторе в течение 30 мин, взвешивают и снова переносят в муфель или тигельную печь на 15 мин.

Прокаливание, охлаждение и взвешивание повторяют до постоянной массы.

Зольность испытуемого нефтепродукта вычисляют по формуле:

$$x = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100 \quad (8.2)$$

где  $m$  – масса испытуемого продукта, г

$m_1$  – масса золы, г

$m_2$  – масса золы двух бумажных фильтров (указана на упаковке фильтра).

Содержание золы до 0,002% включительно оценивается как ее отсутствие.

## 8.3. Определение содержание солей в нефти

**Методика определение содержания хлоридов методом индикаторного титрования**

**Приборы, реактивы:** Толуол или ксилол, дифенилкарбазид, 1 %-й спиртовой раствор, нитрат ртути, 0,01 н. раствор, дезэмульгатор, азотная кислота, раствор 0,2 н, дистиллированная вода, воронка делительная стеклянная вместимостью 500 мл с мешалкой, пипетки вместимостью 10, 25, 50 и 100 мл, бюретки, колба коническая вместимостью 250 мл, мерные колбы вместимостью 500 и 1000 мл, воронка стеклянная конусообразная, бумага фильтровальная пропитанная раствором ацетата свинца, бумага

фильтровальная, проверенная на отсутствие ионов хлора, бумага лакмусовая

Определение хлоридов осуществляется титрованием водной вытяжки раствором нитрата ртути (микробюреткой).

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

Содержание хлоридов, мг/л	До50	50 – 100	100 – 200	>200
Объем нефти, мл	100	50	25	10
Масса пробы, г	100	50	25	10
Погрешность, мл или г, не более	0,1	0,05	0,02	0,01

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

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

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

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

Если при экстрагировании солей образуется эмульсия, то для разрушения ее добавляют 5 – 7 капель 2 %-го раствора деэмульгатора. После экстракции фильтруют водный слой через фильтр, помещенный в конусообразную стеклянную воронку, в коническую колбу. Фильтр промывают 10 – 15 мл горячей дистиллированной воды. Всего на промывку используют 50 мл воды.

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

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

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

При проведении контрольного опыта в коническую колбу наливают 150 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора азотной кислоты (0,2 моль/л), 10 капель раствора дифенилкарбазида и титруют раствором нитрата ртути (0,01н) до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

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

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000 \cdot A}{V_3} \quad (8.3)$$

$$T = N \cdot \Delta_{NaCl} = 0,5844 \text{ мг/мл} \quad (8.4)$$

где  $V_1$  – объем раствора нитрата ртути (0,01 моль/л), израсходованного на титрование водной вытяжки, мл;  $V_2$  – объем раствора нитрата ртути (0,005 моль/л), израсходованной на титрование раствора в контрольном опыте (без пробы нефти), мл;  $V_3$  – объем нефти, взятой для анализа, мл;  $T$  – титр раствора нитрата ртути (0,01н), мг NaCl на  $1 \text{ см}^3$  раствора; 1000 – коэффициент для пересчета содержания хлоридов в 1 л нефти;  $A$  – коэффициент, выражающий отношение объема, до которого была разбавлена водная вытяжка анализируемой нефти, к объему раствора, взятому из мерной колбы для титрования (при титровании всей водной вытяжки  $A = 1$ ).

#### **Контрольные вопросы:**

1. В чем сущность химических и физических методов определения содержания солей в нефти?
2. Объясните процессы обезвоживания и обессоливания?
3. В чем заключается методика определения хлоридов?

### **8.4. Определение содержания механических примесей в нефти и нефтепродуктах**

#### **Методика определения механических примесей весовым методом**

**Приборы, реактивы:** Бензол или бензин марки Б-70 или БР-1, этиловый спирт-ректификат, смесь этилового спирта и этилового эфира в соотношении 4:1 (по объему), стаканчик с крышкой, стакан высокий с носиком, воронка стеклянная, палочка стеклянная с оплавленным концом, промывалка с резиновой грушей, бумажные фильтры беззольные

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

Вязкость нефти при $100^\circ\text{C}$ , $\text{мм}^2/\text{с}$	до 20	>20
Масса навески, г	100	25
Массовое отношение растворитель: нефть	$2 \div 4$	$4 \div 6$

Навеску берут с погрешностью до 0,05 г и разбавляют подогретым на водяной бане растворителем. Горячий раствор навески фильтруют через высушенный до постоянной массы фильтр, который помещают в стеклянную воронку, укрепленную в штативе. Воронку наполняют не более чем на  $\frac{3}{4}$  высоты фильтра. Раствор наливают на фильтр по стеклянной палочке с оплавленным концом. Стакан ополаскивают горячим растворителем и сливают на фильтр.

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

Массовую долю механических примесей, %, рассчитывают по формуле:

$$M = \left[ \frac{m_1 - m_2}{m_3} \right] \cdot 100 \quad (8.5)$$

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

Содержание механических примесей вычисляют как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений. Если механических примесей содержится не более 0,005 %, то это рассматривается как их отсутствие.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Как определяют содержание механических примесей в нефти?
2. Объясните процессы обезвоживания и обессоливания?
3. Чем объясняется устойчивость водонефтяных эмульсий?

## **9. ТВЕРДЫЕ ГОРЮЧИЕ ИСКОПАЕМЫЕ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТГИ**

Рациональное использование твёрдых горючих ископаемых в народном хозяйстве возможно при наличии классификации, учитывающей весь комплекс физических, химических и технологических свойств. Однако, несмотря на многолетние работы в этой области, до сих пор не существует единой промышленно-генетической классификации.

В соответствии с американской классификацией угли разделяют на несколько классов, отличающихся содержанием влаги и летучих, а также теплотой сгорания. В основе классификации Грюнера лежит элементный состав, отношение О/Н, плотность, выход и состав кокса. Близкой к ней является классификация Брокмана, основанная на сопоставлении данных о естественной влажности, элементном составе, плотности, выходе и свойствах кокса. Немецкий палеоботаник Потонье создал первую генетическую классификацию твёрдых горючих ископаемых всех видов. В основе её было деление минералов, образованных из живых организмов. Минералы, названные биолитами, он разделил на негорючие – акаустобиолиты и горючие –

каустобиолиты. Каустобиолиты были разделены на три подгруппы: гуммиты (из многоклеточных растений), сапропититы (из водорослей и планктона) и липтобиолиты (из устойчивых частей растений). К сожалению, современные методы исследования твёрдых горючих ископаемых не позволяют чётко установить взаимосвязь между их происхождением, свойствами и направлением использования в народном хозяйстве. Это объясняется тем, что из одного исходного органического материала в зависимости от глубины и условий превращения могут образовываться топлива различных видов. Г. Л. Стадников в основу разработанной им естественной классификации положил взаимосвязь между происхождением, физико-химическими свойствами исходного материала и стадиями их превращения. Он пришёл к выводу, что помимо сапропититовых и гумусовых углей существуют угли смешанных классов – гумусо-сапропититовые и сапропитито-гумусовые, а исходная органическая масса претерпевает три стадии физико-химических превращений: торф, бурый и каменные угли. Следует отметить, что классификация Г. Л. Стадникова не включает все твердые горючие ископаемые (например, липтобиолиты) и не может быть использована для их промышленной оценки.

По генетической классификации Ю. А. Жемчужникова угли подразделяются на две группы, каждая из которых состоит из двух классов (таблица 2).

