



**Волгоградский государственный технический
университет**

Химия нефти и газа

ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Доц. Каф. ТОНС
Леденев С.М.

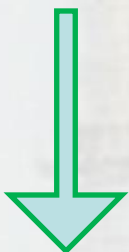
Товарные качества нефтей и нефтяных фракций характеризуются помимо фракционного и химического составов также многими показателями их физико-химических свойств.

Некоторые из них входят в ГОСТы на товарные нефтепродукты, косвенно или непосредственно характеризуюя их эксплуатационные свойства.

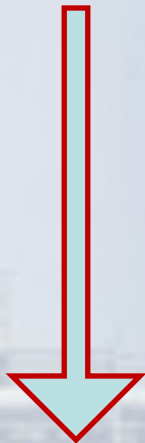
Другие показатели используются для лабораторного контроля и автоматического регулирования технологических процессов нефтепереработки.

Значения показателей физико-химических свойств нефтей и их фракций необходимы для расчета нефтезаводской аппаратуры.

СВОЙСТВА *нефтей и нефтепродуктов*



**ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ**



ТЕПЛОВЫЕ



ОПТИЧЕСКИЕ



**ВЯЗКОСТНО -
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ**



**НИЗКО-
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА нефтей и нефтепродуктов



1. Плотность

**3. Характеризующий
фактор**

**5. Давление
насыщенных паров
(ДНП)**

**7. Критические
свойства**



**2. Ср. темп. кип.
нефт. фракции**

4. Молярная масса

**6. Темп. кип. при
нестандартных
давлениях**

**8. Фугитивность
(сжимаемость)**

1. Плотность

Одна из важнейших и широко употребляемых показателей качества нефтей и нефтепродуктов.

Плотность определяется как масса единицы объема жидкости при определенной температуре (кг/м^3 , г/см^3 или г/мл).

На практике чаще используют относительную плотность - безразмерную величину, численно равную отношению истинных плотностей нефтепродукта и дистиллированной воды, взятых при определенных температурах. В качестве стандартных температур для воды и нефтепродукта приняты в США и Англии $-15,6^\circ\text{C}$ (60°F^*), в других странах, в т.ч. и России - 4°C и 20°C (ρ_4^{20}).

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = 5/9(t \text{ } ^\circ\text{F} - 32).$$

* $^\circ\text{F}$ - градусы по шкале Фаренгейта, в которой температуры таяния льда и кипения воды приняты соответственно за 32 и 212 единиц;

Определение плотности нефтяного сырья можно проводить при любой температуре (ρ_4^t), а затем вычислить значение ρ_4^{20} по формуле Д.И. Менделеева (применима от 0 до 50°C):

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + a(t - 20), \quad a = 0,000903 - 0,00132(\rho_4^{20} - 0,7),$$

где a - средний температурный коэффициент расширения на один градус (справочная литература).

Формула пересчета плотности ρ_{15}^{15} в ρ_4^{20} :

$$\rho_{15}^{15} = 0,994 \rho_4^{20} + 0,0093$$

Плотность большинства нефтей в среднем колеблется от **0,81** до **0,90**, хотя встречаются нефти легче или тяжелее указанных пределов. Плотности последовательных фракций нефти плавно увеличиваются.

Плотность узких нефтяных фракций зависит от химического их состава и возрастает в зависимости от преобладания классов углеводородов в следующем порядке:

алканы → цикланы → арены.

2. Средняя температура кипения нефтяной фракции

Любая нефтяная фракция, как и нефть, представляет собой сложную смесь углеводородов, выкипающих в некотором температурном интервале. В инженерных расчетах используется понятие средней температуры кипения нефтяной фракции. Существует несколько ее модификаций, но наиболее употребительной является средняя молярная температура $T_{\text{ср.м}}$, которая рассчитывается по формуле

$$T_{\text{ср.м.}} = \sum_{i=1}^n x_i t_i$$

где i - число компонентов (узких фракций) от **1** до n ;

x_i - мольная доля i -го компонента;

t_i - среднеарифметическая температура кипения узкой фракции, в °С.

3. Характеризующий фактор

Это условный параметр (называемый также **фактор парафинистости Ватсона**), представляющий собой функцию плотности и средней молярной температуры кипения нефтепродукта ($T_{\text{ср.м.}}$, °K), отражающий его химическую природу:

$$K = 1,216$$

$$\sqrt[3]{T_{\text{ср.м.}} / \rho_{15}^{15}}$$

Средние значения K :

- парафинистые нефтепродукты **12,5-13,0**
- нафтеноароматические **10-11**
- ароматизированные **10**
- продукты крекинга **10-11**

Формула расчета характеризующего фактора применяется обычно для последующего расчета молекулярной массы узких нефтяных фракций.

