

Лабораторные исследования состава и физико-химических свойств нефти



Нефть — природная маслянистая горючая жидкость со специфическим запахом, состоящая в основном из сложной смеси углеводородов различной молекулярной массы и некоторых других химических соединений.

Средняя молекулярная масса 220—400 г/моль (редко 450-470).

Плотность 0,65—1,05 (обычно 0,82—0,95) г/см³
В зависимости от плотности нефти стали подразделяют на

несколько классов:

лёгкие ($\rho_{15}^{15} < 0,828$);

утяжелённые ($\rho_{15}^{15} 0,828—0,884$);

тяжёлые ($\rho_{15}^{15} > 0,884$).



Нефть — смесь около тысячи индивидуальных веществ:

— **жидкие углеводороды** (> 500 веществ или обычно 80—90 % по массе)

— **гетероатомные органические соединения** (4—5 %), преимущественно сернистые (около 250 веществ), азотистые (> 30 веществ) и кислородные (около 85 веществ), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые);

— **растворённые углеводородные газы** (C_1 - C_4 , от десятых долей до 4 %), **вода** (от следов до 10 %), **минеральные соли** (главным образом хлориды, 0,1—4000 мг/л и более) и **механические примеси**.

Состав нефти:

- парафиновые УВ (обычно 30—35, реже 40—50 % по объёму)
- нафтеновые (25—75 %) соединения
- соединения ароматического ряда (10—20, реже 35 %)
- в меньшей степени УВ смешанного, или гибридного строения (например, парафино-нафтеновые, нафтено-ароматические).
- гетероатомные соединения
(серосодержащие — H_2S , меркаптаны, моно- и дисульфиды, тиофены и тиофаны, а также полициклические и т. п.
(70—90 % концентрируется в остаточных продуктах — мазуте и гудроне); азотсодержащие — преимущественно гомологи пиридина, хинолина, индола, карбазола, пиррола, а также порфирины (большой частью концентрируется в тяжёлых фракциях и остатках); кислородсодержащие — нафтеновые кислоты, фенолы,
- смолисто-асфальтеновые вещества (сосредоточены обычно в высококипящих фракциях).

Содержание основных классов углеводородов в различной нефти (во фракциях, выкипающих до 300°С в % на всю нефть)

Месторождение	Плотность, г/см ³	Парафины	Нафтенны	Ароматические УВ
Пермское (РФ)	0,941	8,1	6,7	15,3
Грозненское (РФ)	0,844	22,2	10,5	5,5
Сураханское (Азербайджан)	0,848	13,2	21,3	5,2
Калифорнийское (США)	0,897	9,8	14,9	5,1
Техасское (США)	0,845	26,4	9,7	6,4

Элементный состав нефти (%):

82-87 **C**;

11-14,5 **H**;

0,01-6 **S** (редко до 8);

0,001-1,8 **N**;

0,005—0,35 **O** (редко до 1,2) и др.

Всего в нефти обнаружено **более 50 элементов**. Так, наряду с упомянутыми, в нефти присутствуют **V** (10^{-5} — 10^{-2} %), **Ni** (10^{-4} — 10^{-3} %), **Cl** (от следов до $2 \cdot 10^{-2}$ %) и т. д.

Элементный состав нефти различных месторождений (%)

Месторождение	Плотность, г/см ³	C	H	S	N	O	Зола
Ухтинское (РФ)	0,897	85,3	12,4	0,8	0,1	-	0,01
Грозненское (РФ)	0,850	85,9	13,0	0,1	0,0	0,7	0,10
Сураханское (Азербайджан)	0,793	85,3	14,1	0,0	-	0,4	-
Калифорнийское (США)	0,912	84,0	12,7	0,4	1,7	1,2	-

Фракционный состав нефти — выход отдельных фракций, перегоняющихся сначала при атмосферном давлении, а затем под вакуумом в определённых температурных пределах, как правило до 450—500 °С (выкипает ~ 80 % объёма пробы), реже 560—580 °С (90—95 %).

Атмосферная перегонка - фракции, выкипающие до 350 °С (светлые дистилляты):

до 100 °С — петролейная фракция;

до 180 °С — бензиновая фракция;

140–180 °С — лигроиновая фракция;

180–220 °С — керосиновая фракция;

220–350 °С (220–350 °С) — дизельная фракция.