В классификации Жемчужникова, в отличие от классификации Потонье, рассматривается вероятность образования гуммитов и липтобиолитов из одних исходных материалов, но при различных условиях. Позднее А. И. Гинзбург включил в классификацию условия превращения исходного органического материала. И. И. Аммосов в своей классификации показал связь процессов образования углей различных типов с исходными материалами. С. М. Григорьев предложил классификацию горючих ископаемых, основанную на содержании С, Н и О. Н. М. Караваев использовал данные об элементном составе (в атомных долях) в атомном отношении Н/С. Это позволило вывести закономерность в процессах превращения видов топлива. Более общая генетическая классификация, учитывающая происхождение и глубину химических превращений твёрдых горючих ископаемых, была разработана С. Г. Ароновым и Л. Л. Нестеренко (таблица 3)

Таблица 2

Генетическая классификация твёрдых горючих ископаемых по Ю. А. Жемчужникову

Первая группа. Гумолиты – высшие растения	Вторая группа. Сапропититы – низшие растения и животный планктон
I класс – гуммиты (лигнино-целлюлозные, смолы, кутиковые элементы)	III класс – сапропититы (сохранены водоросли и планктонные остатки)
II класс – липтобиолитовые (смолы, кутиковые элементы)	IV класс – сапроколиты (водоросли превратились в бесструктурную массу)

## Классификация углей по Аронову и Нестеренко

	Класс угля	Стадии химической зрелости			
		торфяная	буроугольная	каменноугольная	антрацитовая
	Гуммиты (преимущественно из высших растений)	Торф	Бурые угли землистые Плотные (блестящие, матовые, полосчатые)  Лигниты	Каменные угли однородные (блестящие, осажистые) Неоднородные (полублестящие, матовые) Полосчатые	Антрациты
I	Липтобиолиты: из восков и смол высших растений  из других форменных элементов высших растений	Фахтелит (восковой)  Копалы (смоляные)  Фимменит (пыльцевой)	Пирописсит (восковой) Янтарь (смоляной)  Подмосковные (споровые) Тасманит (споровый)  «Бумажный» подмосковный уголь (кутикуловый) Барзасский листовой	Рабдописсит (смоляной). Ткибульский смоляной уголь. Конкреции смол в каменных углях. Кутикулит иркутский. Липтобиолиты среди кизеловских (лысвенских) каменных углей (споровые) Кеннели  Лопинит (споровый)	—
II	Сапропилиты (из низших растений и животного планктона): собственно сапропилиты (отруктурные)  сапропелиты (бесструктурные)	Сапропель Балхашит Куронгит  Сапроколлы	Богхеды Торбанит Марагунит  Касьянит Черемхит Хахарейский Матаганский	Уголь из Люгау Кеннели Богхеды среди донецких углей	—
V	Особые твёрдые горючие ископаемые	—	Барзасские угли Гагаты Горючие сланцы	—	—

Указанные выше научные классификации дают возможность выявить зависимость между природой исходного органического материала, условиями его превращения и видом образовавшегося топлива. Между тем возникает необходимость в разработке единой промышленно-генетической классификации, позволяющей квалифицированно определять возможность промышленного использования твердого топлива всех типов. Первые технические классификации были основаны на учёте выхода летучих веществ и внешнего вида остатка коксового королька.

В настоящее время приняты бассейновые классификации, основанные на 17 действующих стандартах, причём основными являются следующие:  $V^{daf}$  – выход летучих веществ в расчете на сухую беззольную массу, %;  $Y$  – толщина

пластического слоя для каменных углей, мм;  $W^T$  – содержание рабочей влаги в бурых углях, % (масс.). В некоторых классификациях каменных углей учитывается индекс  $Por_a - RI$ , а для бурых углей – выход смолы полукоксования в расчёте на сухую беззольную массу  $T_{sk}^{daf}$  (%) и высшая теплота сгорания сухого беззольного топлива (кДж/кг).

Твердое топливо состоит из горючей или органической массы и балласта, к которому относятся влага и минеральные вещества дающие после сжигания топлива золу. Органическая масса топлива- очень сложный по составу продукт глубокого превращения растительного материала и включает углерод, водород, кислород, азот и серу. Одной из наиболее важных характеристик твердого топлива- является выход из него летучих веществ и характер нелетучего остатка. В состав минеральных примесей входят, главным образом, карбонаты, силикаты, фосфаты, сульфиды и сульфаты железа, кальция, алюминия, калия, натрия, а также и некоторые другие химические соединения различных элементов.

Технический анализ твердого топлива вместе с данными элементарного анализа дает первое приближенное представление о его составе и технической ценности. Обычно технический анализ сводится к определению влажности  $W$ , зольности  $L$ , выхода летучих веществ  $V$ , содержания серы  $S$  и теплотворной способности  $Q$ . Получаемые данные относятся к определенному состоянию топлива: рабочему, воздушно- или абсолютно сухому. Рабочим называется такое топливо, которое не подвергается подсушке. Данные технического анализа, отнесенные к такому топливу, обозначаются  $W^P$ ,  $L^P$ ,  $V^P$  и т. п.

Воздушно-сухим называется топливо, которое получается в результате подсушки лабораторной пробы при  $70—75^\circ C$  в сушильном шкафу, а затем при комнатной температуре на воздухе. В этом случае влажность топлива будет определяться его гигроскопичностью. Данные технического анализа при этом обозначаются  $W^a$ ,  $L^a$ ,  $V^a$  и т. д.

Абсолютно сухим называется топливо, которое получается в результате подсушки лабораторной пробы при  $105^\circ C$  до постоянной массы. Зольность и количество летучих веществ, рассчитанные на абсолютно сухое топливо, обозначаются соответственно  $A^b$  и  $V^e$ .

В некоторых случаях количество летучих веществ относят к органической массе топлива (горючая часть топлива) и обозначают через  $V^t$ .

В данной работе следует ознакомиться со стандартными методами определения влаги, золы, серы и летучих веществ в топливе.

## **10.МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГИ, ЗОЛЬНОСТИ И ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ТГИ**

### ***Приборы и реактивы:***

сушильный шкаф  
эксикатор  
стаканчик  
аналитические весы

## фарфоровый тигель муфельная печь

В угле различают внешнюю, гигроскопическую, и химически связанную влагу. Внешняя влага обычно покрывает зерна угля в виде тонкой пленки и удаляется при приведении топлива к воздушно-сухому состоянию. Гигроскопическая влага поглощается углем из окружающей среды и зависит от относительной влажности и температуры среды. Химически связанная влага входит в состав угля или содержащихся в нем минеральных примесей, например в виде кристаллизационной воды и называется внутренней или конституционной.

Количество влаги в угле колеблется в очень широких пределах и в бурых углях достигает около 30-40%. Наличие влаги снижает содержание полезных веществ топлива и его теплотворную способность, увеличивает непроизводительные расходы при транспортировке, затрудняет обогащение угля, а также значительно изменяется скорость коксования и следовательно производительность коксовых печей. Влажность топлива может быть определена прямым или косвенным путем.

При определении влажности бурых и каменных углей, антрацитов и горючих сланцев по ГОСТ 6379-59 высушивают навеску топлива при 105-110<sup>0</sup> до постоянной массы в сушильном шкафу. Потеря в массе при этом принимается за содержание влаги в топливе. Для определения влажности в предварительно взвешенный бюкс высотой 25 – 30 см и диаметром 35-40 мм отвешивают на аналитических весах 1-2 г исследуемого топлива (с точностью до 0,01 г) размеры частиц которого не должны превышать 0,21 мм (аналитическая проба). Высота слоя топлива в стаканчике не должна быть более 5 мм. Навеску разравнивают легким встряхиванием и высушивают в предварительно нагретом сушильном шкафу при 105-110<sup>0</sup> С. При этом крышка стаканчика должна быть полуоткрыта. Продолжительность сушки для бурых углей 90 мин, антрацитов – 120 мин, для остальных видов топлива – 50-60 мин. По истечении указанного срока стаканчик с навеской топлива вынимают из шкафа плотно закрывают крышкой охлаждают вначале на воздухе (2-3) мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Контрольное просушивание производят в течение 30 мин при 105 -110<sup>0</sup>. Если потеря в массе окажется более 0,01 г, контрольное просушивание повторяют, пока убыль не окажется меньше 0,01 г или пока не начнется увеличение массы в результате окисления угля. При увеличении массы для расчета принимают предпоследний вес.

Процентное содержание влаги в исследуемом топливе рассчитывают по формуле:

$$W_a = \frac{G_1 \cdot 100}{G} \quad (9.1)$$

где  $G_1$  - убыль в массе после высушивания топлива, г,  $G$  - навеска топлива, г.