4. Молярная масса

Представляет собой массу усредненного моля нефтепродукта (кг/кмоль), определяемую экспериментально или расчетом по эмпирическим формулам.

С повышением температуры кипения нефтяных фракций молярная масса (M) растет. Эта закономерность лежит в основе **формулы Б.П. Воинова** (применима только для нормальных алканов с числом углеродных атомов от 4 до 15) :

$$M = 60 + 0,3T_{\text{ср.м}} + 0,001(T_{\text{ср.м}})^2.$$

Более точные результаты дает **формула Б.П. Воинова - А.С. Эйгенсона**, выведенная с учетом характеризующего фактора:

$$M = 7K - 21,5 + (0,76 - 0,04K)T_{\text{ср.м}} + (0,0003K - 0,00245)T_{\text{ср.м}}^2$$

Зависимость между молярной массой и относительной плотностью выражает **формула Крэга**:

$$M = 44,29 \rho_{15}^{15} / (1 - \rho_{15}^{15}).$$

Молярная масса смеси нефтяных фракций рассчитывается по правилу аддитивности исходя из известного их состава и молярных масс:

$$M = \sum M_i x_i' \quad \text{или} \quad M = 1 / \sum (x_i / M_i),$$

где x_i' и x_i , - соответственно мольная и массовая доля нефтяных фракций.

Для расчетов M любых углеводородов и нефтяных фракций (с погрешностью менее 1,5% отн.) **С.А. Ахметовым** предложена следующая формула:

$$M = 3,9802$$

$$\tau_s \left(\alpha_0 + \frac{\alpha_1}{\tau_s} + \alpha_2 \tau_s + \alpha_3 \rho_4^{20} + \alpha_4 \rho_4^{20^2} \right)$$

$$\text{где } \tau_s = T_{\text{кип}} / 100;$$

$$\alpha_0 = 3,1612; \alpha_1 = 1,3014; \alpha_2 = -0,0287; \alpha_3 = -2,3986; \alpha_4 = 1,0844.$$

5. Давление насыщенных паров (ДНП)

ДНП - давление, развиваемое парами, находящимися над жидкостью в условиях равновесия при определенной температуре.

Для нефти и нефтяных фракций оно зависит не только от температуры, но и от температуры их кипения и плотности. Для узких фракций нефти можно с известной степенью приближения считать $p_T = f(T, T_{кип})$. На этом базируются различные формулы, из которых чаще других используется **формула Ашворта**:

$$\lg(p_T - 3158) = 7,6715 - 2,68f(T)/f(T_0), \text{ (Па)},$$

где $f(T) = [1250 / (\sqrt{T^2 + 108000} - 307,6)] - 1$, $f(T_0)$ - аналогичная функция, только при T_0 - средней температуре кипения фракции при атмосферном давлении, °С.

ДНП - является одним из фундаментальных физических свойств химических веществ и более информативно характеризует физико-химическую сущность фазовых переходов и энергетику межмолекулярного взаимодействия в них. ДНП широко используется в химической технологии для инженерных расчетов массо-теплообменных процессов, определяет также эксплуатационные свойства нефтепродуктов.

6. Температура кипения при нестандартных давлениях

В химической технологии информацией о температуре кипения химических веществ при нестандартных давлениях P ($T_{\text{кип}}^P$) пользуются при расчетах технологических процессов, осуществляемых при вакууме или давлениях выше атмосферного, и обычно довольствуются табулированными экспериментальными данными или же номограммами.

Поскольку $T_{\text{кип}}^P$ определяется из условия равенства ДНП жидкости P_T внешнему давлению P , то барическую зависимость температуры кипения химических веществ следует рассматривать как обратную функцию термической зависимости ДНП при условии $P_T = P$.

7. Критические свойства

Критическая температура ($T_{кр}$), названная по предложению Д.И. Менделеева абсолютной температурой кипения - температура, при которой исчезает различие между жидким и газообразным состоянием вещества. Критическое давление ($P_{кр}$) - давление насыщенных паров химических веществ при критической температуре. Критический объем ($V_{кр}$) - удельный объем, занимаемый веществом при критических температуре и давлении.