Вакуумная перегонка:

для получения топлива (350–500 °С) - вакуумный газойль (вакуумный дистиллят);

более 500 °С — вакуумный остаток (гудрон).

В результате химического процесса — перегонки нефти, от которой при разных температурах отделяются вещества (отгоны) в парообразном состоянии получают нефтепродукты.

Нефтепродукты — смеси углеводородов, а также индивидуальные химические соединения, получаемые из нефти и нефтяных газов. К нефтепродуктам относятся различные виды топлива (бензин, дизельное топливо, керосин и др.), смазочные материалы, электроизоляционные среды, растворители, нефтехимическое сырьё.

Сжиженные углеводородные газы (СУГ) — смесь сжиженных под давлением лёгких углеводородов с температурой кипения от -50 до 0 °С. Предназначены для применения в качестве топлива, а также используются в качестве сырья для органического синтеза. Состав может существенно различаться, основные компоненты: пропан, изобутан и н-бутан. Производятся СУГ в процессе ректификации широкой фракции лёгких углеводородов (ШФЛУ).

Газовые конденсаты — жидкие смеси углеводородов, выделяемые из природных газов при их добыче на газоконденсатных месторождениях.

В пластовых условиях при высоком давлении (от 10 до 60 МПа) и температуре в парообразном состоянии находятся некоторые бензино-керосиновые фракции. При разработке месторождений давление падает в несколько раз — до 4—8 МПа, и из газа выделяется сырой нестабильный конденсат, содержащий, в отличие от стабильного, не только углеводороды C5 и выше, но и растворённые газы метан-бутановой фракции.

Лигроин или нафта — смесь жидких углеводородов, получают при прямой перегонке нефти или крекинге нефтепродуктов (выход 15-18 % от массы сырья). Пределы выкипания 120-240 °С. Прозрачная желтоватая жидкость. Основное применение — в качестве сырья для нефтехимической промышленности, при производстве олефинов. Также используется для производства бензина, в качестве сырья для производства высокооктановых добавок, используют как дизельное топливо или растворитель в лакокрасочной промышленности.

Классификация нафты:

- light naphtha — продукт не содержащий олефинов;
- light virgin naphtha — легкая прямогонная нафта;
- heavy naphtha — тяжелая нафта;
- full range naphtha — неочищенная нафта;
- naphtha open specification — продукт с недостаточно

Характеристики качества:

Молекулярный вес в диапазоне 100—215 г/моль; **плотность** в диапазоне 0,75-0,85 г/см³; **содержание серы** не более 0,02 % (для газоконденсатного лигроина); **кинематическая вязкость** 1,1 мм²/с; **температура помутнения** не выше -60°С.

Бензѳн — горючая смесь лёгких углеводородов с температурой кипения от 33 до 205 °С (в зависимости от примесей). **Плотность** около 0,71 г/см³. **Температура замерзания** -72 °С в случае использования специальных присадок.

Автомобильные бензины подразделяются на летние и зимние (в зимних бензинах содержится больше низкокипящих углеводородов).

Основные марки автомобильных бензинов ГОСТ Р 51105-97:

- **Нормаль-80** — с октановым числом по исследовательскому методу не менее 80;
- **Регуляр-92** — с октановым числом по исследовательскому методу не менее 92;
- **Премиум-95** — с октановым числом по исследовательскому методу не менее 95;
- **Супер-98** — с октановым числом по исследовательскому методу не менее 98

Дíзельное тóпливо — жидкий продукт, топливо, получающееся из керосиново-газойлевых фракций прямой перегонки нефти с температурой выкипания 180—360 °С. Различают:

Летнее дизельное топливо: *Плотность:* не более 860 кг/м³.

Температура вспышки: 62 °С. *Температура застывания:* -5 °С.

Зимнее дизельное топливо: *Плотность:* не более 840 кг/м³.

Температура вспышки: 40 °С. *Температура застывания:* -35 °С.

Арктическое дизельное топливо: *Плотность:* не более 830

кг/м³. *Температура вспышки:* 35 °С. *Температура застывания:*

-55 °С.

Керосин — горючая смесь жидких углеводородов (от C8 до C15) с температурой кипения в интервале 150—250 °С, прозрачная, бесцветная (или слегка желтоватая), слегка маслянистая на ощупь, получаемая путём прямой перегонки или ректификации нефти.