Допускаемое расхождение между двумя параллельными определениями не более 0,3%. вычисление результатов ведут с точностью до 0,01%.

Аналогично по ГОСТ 8719-58 определяют содержание гигроскопической влаги высушиванием в сушильном шкафу (102-105<sup>0</sup>) навески воздушно-сухой аналитической пробы угля. Ускоренное определение влаги в каменных углях, антраците, горючих сланцах и в отходах их обогащения по ГОСТ 6963 -55 осуществляют высушиванием навески топлива в сушильном шкафу при 180<sup>0</sup> в течение 20 мин. Этот метод дает менее точные результаты.

Минеральные примеси, образующие золу являются еще более вредным балластом в составе топлива, чем влага. Кроме непроизводительных затрат при транспортировке, перегрузке и т.п., повышенная зольность углей сильно затрудняет их использование как энергетического топлива и как химического сырья.

Минеральные примеси при сжигании топлива изменяют свой первоначальный вид и свойства.

Сжигание углей с высоким содержанием золы связано с частыми чистками топок. При применении многозольного кокса в доменном процессе возрастает не только расход самого кокса, но и флюсов, идущих на ошлакование золы, что значительно снижает производительность доменных печей. Формы и источники золы в твердых горючих ископаемых весьма разнообразны.

Зола, входящая в уголь в виде прослоек и включений различных пород и зола, попавшая в уголь в процессе его добычи, при разработке угольного пласта, называется внешней золой. Стандартный метод определения золы в твердом топливе заключается в озолении навески анализируемого топлива и последующем прокаливании зольного остатка до постоянной массы при 800 + 25<sup>0</sup> для антрацита, бурых и каменных углей и при 850+25<sup>0</sup> для сланца. Применение более высокой температуры при анализе сланца объясняется содержанием в минеральной части их значительного количества карбонатов, полное разложение которых требует более высокой температуры.

В предварительно взвешенный на аналитических весах фарфоровый тигель или прямоугольную лодочку берут навеску топлива 1+0,1 г и помещают ее в нагретую до 250-300<sup>0</sup> муфельную печь (можно и в холодную), температуру которой затем в течение 1-1,5 час поднимают до 800+25<sup>0</sup> или 850+25<sup>0</sup>. Образовавшийся зольный остаток прокаливают при этой температуре в течение 1-2 час, после чего тигель или лодочку вынимают из муфеля и охлаждают вначале на воздухе в течение 5 мин, а затем в эксикаторе до комнатной температуры. Охлажденный тигель взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Для получения более надежных результатов зольные остатки прокаливают по 30 мин до тех пор, пока разность в массе между двумя последовательными взвешиваниями не будет менее 0,001 г. Если масса возросла, то используют для расчета предыдущее значение.

Зольность топлива вычисляют по формуле:

$$A^a = \frac{G_1 \cdot 100}{G} \quad (9.2)$$

где  $G_1$  - масса зольного остатка, г,  $G$  - навеска топлива, г.

Пересчет зольности на абсолютно сухое топливо  $A^c$  (%) и рабочее топливо  $A^p$  (%) производят по формулам:

$$A^c = A^a \frac{100}{100 - w^a}, A^p = A^c \frac{100 - w^p}{100 - w^a} \quad (9.3)$$

где  $w^a$  - содержание влаги в испытываемой аналитической пробе, %,  $w^p$  - содержание влаги в рабочем топливе, %.

Допустимые расхождения между результатами двух параллельных определений: 0,2% для топлива, зольность которого меньше 12%, 0,3% для топлива имеющего зольность от 12 до 25%, 0,5% для топлива зольность которого выше 25%.

Для быстрого озоления взятой навески топлива ГОСТ 6383-52 предусматривает разогрев муфеля до  $850 + 25^0$  при испытании углей и до  $900 + 25^0$  при испытании горючих сланцев с выдержкой навески угля в течение 8 мин.

### Контрольные вопросы:

1. Чем отличаются друг от друга внешняя, гигроскопическая и химически связанная влага?
2. Какая зола называется внешней золой?
3. Как определяется зольность топлива?

## 11. ПОЛИМЕРЫ. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это вещества, состоящие из молекул больших размеров и большой молекулярной массы. Масса молекул ВМС может достигать нескольких миллионов г/моль (или относительных углеродных единиц у.е.).

Высокомолекулярные соединения подразделяют на :

- полимеры и
- ВМС не полимерной природы.

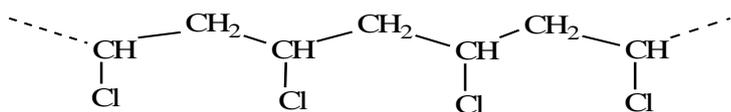
подавляющая часть ВМС является полимерами.

Комиссия по номенклатуре полимеров Международного союза по теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) рекомендует следующее определение полимера.

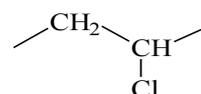
Полимер (П) – это вещество, состоящее из множества молекул большой молекулярной массы одинаковой химической природы. Каждая молекула

полимера построена из многократно повторяющихся атомов или групп атомов (называемых составными звеньями), соединенных между собой химическими связями. Количество составных звеньев в молекулах полимеров таково (настолько велико), что формируется в целом комплекс свойств, который практически не изменяется при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев [3].

Например, молекулы поливинилхлорида (ПВХ) имеют следующее строение



и содержат огромное количество многократно повторяющихся групп атомов

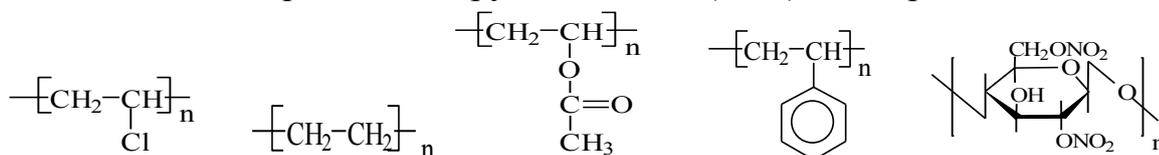


Масса молекул различных полимеров колеблется в пределах от  $10^4$  до  $10^6$  относительных углеродных единиц (у.е.). В частности, у наиболее крупнотоннажных полимеров она равна:

Полимер	Полиэтилен (ПЭ)	Поливинилхлорид (ПВХ)	Полистирол (ПС)
Молекулярная масса, у.е.	30 ÷ 500 тыс	40 ÷ 150 тыс.	70 ÷ 100 тыс.

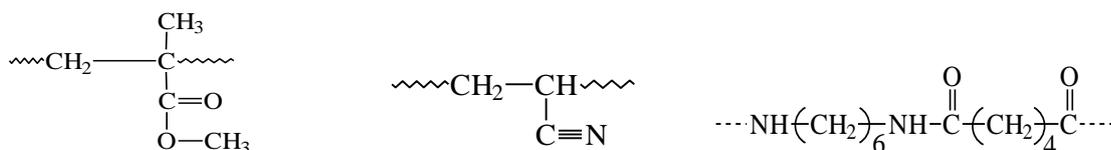
В отличие от полимеров высокомолекулярные соединения не полимерной природы тоже представляют собой вещества, состоящие из больших молекул, но в их структуре нет многократного повторения одинаковых составных звеньев. К этой группе ВМС относятся некоторые белки, китайский и турецкий танин. Китайский танин представляет собой смесь эфиров целлюлозы и галловых кислот.

Принципиальную структуру полимеров чаще всего изображают путем заключения повторяющейся группы атомов (СПЗ) в квадратные скобки:



Поливинилхлорид    Полиэтилен    Поливинилацетат    Полистирол    Динитроцеллюлоза

или путем указания ветвей цепи по обе стороны от СПЗ:



Полиметилметакрилат    Полиакрилонитрил    Полиамид ПА-66

Индекс  $n$  после квадратных скобок отражает количество СПЗ в молекулах полимера и называется степенью полимеризации.