При температурах выше $T_{кр}$ вещество переходит в сверхкритическое состояние без кипения и парообразования (фазовый переход 2-го рода), при котором теплота испарения, поверхностное натяжение и энергии межмолекулярного взаимодействия равны нулю. Вещество в сверхкритическом состоянии можно представить как совокупность изолированных друг от друга молекул (как молекулярный «песок»).

Для веществ, находящихся в сверхкритическом состоянии, не применимы закономерности абсорбции, адсорбции, экстракции и ректификации. Их в смесях с «докритическими» жидкостями можно разделить лишь гравитационным отстоем.

8. Фугитивность (сжимаемость)

Характеризует степень отклонения свойств реальных газов и паров от рассчитываемых по уравнениям состояния идеального газа. Фугитивность (f) измеряется в тех же единицах, что и ДНП и заменяет его в уравнениях идеального состояния применительно к реальным газам, парам и жидкостям:

$$F = ZP,$$

где Z - коэффициент фугитивности (сжимаемости). Для идеального газа $z = 1$.

Установлено, что Z является функцией приведенных температуры и давления. При инженерных расчетах значения коэффициента фугитивности Z определяют по эмпирическим уравнениям или по специальным номограммам.

ВЯЗКОСТНО - ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Вязкость является одной из важнейших характеристик нефтей и нефтепродуктов. Она определяет подвижность нефтепродуктов в условиях эксплуатации двигателей, машин и механизмов, существенно влияет на расход энергии при транспортировании, фильтрации, перемешивании.

Различают динамическую (η), кинематическую (ν) и условную (**ВУ**) вязкости.

В нефтепереработке наиболее широко пользуются кинематической вязкостью, численно равной отношению динамической вязкости нефтепродукта к его плотности

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

Единицей измерения ν является $\text{см}^2/\text{с}$ (стокс) или $\text{мм}^2/\text{с}$ (сантистокс).

Вязкость сильно зависит от температуры, поэтому всегда указывается температура.

В технических требованиях на нефтепродукты обычно нормируется вязкость при **50** и **100**, реже **20°C**.

Для оценки вязкостно-температурных свойств нефтяных масел предложены различные показатели, такие, как индекс вязкости (**ИВ**), отношение вязкостей ν_{50} / ν_{100} и др.

Индекс вязкости - условный показатель, представляющий собой сравнительную характеристику испытуемого масла и эталонных масел. Значение **ИВ** рассчитывается по специальным таблицам на основании значений ν_{50} и ν_{100} масел.

Чем меньше меняется вязкость масла с изменением температуры, тем выше его ИВ.

Установлено, что **ИВ** зависит от химического состава масла и структуры углеводородов.

Наибольшим значением **ИВ** обладают парафиновые углеводороды, наименьшим - полициклические ароматические с короткими боковыми цепями.

ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

При технологических расчетах аппаратов НПЗ используют такие значения тепловых свойств нефтей и нефтепродуктов, как:

ТЕПЛОЕМКОСТЬ - количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус;

ЭНТАЛЬПИЯ (теплосодержание);

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ (теплотворная способность) - количество тепла (в Дж), выделяющееся при полном сгорании единицы массы (кг) топлива (нефти, нефтепродуктов) при нормальных условиях;

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ - количество теплоты, поглощаемое жидкостью при переходе ее в насыщенный пар и др..

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость системы – отношение количества тепла, сообщаемой системе в каком-либо процессе, к соответствующему изменению ее температуры.

Различают истинную ($C_{ист}$) и среднюю ($C_{ср.}$) теплоемкости, соответствующие либо бесконечно малому изменению или разности температур.

$$C_{ист} = dQ/dT, \quad C_{ср.} = Q / \Delta T = Q / T_2 - T_1$$

В зависимости от способа выражения состава вещества различают следующие теплоемкости:

- массовую,
- мольную,
- объемную.

Различают изобарную теплоемкость (при постоянном давлении - C_p) и изохорную теплоемкость (при постоянном объеме - C_v). При этом $C_p > C_v$.

Для жидкостей разность невелика $C_p - C_v$, а для идеальных газов $C_p - C_v = R = 8,315$ кДж/(моль·К).