Плотность 0,78—0,85 г/см³ (при 20 °С), *вязкость* 1,2—4,5 мм²/с (при 20 °С), *температура вспышки* 28—72 °С

В зависимости от химического состава и способа переработки нефти, из которой получен керосин, в его состав входят:

- предельные алифатические углеводороды — 20—60 %
- нафтеновые углеводороды 20—50 %
- бициклические ароматические 5—25 %
- непредельные углеводороды — до 2 %

Гудро́н — остаток, образующийся в результате отгонки из нефти при атмосферном давлении и под вакуумом фракций, выкипающих до 450—600 °С (в зависимости от природы нефти). Выход гудрона — от 10 до 45 % от массы нефти.

Гудрон — вязкая жидкость или твердый асфальтоподобный продукт черного цвета с блестящим изломом. Содержит парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды (45-95 %), асфальтены (3-17 %), а также нефтяные смолы (2-38 %), адсорбируемые силикагелем из деасфальтизированного продукта.

Кроме того, в гудроне концентрируются практически все присутствующие в нефти металлы; так, содержание ванадия может достигать 0,046 %, никеля — 0,014 %.

Гудрон используют для производства дорожных, кровельных и строительных битумов, малозольного кокса, смазочных масел, мазута, горючих газов и моторного топлива.

Битумы — твёрдые или смолоподобные продукты, представляющие собой смесь углеводородов и их азотистых, кислородистых, сернистых и металлосодержащих производных. Битумы нерастворимы в воде, полностью или частично растворимы в органических растворителях; *плотностью* 0,95—1,50 г/см³.

По составу, зависящему от состава исходных нефтей и условий их преобразования, условно подразделяются на несколько классов: мальтены, асфальты, асфальтены, кериты и антраксолиты.

Нефтяные масла - сложная смесь высококипящих углеводородов. В составе масел присутствуют предельные, нафтеновые, ароматические и гибридные углеводороды, металлоорганические и гетеропроизводные.

Получают масла в основном вакуумной перегонкой мазута и деасфальтизацией масляных гудронов (тяжёлых остатков от перегонки нефти). Важнейшими показателями эксплуатационных свойств масел являются *вязкость, индекс вязкости, стабильность против окисления, смазочная способность, температура вспышки и застывания.*

ГОСТ Р 51858-2002.

Нефть
Настоящий стандарт распространяется на нефти для поставки транспортным организациям, предприятиям Российской Федерации и экспорта

При оценке качества нефть подразделяют на классы, типы, группы, виды.

В зависимости от массовой доли серы нефть подразделяют на классы 1-4

Класс нефти	Наименование	Массовая доля серы, %	Метод испытания
1	Малосернистая	До 0,60 включ.	По ГОСТ 1437, ГОСТ Р 51947 и 9.2 настоящего стандарта
2	Сернистая	От 0,61 >> 1,80	
3	Высокосернистая	>> 1,81 >> 3,50	
4	Особо высокосернистая	Св. 3,50	

По плотности, а при поставке на экспорт - дополнительно по выходу фракций и массовой доле парафина нефть подразделяют на пять типов

Наименование параметра	Нормы для нефти типа									
	0		1		2		3		4	
	для пред-приятый Российской Федерации	для экспорта	для пред-приятый Российской Федерации	для экспорта	для пред-приятый Российской Федерации	для экспорта	для пред-приятый Российской Федерации	для экспорта	для пред-приятый Российской Федерации	для экспорта
1 Плотность По ГОСТ 3900 и 9.3 настоящего стандарта, кг/м³, при температуре:										
20 °С	Не более 830,0		830,1-850,0		850,1-870,0		870,1-895,0		Более 895,0	
15 °С	Не более 833,7		833,8-853,6		853,7-873,5		873,6-898,4		Более 898,4	
2 Выход фракций По ГОСТ2177 (метод Б), % об., не менее, до температуры:										
200 °С	-	30	-	27	-	21	-	-	-	-
300 °С	-	52	-	47	-	42	-	-	-	-
3 Массовая доля парафина, %, не более										
	-	6	-	6	-	6	-	-	-	-