Отличительная особенность полимеров в том, что в ходе синтеза вследствие различных реакций обрыва и передачи цепи, получаются молекулы разной длины и разной молекулярной массы. Поэтому, характеризуя полимер, всегда имеют в виду усредненную молекулярную массу  $\bar{M}_M$  и усредненную степень полимеризации  $\bar{n}$ . Эти показатели связаны между собой соотношением:

$$\bar{M}_M = \bar{n} \cdot M_{\text{СПЗ}}, \quad (11.1)$$

где  $M_{\text{СПЗ}}$  – масса составного повторяющегося звена.

Помимо полимеров, большое практическое значение в деревообработке имеют вещества, называемые олигомерами.

Олигомер (О) – это вещество, состоящее из смеси молекул индивидуальных соединений одинаковой химической природы и невысокой молекулярной массы. Каждая молекула олигомера содержит небольшое количество повторяющихся атомов или групп атомов, т.е. составных звеньев. В отличие от полимеров, количество составных звеньев (СЗ) таково, что при добавлении или удалении одного или нескольких СЗ, комплекс физических свойств олигомера заметно изменяется [3].

Олигомеры – это промежуточные соединения между группой низкомолекулярных веществ (НМС) и группой высокомолекулярных соединений (ВМС).

Четкой границы между НМС и олигомерами, а также между олигомерами и полимерами нет, но обычно молекулярная масса (ММ), их такова (в г/моль или в относительных углеродных единицах, у.е.):

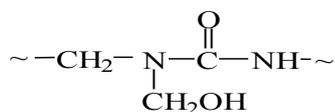
- У НМС -  $10^1 \div 10^2$
- У олигомеров -  $10^2 \div 10^3$
- У полимеров -  $5 \cdot 10^3 < M_M \leq 10^6$

Жидкие или пастообразные термореактивные олигомеры, обычно обладающие клеящими свойствами и способные при переработке превращаться в твердые, неплавкие и нерастворимые продукты, в настоящее время называют синтетическими смолами.

Обычно при значении степени полимеризации  $n > 100$  олигомер приобретает свойства, характерные для высокомолекулярного полимера.

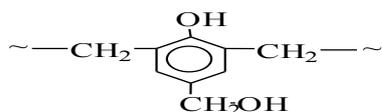
Типичными представителями олигомеров (смол) являются:

- Карбамидоформальдегдные олигомеры (смолы) (КФО, КФС)

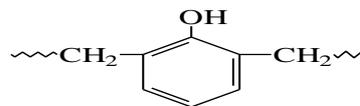


Их молекулярная масса составляет от 200 до 400 у.е.

- Фенолоформальдегидные олигомеры ФФО (смолы) (ФФО, ФФС)



Фрагмент резольного ФФО  
разветвленной структуры



Фрагмент линейного  
новолачного ФФО

ФФО получают в промышленности резольного и новолачного типа. Молекулярная масса ФФО выше, чем у КФО и колеблется от 400 до 1000 у.е.

По своему происхождению (способу образования) все полимеры подразделяются на:

- Природные
- Искусственные
- Синтетические.

Природные полимеры образуются независимо от деятельности человека в результате реакций фото- и биосинтеза под влиянием УФ-лучей и ферментов (коэнзимов) из простейших соединений, таких как углекислый газ, вода, аммиак и др.

Самыми распространенными природными полимерами являются компоненты древесины: целлюлоза, лигнин, гемицеллюлозы, а также крахмал, белки (казеин, глобулин, инсулин, лецитин, альбумин), натуральный каучук (полиизопреновый), полиоксид кремния  $(\text{SiO}_2)_n$ , полиоксид алюминия, алюмосиликаты, входящие в глинистые материалы, графит, алмаз, красный фосфор и др.

Искусственные полимеры получают на основе природных путем их химической модификации (обработкой кислотами, спиртами, щелочами, ангидридами кислот, солями и др. соединениями). К искусственным полимерам относятся все производные целлюлозы: нитроцеллюлоза (коллоксилины и пироксилин), метилцеллюлоза-, этилцеллюлоза-, карбоксиметилцеллюлоза, ацетаты целлюлозы, гидратцеллюлоза и др.

Большая часть эксплуатируемых в настоящее время полимеров являются синтетическими.

Синтетические полимеры получают различными методами синтеза из простейших низкомолекулярных соединений, которые называются мономерами.

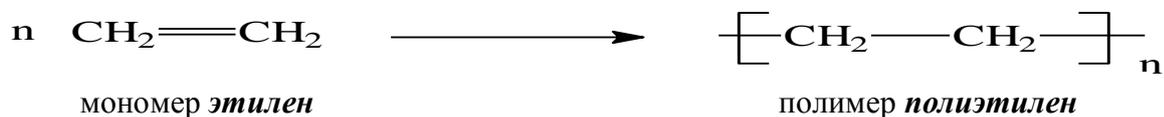
Мономер – это низкомолекулярное вещество, состоящее из таких молекул, каждая из которых способна многократно соединяться друг с другом в результате химических реакций синтеза и вследствие этого способна образовывать одно или несколько составных звеньев в молекулах образующегося полимера.

Схематично процесс превращения большого количества молекул

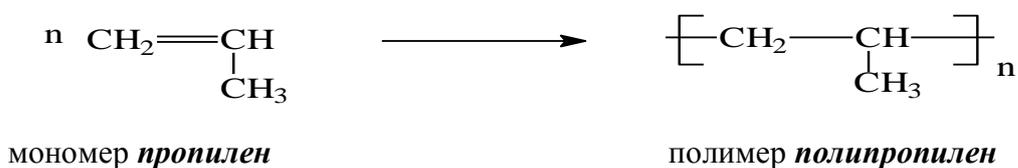
мономера в длинные молекулы полимера представляют следующим образом:



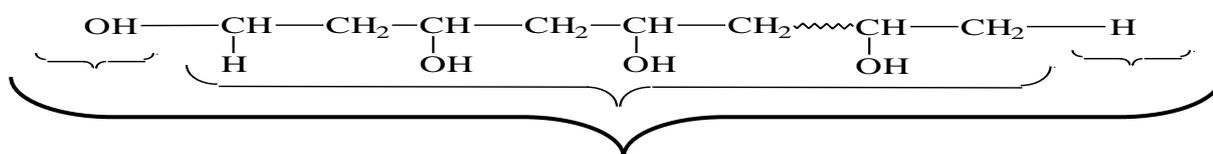
Превращение молекул мономера этилена в длинные молекулы полиэтилена можно представить так:



Превращение молекул мономера пропилена в длинные молекулы полипропилена изображается следующим образом:



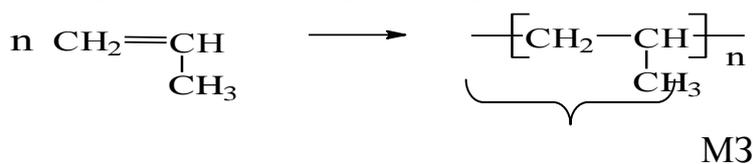
Большие молекулы полимеров, состоящие из множества повторяющихся структурных звеньев, называются макромолекулами.



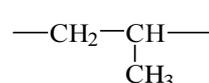
В структуру макромолекул полимеров входят все составные повторяющиеся звенья и концевые группы.

Наибольшее составное звено, которое образует одна молекула мономера в цепи макромолекулы полимера в процессе его получения, называется «мономерное звено» (МЗ).

Например, в ходе соединения между собой молекул мономера пропилена (1-метил этилена) получается полимер полипропилен (ПП).