Для расчета средней теплоемкости жидких нефтепродуктов предложены:

уравнение **Фортча и Уитмена**:

$$C_p = 1,444 + 0,000371(T_{cp} - 273) (2,1 - \rho_{15}^{15})$$

уравнение **Крэга**:

$$C_p = (0,762 - 0,0034T_{cp}) / \sqrt{\rho_{15}^{15}} \text{ и др.}$$

Для определения средней теплоемкости паров и нефтяных фракций в интервале до 350°С можно пользоваться уравнением **Бальке и Кей**:

$$C_p = (4 - \rho_{15}^{15}) (1,8T + 211) / 1541.$$

ЭНТАЛЬПИЯ

Удельная энтальпия жидких нефтепродуктов при температуре T численно равна количеству тепла (в кДж), необходимому для нагрева единицы количества продукта от температуры 0°C до заданной температуры. Энтальпия паров ($q_T^{\text{п}}$) больше энтальпии жидкости ($q_T^{\text{ж}}$) на величину теплоты испарения и перегрева паров. Наиболее часто используемые уравнения для расчета энтальпии жидких и парообразных нефтепродуктов (в кДж/кг) при атмосферном давлении:

уравнение Фортча и Уитмена:

$$q_T^{\text{ж}} = (0,001855T^2 + 0,4317T - 256,11)(2,1 \cdot \rho_{15}^{15}),$$

уравнение Уэйра и Итона:

$$q_T^{\text{п}} = (129,58 + 0,134T + 0,00059T^2)(4 \cdot \rho_{15}^{15}) - 308,99.$$

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ

Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании единицы массы или объема вещества или топлива, называют теплотой сгорания. Различают высшую (Q_v) и низшую (Q_n) теплоты сгорания. Q_v отличается от Q_n на величину теплоты полной конденсации водяных паров, образующихся из влаги топлива и при сгорании углеводородов:

$$Q_n = Q_v - 2500(9H + W)$$

Для расчета Q_v используются формула Д.И. Менделеева :

$$Q_v = 339,1C + 1030H - 108,9(O-S) - 16,75W \quad (\text{в кДж/кг}),$$

где C, H, O, S, W - содержание (в % масс.) в топливе углерода, водорода, кислорода, серы и влаги соответственно.

Существуют также эмпирические формулы расчета теплоты сгорания топлива, если известна его плотность:

$$Q_v = 12400 - 2100 \rho_{15}^{15})^2, \quad Q_n = Q_v - 5045H, \quad \text{где}$$

$$H = (26 - 15\rho_{15}^{15}) / 100$$

ТЕПЛОТА ИСПАРЕНИЯ

Теплота испарения (парообразования) показывает сколько необходимо тепла для того, чтобы превратить единицу массы жидкости при данной температуре в парообразное.

Единицы измерения теплоты испарения – Дж / моль

Для определения теплоты испарения парафинистых низкокипящих нефтепродуктов можно использовать уравнение **Крэга**:

$$L = (354Д - 0,3768T_{ср \cdot м \cdot}) / \rho_{15}^{15} .$$

Теплота испарения может быть найдена по разности известных энтальпий нефтепродукта в паровой и жидкой фазе при одинаковых температуре и давлении.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА

Характеристики низкотемпературных свойств нефти и нефтепродуктов :

- **температура помутнения** – температура появления мути (для нефти, дизельных и котельных топлив);
- **температура застывания** - температура, при которой нефть или нефтепродукт теряет подвижность;
- **температура начала кристаллизации** - максимальная температура, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы ароматических углеводородов, прежде всего бензола, который затвердевает при $5,5^{\circ}\text{C}$ (для карбюраторных и реактивных топлив).

Метод их определения заключается в охлаждении образца нефтепродукта в стандартных условиях в стандартной аппаратуре.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Для определения химического состава нефтепродуктов в дополнение к химическим методам анализа используют такие оптические свойства, как:

- **цвет;**
- **коэффициент (показатель) преломления;**
- **оптическая активность;**
- **молекулярная рефракция;**
- **дисперсия.**

Данные показатели внесены в ГОСТы на некоторые нефтепродукты. Кроме того, по оптическим показателям можно судить о глубине очистки нефтепродуктов, о возрасте и происхождении нефти.



**Волгоградский государственный технический
университет**

Химия нефти и газа

**ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ**

Доц. Каф. ТОНС
Леденев С.М.

СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Знание свойств и поведения природного газа позволяет рационально решать вопросы его добычи, переработки и транспорта.

Наиболее важным является вопрос о фазовом состоянии, в котором находятся компоненты природного газа.