По степени подготовки нефть подразделяют на группы 1-3

Наименование показателя	Норма для нефти группы			Метод испытания
	1	2	3	
1 Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1,0	По ГОСТ 2477 и 9.5 настоящего стандарта
2 Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	900	По ГОСТ 21534 и 9.6 настоящего стандарта
3 Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05			По ГОСТ 6370
4 Давление насыщенных паров, кПа (мм рт. ст.), не более	66,7 (500)			По ГОСТ 1756, ГОСТ Р 52340 и 9.8 настоящего стандарта
5 Массовая доля органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204 ⁰ С, млн. ⁻¹ (ppm), не более	10	10	10	По ГОСТ Р 52247 или приложению А (6)

По массовой доле сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяют на 2 вида

Наименование показателя	Вид нефти		Метод испытания
	1	2	
1 Массовая доля сероводорода, млн. ⁻¹ (ppm), не более	20	100	По ГОСТ Р 50802
2 Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, млн. ⁻¹ (ppm), не более	40	100	

ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты

Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

Стандарт устанавливает метод определения массовой доли серы от **0,0150 % до 5,00 %** в дизельном топливе, нефти, керосине, нефтяных остатках, основах смазочных масел, гидравлических маслах, реактивных топливах, сырых нефтях, бензине и других дистиллятных нефтепродуктах.



Сущность метода состоит в том, что испытуемый образец помещают в пучок лучей, испускаемых источником рентгеновского излучения. Измеряют характеристики энергии возбуждения от рентгеновского излучения и сравнивают полученный сигнал счетчика импульсов с сигналами счетчика, полученными при испытании заранее подготовленных калибровочных образцов.

ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты.

Методы определения плотности

Метод применяется для **определения плотности** нефти и нефтепродуктов **ареометром** для нефти.

Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 град. С



ГОСТ 33-2000 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости.
Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.

Вязкость изменяется в широких пределах (от **1,98** до **265,90** мм²/с), определяется фракционным составом нефти и её температурой (чем она выше и больше количество лёгких фракций, тем ниже вязкость), а также содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (чем их больше, тем вязкость выше)



Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения, в секундах, определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при постоянной температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра.

ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава

Фракционный состав является определяющей характеристикой при установлении области применения нефтепродуктов.

Сущность метода заключается в перегонке 100 см^3 испытуемого образца при условиях, соответствующих природе продукта, и проведении постоянных наблюдений за показаниями термометра и объемами конденсата.

температура начала кипения - температура, отмеченная в момент падения первой капли конденсата с конца холодильника во время перегонки в стандартных условиях.

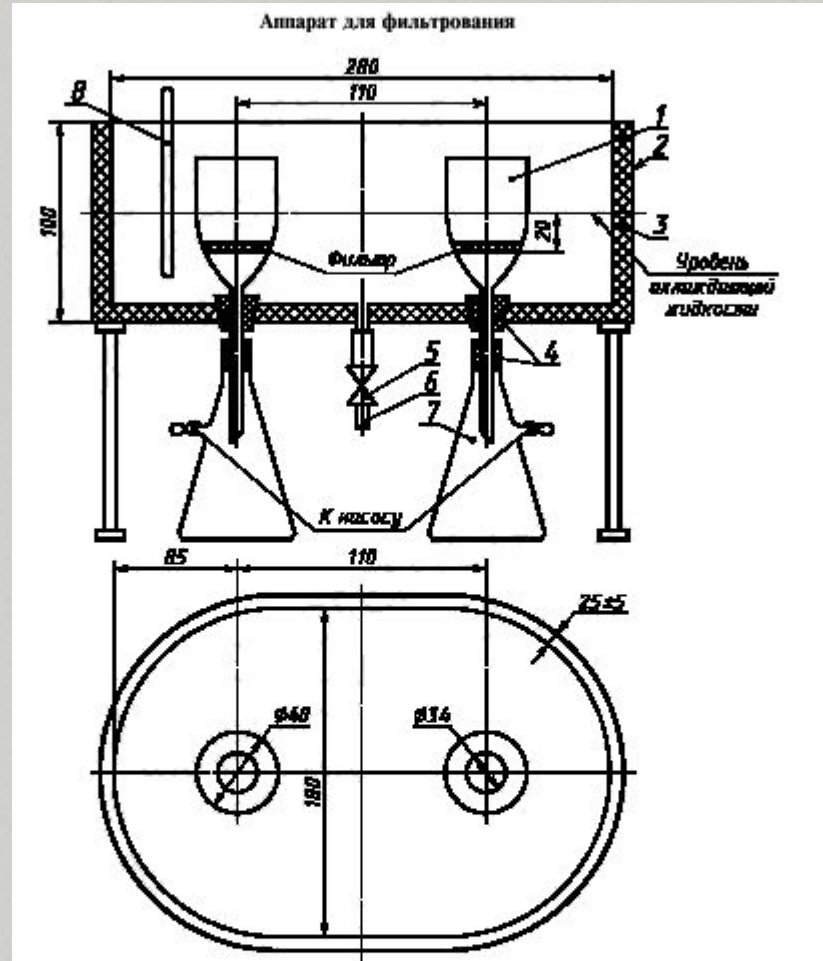
температура конца кипения - максимальная температура, отмеченная в период завершающей стадии перегонки в стандартных условиях.