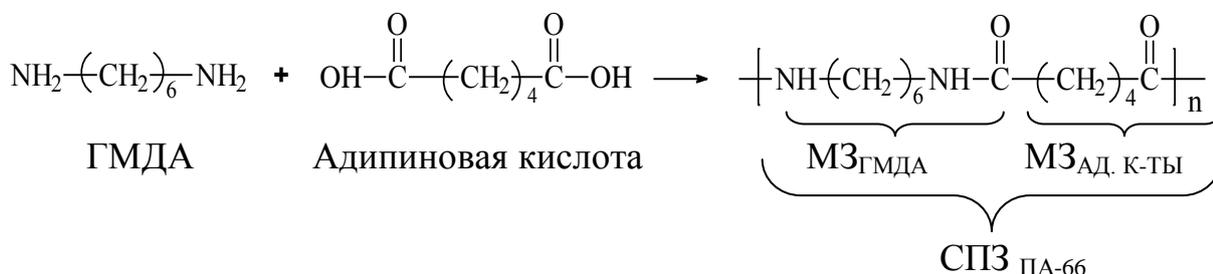


Мономерное звено, образованное одной молекулой мономера пропилена в макромолекуле полипропилена имеет вид



Если полимер получают из двух (или более) типов мономеров, то тогда в составное повторяющееся звено СПЗ регулярного полимера входят мономерные звенья участвующих мономеров:  $СПЗ = МЗ_1 + МЗ_2$ .

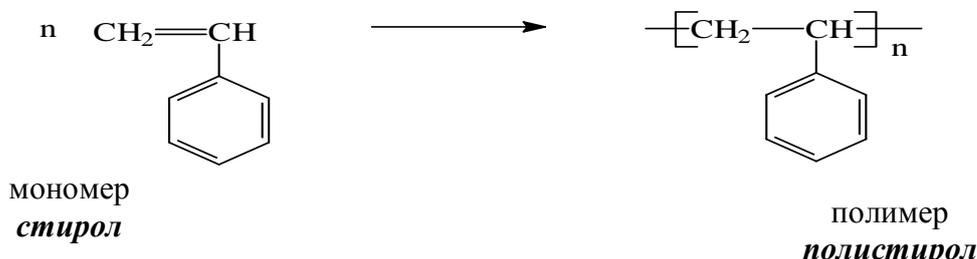
Например, СПЗ полиамида-66 состоит из  $МЗ_1$ , образованного мономером гексаметилендиамином (ГМДА) и  $МЗ_2$ , образованного мономером – адипиновой кислотой:



Процесс превращения мономеров в полимер называется полимеризацией, а в олигомер соответственно – олигомеризацией. (В переводе с греческого поли – много; олигос – мало, немного, несколько; моно – один).



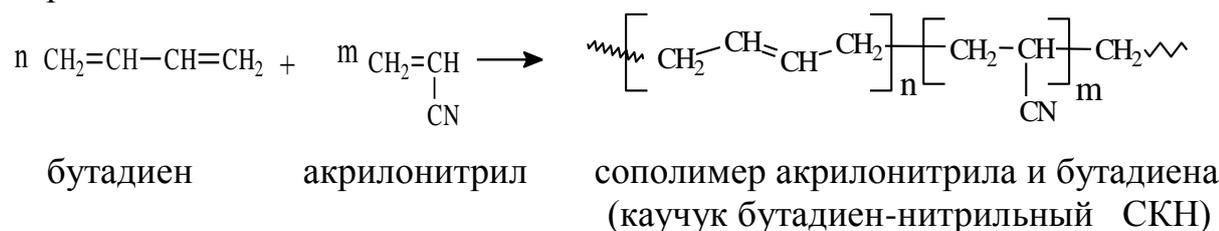
В частности, процесс полимеризации стирола можно представить так:



Процесс превращения смеси двух или более видов мономеров в полимер, называется сополимеризацией.



Реакция сополимеризации стирола и бутадиена изображается следующим образом:



Полимер, синтезированный из одного вида мономера, называется гомополимер, а из смеси двух или более видов мономеров – сополимер.

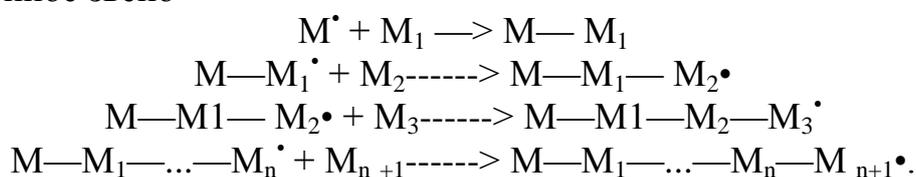
Основными методами получения полимеров являются: полимеризация, поликонденсация и химическая модификация полимеров, т.е. изменение молекулярного строения полимеров в результате химической реакции.

Следует подчеркнуть, что в первых двух случаях полимеры получают из мономеров, в третьем - из уже имеющегося полимера.

Процесс полимеризации и процесс поликонденсации проходят следующие стадии:

- 1) образование активных центров или зарождение цепи,
- 2) рост цепи,
- 3) обрыв цепи.

Полимеризацией называется процесс образования макромолекул путем последовательного присоединения молекул мономеров  $M$  к активному центру  $M\cdot$  растущей макромолекулы. При этом активный центр переходит во вновь присоединенное звено



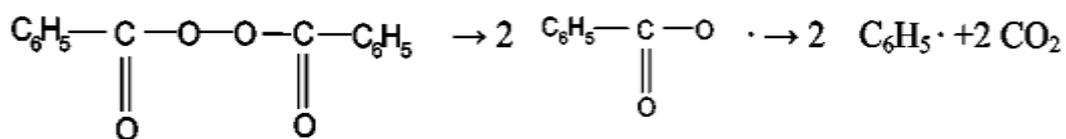
Если промежуточные продукты присоединения, образующиеся в процессе полимеризации, стабильны и могут быть выделены на каждом этапе присоединения новых мономерных звеньев, реакция полимеризации называется ступенчатой. Для цепной полимеризации характерно образование нестабильных, существующих только в течение короткого периода времени промежуточных продуктов присоединения, которые не могут быть выделены из хода реакции.

В зависимости от природы активного центра различают:

- радикальную полимеризацию, в которой активным центром является свободный радикал;
- ионную полимеризацию, в которой активным центром является ион. В зависимости от заряда иона различают анионную и катионную полимеризацию. Реакция присоединения нескольких молекул одного мономера называется реакцией гомополимеризации. Если полимеризовать смесь двух и более мономеров, каждая макромолекула будет содержать звенья различных мономеров и такой вид синтеза называется сополимеризацией.

Свободные радикалы, начинающие цепь в случае радикальной полимеризации, могут генерироваться под действием тепла, света, ионизирующих излучений, окислительно-восстановительных систем, а также в результате гомолитического распада инициаторов. Возбуждение реакции полимеризации при введении инициаторов получило широкое применение при синтезе волокнообразующих полимеров, т. к. при этом облегчается регулирование процесса. К инициаторам относятся неорганические и органические пероксиды, гидропероксиды, азо- и diaзосоединения и т.д. Распад молекул таких веществ на два свободных радикала происходит в

результате достаточно интенсивного теплового движения. Например, пероксид бензоила распадается по O-O - связи:



Полистирол продукт полимеризации стирола (винилбензол). Полистирол – твердое, упругое, бесцветное вещество. Из полистирола получают пластические массы которые широко применяют в электрической промышленности, для изготовления предметов бытового назначения.

Полистирол устойчив к воздействию концентрированных растворов щелочей и всех кислот, за исключением азотной. Он не растворяется в спиртах, предельных углеводородах, растительных маслах. Растворим в ароматических углеводородах, сложных эфирах, хлорированных углеводородах и во многих кетонах.

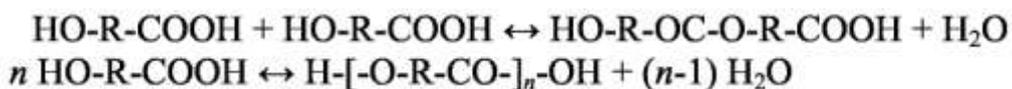
К недостатком полистирола можно отнести склонность к старению, невысокую теплостойкость и низкую ударную прочность. Полимеры замещенных стиролов обладают повышенной теплостойкостью. Введение алкильных заместителей и атомов галогенов в бензольное ядро повышает термическую стойкость полимера. Из полимеров замещенных стиролов применение получили полихлор- и полиметилстиролы.