Рассмотрим следующие свойства природных газов и их компонентов:

- молекулярная масса;
- плотность;
- вязкость;
- теплотворная способность;
- влажность.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА СМЕСЕЙ И СВЯЗЬ МЕЖДУ НИМИ

Массовая доля – масса i -го компонента, отнесенная к общей массе системы:

$$g_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}.$$

Молярная (мольная) доля – число молей i -го компонента, отнесенное к общему числу молей в системе:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}.$$

Число молей равно массе вещества m_i , деленной на молекулярную массу M_i :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}.$$

Тогда:

$$N_i = \frac{g_i}{M_i} \times \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{M_i}}, \quad g_i = \frac{N_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n (N_i \times M_i)}.$$

Объемная доля – отношение объема i -го компонента в системе к общему объему системы:

$$v_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}.$$

Тогда:

$$g_i = \frac{\rho_i \times V_i}{\sum_{i=1}^n (\rho_i \times V_i)}, \quad v_i = \frac{g_i}{\rho_i} \times \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{\rho_i}}.$$

По закону Авогадро при одинаковых давлении и температуре **1 моль** любого газа занимает одинаковый объем:

при **н.у.** – 273 К и 0,101 МПа – **22,414 л**,

при **с.у.** – 293 К и 0,101 МПа – **24,055 л**,

отсюда для газовых смесей:

$$v_i = N_i,$$

объемный состав является и молярным составом.

Средняя **молекулярная масса газовой смеси** может быть вычислена по ее составу:

$$M_{см} = \sum_{i=1}^n (y_i \times M_i),$$

где $y_i = v_i$ или N_i - объемная или мольная **доля** компонента;

$$M_{см} = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i \times M_i)}{100},$$

где $y_i = v_i$ или N_i – содержание компонента в смеси в процентах.

Тогда **весовая доля компонента**:

$$g_i = y_i \times \frac{M_i}{M_{см}}$$

Кроме того:

$$M_{см} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{M_i}}, \quad M_{см} = \frac{\sum_{i=1}^n (v_i \times \rho_i)}{\sum_{i=1}^n \frac{(v_i \times \rho_i)}{M_i}}.$$

ПЛОТНОСТЬ ГАЗОВ

Плотность газовой смеси, как аддитивное свойство, можно рассчитать по составу газа и плотности каждого компонента:

$$\rho_{см} = \sum_{i=1}^n (y_i \times \rho_i),$$

где $y_i = N_i$ или v_i в долях единицы;
 ρ_i - плотность компонента газа.

Плотность компонентов газа можно взять из справочников или рассчитать через молярный объем – объем **1** моля газа:

При нормальных условиях (Н.У.):

$$\rho_{см}^o = \frac{M_{см}}{22,4}, \quad \text{кг} / \text{м}^3$$

При стандартных условиях (С.У.):

$$\rho_{см} = \frac{M_{см}}{24,055}, \quad \text{кг} / \text{м}^3$$

Относительная плотность газа представляет собой отношение массы газа к массе такого же объема воздуха:

$$\rho^- = \frac{\rho_G}{\rho_B} = \frac{M_G}{M_B} = \frac{M_G}{28,97} = \frac{\rho_G}{1,293} = \frac{\rho_G}{1,205},$$

где 1,293 и 1,205 плотность воздуха, кг/м³, при н.у. и с.у., соответственно.

ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ

Вязкостью или внутренним трением жидкости или газа называется **свойство**, проявляющееся в **сопротивлении**, которое жидкость или газ оказывает его сдвигу под влиянием действующей силы

Сопротивление сдвига пропорционально скорости сдвига, а не силе сдвига, как у твердых тел.

Закон течения Ньютона связывает тангенциальную силу, приложенную к жидкости (газу) и сопротивление стационарному течению:

$$F_{\tau} = \mu \cdot S \cdot \frac{dv}{dx},$$

$\frac{dv}{dx}$ — производная скорости по расстоянию называется **градиентом скорости**;

S - площадь, к которой приложена сила F .

Относя силу к единице площади, $\frac{F}{S}$,

из уравнения Ньютона получаем тангенциальное напряжение:

$$\tau = \mu \frac{dv}{dx}, \quad \text{откуда} \quad \mu = \frac{\tau}{\frac{dv}{dx}}.$$

Эта величина называется коэффициентом вязкости, коэффициентом внутреннего трения, динамической вязкостью или просто вязкостью.

В системе **СГС** за единицу динамической вязкости принят один пуаз (П).

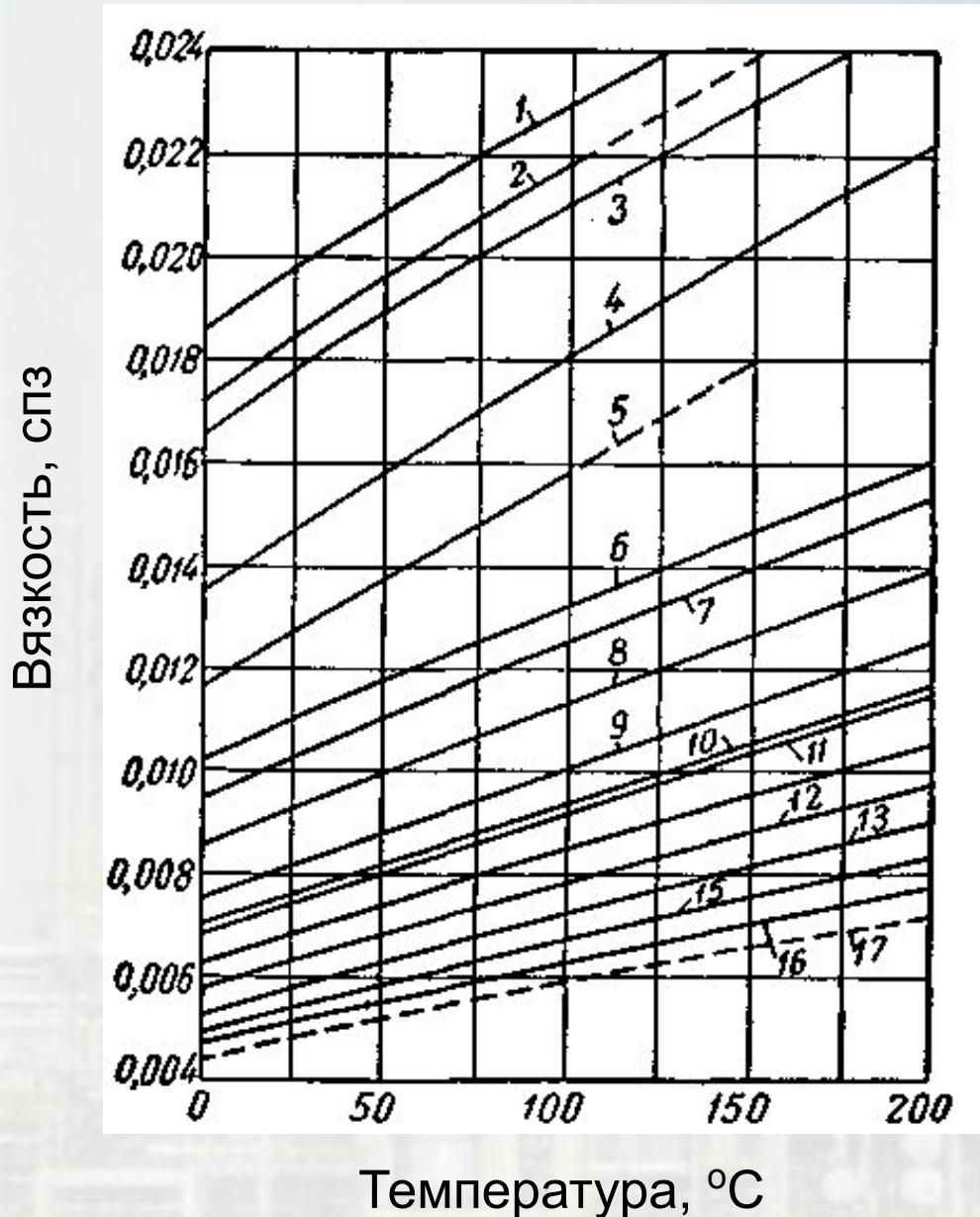
Пуаз — это динамическая вязкость жидкости, оказывающей взаимному перемещению двух ее слоев площадью в 1 см², находящихся друг от друга на расстоянии 1 см и перемещающихся друг относительно друга со скоростью 1 см/сек, силу сопротивления, равную 1 дине:

$$[\mu] = \left[\frac{\text{ДИН} \cdot \text{С}}{\text{СМ}^2} \right] = \left[\frac{\text{Г}}{\text{СМ} \cdot \text{С}} \right] = 1 \text{ пуаз}(\text{П}).$$

В системе **СИ** единица динамической вязкости имеет размерность (н·с)/м² или Па·с, мПа·с. Эта единица в **10** раз больше пуаза.