При нагревании до 300<sup>0</sup>С полистирол деполимеризуется, образуя смесь мономера с различными многоядерными соединениями, например дифенилэтаном и трифенилбензолом. Полистирол горюч. Полихлорстиролы трудно воспламеняются и погасают при вынесении из пламени.

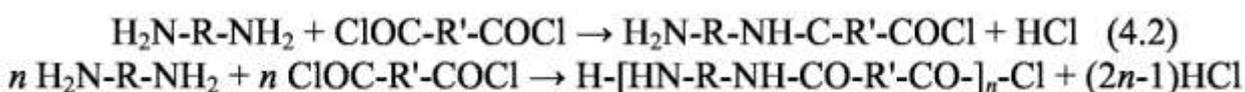
Основной метод переработки полистирола в изделия – литье под давлением. Обладая аморфной структурой, полистирол размягчается и сохраняет требуемую текучесть в довольно широком интервале температур, что значительно облегчает процесс его переработки.

Поликонденсация - это процесс образования макромолекул, при котором рост полимерных цепей происходит путем химического взаимодействия как исходных, так и образовавшихся в ходе реакции би- и полифункциональных соединений друг с другом, и сопровождающийся выделением низкомолекулярного продукта.

Примерами поликонденсации могут служить реакции полиэтерификации:



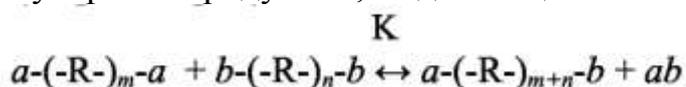
и полиамидирования:



В отличие от полимеризации элементный состав полимеров не совпадает с составом мономерных соединений. Различие определяется составом выделяющегося низкомолекулярного продукта (вода, спирт, аммиак и др.).

Различают линейную и трехмерную поликонденсацию. В линейной поликонденсации участвуют бифункциональные мономеры, приводящие к получению линейных полимеров. Для проведения трехмерной поликонденсации используют мономеры с тремя или большим числом функциональных групп. В этом случае вначале образуются разветвленные полимеры, а при глубоких степенях превращения - пространственно-сшитые (сетчатые).

В зависимости от абсолютного значения константы равновесия реакций между макромолекулами образующихся линейных полимеров и низкомолекулярным продуктом, выделяющимся в ходе реакции,



различают равновесную (обратимую,  $K=5\div 100$ ) и неравновесную (необратимую,  $K>10^3$ ) поликонденсацию.

При равновесной (обратимой) поликонденсации степень превращения и молекулярная масса полимеров определяются равновесными концентрациями реагентов и продуктов реакции. В этом случае для получения полимера высокой молекулярной массы из системы необходимо постоянно удалять низкомолекулярный продукт. Напротив, при неравновесной (необратимой) поликонденсации реакции, обратные росту, практически несущественны и степень превращения функциональных групп, молекулярная масса полимера лимитируется не термодинамическими, а кинетическими факторами. Как равновесная, так и неравновесная поликонденсация приводят к получению полимеров, неоднородных по молекулярным массам.

Характерной особенностью растворов высокомолекулярных соединений является то, что их вязкость значительно превышает вязкость чистого растворителя. Изменение вязкости связано с молекулярной массой растворенного полимера зависимостью, установленной Штаудингером:

$$M = \frac{1}{K} \cdot \frac{\eta_{уд}}{c} \quad (11.2)$$

где  $K$  — константа, характерная для данного полимергомологического ряда;  $\eta_{уд} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0}$  — удельная вязкость или отношение приращения вязкости раствора полимера к вязкости растворителя;  $c$  — концентрация раствора полимера.

В действительности значение  $K$  зависит от молекулярной массы в пределах одного и того же гомологического ряда и от природы растворителя. Поэтому формула (11.2) используется лишь для относительных оценок молекулярных масс.

Вискозиметрический метод определения молекулярных масс не является абсолютным: для каждой системы полимер — растворитель следует проводить сопоставление результатов, полученных этим методом, с данными, найденными посредством абсолютных методов -осмометрией или светорассеянием, и применять при этом полимеры, которые имеют очень узкое либо достоверно установленное молекулярно-массовое распределение. Если для данной системы полимер — растворитель установлена зависимость между вязкостью и молекулярной массой, то вискозиметрия является самым простым и быстрым методом определения молекулярных масс.

Средневязкостную молекулярную массу полимера определяют по уравнению Марка – Хувинка:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (11.3)$$

где  $[\eta]$  — предельное число вязкости, равное  $\lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{уд}}{c} \right)$ ,  $K$  и  $\alpha$ - постоянные для данной системы полимер — растворитель при определенной температуре.

Величина  $\alpha$  в зависимости от природы растворителя имеет значение 0,5-1 (в уравнении Штаудингера  $\alpha=1$ ).

Для определения констант логарифмируют уравнение Марка-Хувинка и получают уравнение прямой:

$$\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M \quad (11.4)$$

Для нескольких узких фракций исследуемого полимера каким-либо независимым методом (осмометрия, светорассеяние и др.) определяют значения  $[\eta]$  и  $M$  и строят зависимость  $\lg[\eta]$  от  $M$ . По тангенсу угла наклона прямой находят константу  $\alpha$ , а по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси  $\lg[\eta]$ , определяют  $K$ . Значение констант  $K$  и  $\alpha$  берут из литературных данных; значения  $K$  и  $\alpha$  для некоторых пар полимер – растворитель приведены в табл.4.

Значения констант К и  $\alpha$  в уравнении  $[\eta]=KM^\alpha$

Таблица 4

Полимер	Растворитель	Температура, °С	К 10 <sup>4</sup>	$\alpha$	М 10 <sup>-3</sup>
Полистирол	Бензол	20	1,23	0,72	1,2-540
		25	2,70	0,66	1,0-2000
	Толуол	25	1,70	0,69	3,0-1700
Полиэтилен	Декалин	25	3,90	0,57	3,0-1700
		70	6,80	0,68	до 200
	135	4,60	0,73	25,0-640	
Полипропилен	Декалин	105	1,76	0,83	11,2-180
		135	1,58	0,77	20,0-400
Поливинилхлорид	Циклогексанон	20	0,14	1,00	30,0-125
		25	0,11	1,00	16,6-138
Полиметилакрилат	Бензол	30	0,45	0,78	70,0-1600
		30	3,11	0,58	51,5-473
	Толуол	30	3,22	0,68	51,5-473
		30	3,68	0,62	38,1-455

При использовании литературных данных нужно учитывать характеристики системы, для которых были определены константы К и  $\alpha$ , и условия опыта, т.е. растворитель, температуру, концентрацию, степень молекулярной однородности полимера (фракционированный или нефракционированный образец). Применимость уравнения Марка—Хувинка зависит от степени чистоты, химического и структурного состава исследуемого полимера, который использовался при установлении данного соотношения.

Измерения вязкости разбавленных растворов полимеров осуществляют в капиллярных вискозиметрах. Истечение жидкостей через капиллярные трубки подчиняется закону Пуазейля:

$$\eta = \frac{\pi r^4 \Delta P t}{8 l V} \quad (11.5)$$

где  $r$  — радиус капилляра;  $l$  — длина капилляра;  $V$  — объем измерительного резервуара вискозиметра;  $t$  — время истечения жидкости;  $\Delta P$  — перепад давления между концами капилляра.

Для вискозиметра данных размеров величины  $r$ ,  $l$ ,  $V$  являются постоянными. Перепад давления определяется произведением  $hg \delta$  (где  $h$  — средняя высота жидкости,  $g$  — ускорение силы тяжести,  $\delta$  — плотность жидкости). Следовательно, уравнение (4) можно представить в виде:

$$\eta = K \delta \quad (11.6)$$

где  $K$  — постоянная для данного вискозиметра

$$K = \frac{\pi r^4 \Delta h}{8lV} \quad (11.7)$$

При вискозиметрических измерениях определяют отношение вязкостей, а так как плотности разбавленных растворов полимера мало отличаются от плотностей чистых растворителей, то практически измеряют время истечения жидкостей.