$$1 \text{ П} = 0,1 \text{ (н} \cdot \text{сек)/м}^2.$$

Вязкость газов при атмосферном давлении



- 1– гелий, 2– воздух,
3– азот,
4– углекислый газ,
5– сероводород, 6– метан,
7– этилен, 8– этан,
9– пропан, 10– изобутан,
11– н-бутан, 12– н-пентан,
13– н-гексан, 14– н-гептан,
15– н-октан, 16– н-нонан,
17– н-декан

Расчет вязкости при атмосферном давлении

В аналитическом виде зависимость вязкости индивидуальных газов и паров от температуры (при атмосферном давлении) установлена Сатерлендом:

$$\mu = \mu_0 \cdot \frac{273 + C}{T + C} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2},$$

μ - вязкость газа при заданной температуре T ;

μ_0 - вязкость того же газа при 0 К;

T - абсолютная температура газа;

C - константа, зависящая от свойств газа:

$$C_{\text{CH}_4} = 170;$$

$$C_{\text{C}_2\text{H}_6} = 280;$$

$$C_{\text{C}_3\text{H}_8} = 318;$$

$$C_{\text{CO}_2} = 240; \quad C_{\text{N}_2} = 110; \quad C_{\text{Возд}} = 124.$$

Вязкость смеси газов не обладает свойством аддитивности.

Вязкость газовой смеси (природный газ, нефтяной газ) при атмосферном давлении можно рассчитать, если известен ее компонентный состав:

$$\mu_{см} = \frac{\sum_{i=1}^n (\mu_i \cdot N_i \cdot \sqrt{M_i})}{\sum_{i=1}^n (N_i \cdot \sqrt{M_i})},$$

$\mu_{см}$ - вязкость смеси газов;

μ_i - вязкость i – го компонента;

N_i - молярная доля i – го компонента;

M_i - молярная масса i – го компонента.

Расчет вязкости при высоком давлении

Отношение вязкости при высоком давлении к вязкости при атмосферном давлении,

$$\frac{\mu}{\mu_{ат}},$$

является функцией приведенного давления и приведенной температуры:

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c},$$

где T_r , p_r – псевдоприведенные температура и давление смеси газов, T , p и T_c , p_c – рабочие и псевдокритические значения температур и давлений, соответственно.

КРИТИЧЕСКИЕ И ПРИВЕДЕННЫЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

- Критической принято называть такую температуру, выше которой газ под действием давления любого значения не может быть обращен в жидкость.
- Давление, необходимое для сжижения газа при критической температуре, называется критическим.

Критические давление и температуру для смеси газов можно определить по формулам:

$$P_{кр} = P_{кр1}x_1 + P_{кр2}x_2 + \dots + P_{крn}x_n;$$
$$T_{кр} = T_{кр1}x_1 + T_{кр2}x_2 + \dots + T_{крn}x_n;$$

Некоторые физико-химические свойства компонентов природного газа

Параметр	Метан	Этан	Пропан
Молек. масса	16	30	44
$T_{кр}$, К	190,55	305,43	369,82
$p_{кр}$, кгс/см ²	46,95	49,76	43,33
Плотность при НУ, кг/м ³	0,6679	1,263	1,872
Вязкость при СУ, 10 ⁻⁶ , Па·с	1,0484	0,8720	0,7649
Теплота сгорания при 1 атм и 15 °С, ккал/кг	13264	12399	12032
	11916	11321	11051



**Волгоградский государственный технический
университет**

Химия нефти и газа

***ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕЙ И
ГАЗОКОНДЕНСАТОВ***

Доц. Каф. ТОНС
Леденев С.М.

Основные направления переработки нефти:

□ топливное;

□ топливно - масляное;

□ нефтехимическое или комплексное
(топливно-нефтехимическое или топливно-масляно-нефтехимическое).

Выбор конкретного направления, соответственно схем переработки нефтяного сырья и ассортимента выпускаемых нефтепродуктов обусловливается прежде всего качеством нефти, ее отдельных топливных и масляных фракций, требованиями на качество товарных нефтепродуктов, а также потребностями в них данного экономического района.

При **топливном направлении** нефть и газовый конденсат в основном перерабатываются на моторные и котельные топлива.

Переработка нефти на НПЗ топливного профиля может быть **глубокой** и **неглубокой**. Технологическая схема НПЗ с неглубокой переработкой отличается небольшим числом технологических процессов и небольшим ассортиментом нефтепродуктов. Выход моторных топлив по этой схеме не превышает **55 - 60 % масс**, и зависит в основном от фракционного состава перерабатываемого нефтяного сырья. Выход котельного топлива составляет **30-35 % масс**.