Относительную вязкость растворов полимеров определяют с помощью вискозиметров различных конструкций. На рис.1. показан вискозиметр Убеллоде. Достоинством этого вискозиметра является независимость времени истечения жидкости от ее количества в вискозиметре. Это позволяет разбавлять растворы непосредственно в вискозиметре.

## 12. МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

### 12.1.Методика полимеризации стирола в массе.

**Реактивы и приборы:** 10 г стирол, бензол- 10 г, пероксид бензола – 0,2 г круглодонная колба 50мл, обратная холодильник, водяная баня, стакан фарфоровая.

**Порядок работы:** В круглодонную колбу вместимостью 50 мл, снабженную обратным холодильником, помещают свежеперегнанный стирол, бензол и пероксид бензоила и нагревают 4 часа на кипящей водяной бане. Охлажденную массу выливают в фарфоровую чашку и добавляют 10-20 мл петролейного эфира и гексана. Растворитель сливают, а выпавшей осадок полистирола сушат в вакуум-сушильном шкафу при 80<sup>0</sup>С.

После высушивания проверяют растворимость полученного полимера в следующих растворителях: ацетоне, толуоле, этаноле и хлороформе. С помощью термометра и электроплитки определяют примерные значения температур стеклования и текучести полученного полимера. Оценивают внешний вид, твердость и прочность полученного образца.

На основании проведенных опытов приводят схемы реакций, делают выводы о свойствах синтезированного полимера.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Методы получения полистирола в производстве.
2. Свойства и применение полистирола
3. Можно ли по составу полимера определить механизм его получения? Ответ поясните, приведите примеры.
4. Каково влияние растворителя на радикальную полимеризацию и свойства полученного полимера?

### 12.2.Методика определения молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом

**Реактивы и приборы:** Полимер, Бензол, Растворитель, Вискозиметр Убеллоде, Пипетка на 5 мл, Колбы емк. 25 мл с притертыми пробками,

Термостат, Секундомер, вискозиметра

**Порядок работы:** Для определения времени истечения растворителя в сухой вискозиметр (см. рис.1) через трубку 2 наливают 5 мл растворителя, устанавливают вискозиметр вертикально в термостате и термостатируют 10-15 мин, поддерживая температуру с точностью до  $\pm 0,01^\circ\text{C}$ . Закрывают трубку 6 колпачком и посредством резиновой груши, присоединенной к трубке 3, засасывают растворитель через капилляр 5 в измерительный шарик 4. Затем передавливают растворитель из измерительного шарика 4 в резервуар 1. Операцию повторяют 2-3 раза и вновь заполняют капилляр 5 и измерительный шарик 4. Снимают колпачок с трубки 6 и по секундомеру фиксируют время истечения растворителя от верхней А до нижней Б метки измерительного шарика. Время истечения определяют не менее 5 раз и берут среднее значение. Отсчеты не должны различаться более чем на 0,2 с. Время истечения растворителя должно составлять  $\sim 100$  с.

После определения времени истечения растворителя вискозиметр извлекают из термостата, выливают растворитель, ополаскивают чистым бензолом, втягивая его через капилляр посредством груши, и сушат, просасывая воздух водоструйным насосом. Пары бензола ядовиты и легко воспламеняются. Работу следует проводить в вытяжном шкафу в отсутствие огня!

В сухой вискозиметр через трубку 2 вносят градуированной пипеткой (цена деления 0,2 мл) 5 мл раствора полимера (при приготовлении раствора используют переосажденный и высушенный до постоянной массы полимер), помещают вискозиметр в термостат и после термостатирования в течение 10-15 мин определяют время истечения раствора (также не менее 5 раз). Предварительно капилляр 5 и измерительный шарик 4 несколько раз

промывают раствором. Исходный раствор должен иметь  $\frac{\eta}{\eta_0} \approx 1,5$ . Если

исходный раствор имеет  $\frac{\eta}{\eta_0} > 1,5$ , то раствор разбавляют в вискозиметре,

добавляя определенное количество растворителя. Если  $\frac{\eta}{\eta_0} < 1,5$ , то приготавливают более концентрированный раствор.

Затем в вискозиметр последовательно добавляют 0,75; 1,00; 1,25; 2,00 и 4,00 мл растворителя и после каждого разбавления измеряют время истечения раствора.

По окончании измерений раствор из вискозиметра выливают, промывают несколько раз растворителем и вновь проверяют время истечения растворителя. Среднее значение времени истечения растворителя должно воспроизводиться с точностью до 0,2-0,3с. Результаты измерений вносят в таблице 5.

Для растворителя и каждого раствора полимера определяют среднее значение времени истечения из пяти измерений.

Таблица 5.

Время истечения, с						
растворитель	Растворы полимера					растворитель
$t_0$ , нач.	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_4$	$t_5$	$t_0$ , кон.

Вычисление результатов измерений. Концентрации растворов определяют по формуле

$$c = \frac{pV_1 \cdot 100}{V(V_1 + V_2)} \quad (12.1)$$

где  $p$  — навеска полимера, г;  $V$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  — соответственно объемы растворителя, израсходованного для приготовления раствора, исходного раствора, помещенного в вискозиметр, и растворителя, добавленного в вискозиметр при разбавлении, мл.

На основании полученных данных вычисляют

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t_i}{t_0}, \eta_{уд} = \frac{(t_i - t_0)}{t_0} \frac{\eta_{уд}}{c} \text{ и } \ln \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right) / c$$

Результаты вычислений вносят в табл. 6

Таблица 6

$V_1 + V_2$	$c$	$t$	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\eta_{уд}$	$\frac{\eta_{уд}}{c}$	$\ln \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right) / c$

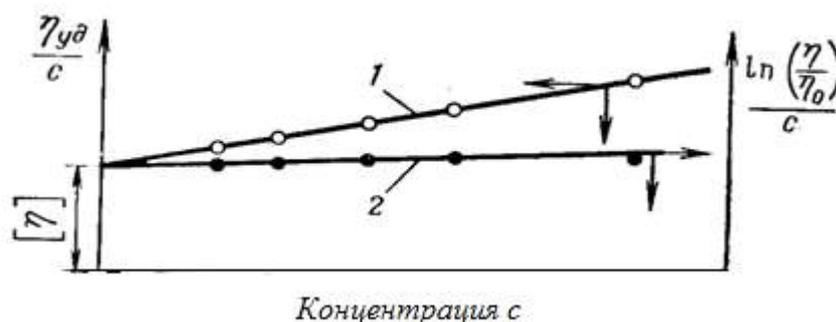


Рисунок 7. Зависимость числа вязкости (1) и логарифмического числа вязкости (2) от концентрации.

На основании данных табл. 3 строят графическую зависимость  $\frac{\eta_{уд}}{c}$

или  $\ln \left( \frac{\eta}{\eta_0} \right) / c$  от  $c$  (рисунок 7.). Экстраполяцией прямых к нулевой

концентрации отсекают на оси ординат отрезок, равный  $[\eta]$ . Обе прямые должны пересекаться на оси ординат в точке, соответствующей нулевой концентрации. Если прямые не пересекаются в этой точке, то за предельное число вязкости берется значение, соответствующее средней точке между пересечениями оси ординат каждой прямой. Определив значение  $[\eta]$ , при известных величинах  $K$  и  $\alpha$  (см. табл.5) по уравнению Марка—Хувинка определяют средневязкостную молекулярную массу полимера.

**Контрольные вопросы:**

1. Физическое значение  $K$  и  $\alpha$  в уравнениях Марка-Кун-Хауvinга
2. Определение средневязкостную молекулярную массу.
3. Что такая средняя молекулярная масса?