При глубокой переработке стремятся получить максимально высокий выход высококачественных моторных топлив путем вовлечения в их производство остатков атмосферной и вакуумной перегонки, а также нефтезаводских газов. Выход котельного топлива в этом варианте сводится к минимуму. Глубина переработки нефти при этом достигает до **70 - 90 % масс**.

По **топливно-масляному** варианту переработки нефти наряду с моторными топливами получают различные сорта смазочных масел. Для производства последних подбирают обычно нефти с высоким потенциальным содержанием масляных фракций с учетом их качества.

Нефтехимический (комплексный) вариант переработки нефти предусматривает наряду с топливами и маслами производство сырья для нефтехимии (ароматические углеводороды, парафины, сырье для пиролиза и др.), а в ряде случаев - выпуск товарной продукции нефтехимического синтеза.

Методы выделения компонентов и исследования состава нефти и газа

Различают **химические** и **физические** методы разделения компонентов нефти и газа.

Химические методы основаны на неодинаковой реакционной способности разделяемых компонентов.

Физические методы — на различии концентраций в сосуществующих равновесных фазах. К физическим методам разделения относятся также разнообразные варианты хроматографии.

Методы разделения, в которых изменение концентрации веществ в сосуществующих фазах достигается лишь за счет сообщения системе энергии, условно названы **простыми**, а методы с применением дополнительных веществ, увеличивающих различие составов фаз, — **сложными**.

Физические методы разделения компонентов нефти, газа и продуктов их переработки

Фазовые состояния	Простые методы	Сложные методы
Газ — газ	Диффузия через мембрану	Диффузия с газом-носителем
Газ — жидкость	Перегонка и ректификация	Азеотропная ректификация. Экстрактивная ректификация. Перегонка с водяным паром. Абсорбция
Газ — твердая фаза	Возгонка	Адсорбция
Жидкость — жидкость	Термическая диффузия. Диффузия через мембрану	Экстракция
Жидкость — твердая фаза	Кристаллизация	Адсорбция. Экстрактивная кристаллизация. Аддуктивная кристаллизация

Классификация процессов переработки нефти, газовых конденсатов и газов

Технологические процессы НПЗ принято классифицировать на две группы:

- **физические** - достигается разделение нефти на составляющие компоненты (топливные и масляные фракции) без химических превращений и удаление (извлечение) из фракций нефти, нефтяных остатков, масляных фракций, газоконденсатов и газов нежелательных компонентов (полициклических ароматических углеводородов, асфальтенов, тугоплавких парафинов), углеводородных соединений.;
- **химические** - переработка нефтяного сырья осуществляется путем химических превращений с получением новых продуктов, не содержащихся в исходном сырье.

Физические процессы

По типу массообмена можно подразделить на следующие типы:

- гравитационные** (ЭЛОУ);
- ректификационные** (АТ, АВТ, ГФУ и др.);
- экстракционные** (деасфальтизация, селективная очистка, депарафинизация кристаллизацией);
- адсорбционные** (депарафинизация цеолитная, контактная очистка);
- абсорбционные** (АГФУ, очистка от H_2S , CO_2).

Химические процессы

Химические процессы, применяемые на современных НПЗ, по способу активации химических реакций подразделяются на:

- термические;***
- каталитические.***

Термические процессы

по типу протекающих химических реакций можно подразделить на следующие типы:

□ термодеструктивные

(термический крекинг, висбрекинг, коксование, пиролиз, пекование, производство технического углерода и др.);

□ термоокислительные

(производство битума, газификация кокса, углей).

В термодеструктивных процессах протекают преимущественно реакции распада (крекинга) молекул сырья на низкомолекулярные, а также реакции конденсации с образованием высокомолекулярных продуктов, например кокса, пека и др.

Каталитические процессы

по типу катализа можно классифицировать на следующие типы:

- гетеролитические***, протекающие по механизму кислотного катализа (каталитический крекинг, алкилирование, полимеризация, производство эфиров и др.);
- гомолитические***, протекающие по механизму окислительно - восстановительного катализа (производства водорода и синтез газа, метанола, элементарной серы);
- гидрокаталитические***, протекающие по механизму бифункционального (сложного) катализа (гидроочистка, гидрообессеривание – гидрокрекинг, каталитический риформинг, изомеризация, гидродеароматизация, селективная гидродепарафинизация и др.).

Классификация товарных нефтепродуктов