### 12.3.Методика получения линейных полиэфиров

**Получение полиэфира на основе глицерина и фталевого ангидрида.**

**Реактивы:** глицерин; фталевый ангидрид; ацетон; спиртовой раствор КОН, 0,5 н.; раствор фенолфталеина, 1%.

**Оборудование:** фарфоровый стакан (тигель); фарфоровая чашка; бюретка; термометр до 350 °С; колбы конические 50 мл; цилиндр или градуированная пробирка; аналитические весы; электроплитка.

**Порядок работы:** В фарфоровый стакан помещают 5,5 г фталевого ангидрида и 3,35 г глицерина, прикрывают фарфоровой чашкой. Смесь нагревают до 180 °С, поддерживая эту температуру в течение часа. В процессе синтеза полиэфира фталевый ангидрид при нагревании возгоняется и кристаллизуется на холодных стенках стакана и чашки. Периодически его очищают в стакан и тщательно перемешивают реакцию смесь. По окончании синтеза определяют молекулярную массу полученного полимера.

**Определение молекулярной массы полиэфира.**

Определение *кислотного числа* проводят следующим образом: в предварительно взвешенную на аналитических весах колбу помещают 0,1-0,3 г пробы, взвешенной с точностью до 0,0002 г, добавляют 5-7 мл ацетона и после растворения навески титруют раствором щелочи в присутствии фенолфталеина до появления розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт с тем же количеством растворителя.

Кислотное число (КЧ), означающее количество мг КОН, необходимое для нейтрализации карбоксильных групп, содержащихся в 1 г анализируемого вещества, рассчитывают по формуле:

$$КЧ = \frac{(V_1 - V_2)F \cdot 0,00561 \cdot 1000}{a} \quad (12.2)$$

где  $V_1$  - объем 0,1н. раствора щелочи, пошедшего на титрование рабочей пробы, мл;  $V_2$  - объем 0,1н. раствора щелочи, пошедшего на титрование контрольной пробы, мл;  $F$  - поправка к титру 0,1н. раствора КОН; 0,00561 - титр 0,1н.

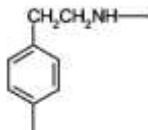
раствора щелочи, г/мл;  $q$  - навеска вещества, г. Молекулярную массу полиэфира рассчитывают по формуле:

$$M = \frac{56,11 \cdot 1000}{KЧ} \quad (12.3)$$

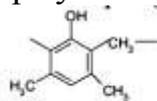
где  $KЧ$ — кислотное число реакционной смеси, мг KOH/ г полимера.

### Контрольные вопросы:

1. Приведите примеры реакций гомо-, гетеро- и совместной поликонденсации
2. Приведите примеры реакций линейной и трехмерной поликонденсации.
3. Напишите формулы мономеров (мономера), соответствующих полимеру:



А)



Б)

## 12.4.Методика получения фенол-формальдегидных олигомеров

### 12.4.1. Получение новолака поликонденсацией фенола и формальдегида в кислой среде

#### Приборы и реактивы:

Фенол

формалин (36% раствор)

соляная кислота

трехгорлая круглодонная колба объемом 100 мл

обратный холодильник

термометр

механическая мешалка

водяная баня

фарфоровый стакан вместимостью 150 мл

В круглодонную колбу помещают 9,4 г (0,1 моль) фенола, сверху наливают 8,5 см<sup>3</sup> (0,085 моль) 36% раствора формалина . После достаточного перемешивания реакционной смеси добавляют 5 см<sup>3</sup> 1н раствора HCl , затем смесь нагревают до 60-70 С . Реакция экзотермическая. Когда смесь закипит нагревание останавливают , водяную баню убирают , в дальнейшем реакция протекает без нагревания. Затем колбу до полного расслоения на смолу и водяной слой нагревают на водяной бане. Содержимое колбы переливают в фарфоровую посуду ( под тягой) , оставляют до полного разделения, верхний водяной слой сливают. Нижний слой постепенно нагревают до 200 С , образовавшийся смолообразный продукт наливают в железную емкость , охлаждают. Получается смесь олигомеров светло желтого цвета, хорошо плавящаяся. Полученный полимер взвешивают, определяют растворимость в различных растворителях.

### 12.4.2. Методика получения резола поликонденсацией фенола и формальдегида в щелочной среде

Приборы и реактивы:

фенол

формалин (36% раствор)

аммиак (25% раствор)

круглодонная колба вместимостью 100 мл

обратный холодильник

термометр

механическая мешалка

водяная баня

фарфоровый стакан вместимостью 100 мл

В круглодонную колбу вместимостью 100 мл помещают 9,4 г (0,1 моль) фенола, сверху наливают 9,2 см<sup>3</sup> (0,11 моль) 36% раствора формалина, после тщательного перемешивания смеси пипеткой добавляют 0,7 см<sup>3</sup> (0,013 моль) 25 % раствора аммиака. При нагревании реакционной смеси на водяной бане до 85-90 С начинается экзотермическая реакция. Через 1-1,5 часа реакционная среда мутнеет, смесь расслаивается. Содержимое колбы переливают в фарфоровую посуду, охлаждают, верхний слой сливают. Нижний слой - продукт конденсации испаряют в фарфоровой посуде. Получается резол – светло-желтая вязкая масса. Для определения строения определяют растворимость в различных растворителях: спирте, ацетоне, спирто-бензольной смеси. Высушенный полимер нагревают в термостате при 60-120<sup>0</sup> С до полного отверждения, то есть до превращения резола в резит. Полученный полимер взвешивают. Проверяют растворимость в различных растворителях.

#### **Контрольные вопросы:**

1. Охарактеризуйте полимеры используемые для реакции поликонденсации.
2. Каковы отличия реакции поликонденсации от реакций полимеризации?
3. Какова связь между строением полученных полимеров и природой начальных мономеров?

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В.Д. Химия нефти и газа.-М.:Химия,1976.-720с.
2. Ахметов С.А. Глубокая переработка нефти и газа. – Уфа.:Гылым, 2002. – 320с.
3. Химия нефти. Под ред. З.И.Сюняев .-Л.:Химия, 1984.-315с
4. Проскуряков В.А., Драбкин А.Е. Химия нефти и газа .-Л.:Химия.1981.-345с.
5. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. –Л.:Химия.1965.-670с.
6. Дияров И.Н., Батуева И.Ю. , Садыков А.Н.,Саядова Л.Н. Химия нефти. Учебное пособие для Вузов.-Л.:Химия,1990.-170с.
7. Эрих В.И. Химия нефти и газа. М.-Л.:Химия,1967.-220с.
8. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров.- М.:Химия,1989.-431с.
9. Кулезнев В.И. , Шершнев В.А. Химия и физика полимеров.-М.:Высшая школа ,1988.-312с.
- 10.Практикум по выокомолекулярным соединениям /Под ред.Кабанова Б.А. .-М.:Химия 1985.-224с.
- 11.Камнева П.В., Платонов М.Теоретические основы химической технологии твердых горючих ископаемых.М.:Химия,1989.
- 12.Химическая технология твердых горючих ископаемых.Под ред.Г.Н.Харламповича.-М.:Химия,1986.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1.ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ И МЕТОДИКИ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	4
2.МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	14
3.ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ.УГЕВОДОРОДЫ НЕФТИ. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ,СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ	20
4.МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТИ	38
5. ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	42
6.МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТЕПРОДУКТОВ	45
7. НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ. МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРИМЕСИ НЕФТИ	47
8.МИНЕРАЛЬНЫЕ ПРИМЕСИ НЕФТИ И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ	53
9.ТВЕРДЫЕ ГОРЮЧИЕ ИСКОПАЕМЫЕ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТГИ	58
10.МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГИ, ЗОЛЬНОСТИ И ВЫХОДА ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ТГИ	61
11.ПОЛИМЕРЫ.СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ.ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ	64
12.МЕТОДИКИ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ	75
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	81

**Аккенжеева Анар Шынабаевна**

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ ПОСОБИЕ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

Формат 60x84ч 1/12

Объем 83 стр 6,9 печатных листов

Тираж 100 экз.,

Отпечатанов в редакционно-издательском отделе

КГУТиИ им.Ш.Есенова

г.Актау, 32 мкр.