объем отогнанного продукта - объем конденсата в кубических сантиметрах в мерном цилиндре, который отмечают одновременно с показанием термометра.



ГОСТ 11851-85 Нефть. Метод определения парафина

Сущность метода заключается в предварительном удалении асфальто-смолистых веществ из нефти, их экстракции и адсорбции и последующем выделении парафина смесью ацетона и толуола при температуре минус 20 °С.



ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты

Метод определения содержания воды

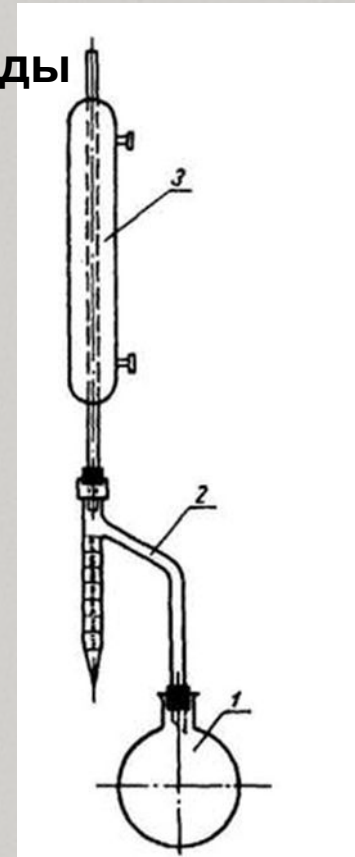
Настоящий стандарт устанавливает метод определения воды в нефти, жидких нефтепродуктах, пластичных смазках, парафинах, церезинах, восках, гудронах и битумах.

Сущность метода состоит в нагревании пробы нефтепродукта с нерастворимым в воде растворителем и измерении объема сконденсированной воды.

Массовую (X) или объемную (X_1) долю воды в процентах вычисляют по формулам:

$$X_1 = \frac{V_0}{V} \cdot 100, \quad X = \frac{V_0}{m} \cdot 100;$$

где V_0 - объем воды в приемнике-ловушке, см³;
 m - масса пробы, г; V - объем пробы, см³.



ГОСТ 21534-76 НЕФТЬ

Методы определения содержания хлористых солей

Сущность метода заключается в извлечении хлористых солей из нефти водой и индикаторном или потенциометрическом титровании их в водной вытяжке.

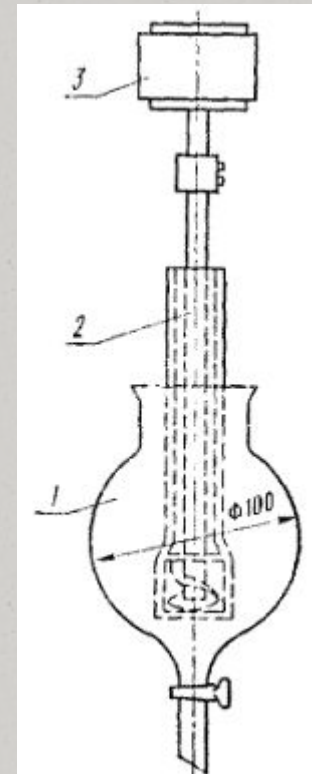
Массовую концентрацию хлористых солей (X_1) в миллиграммах хлористого натрия на 1 дм³ нефти, вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{V_1 \cdot T}{V_3} \cdot A$$

где V_1 и V_2 - объем 0,005 моль/дм³ раствора азотнокислой ртути или 0,01 моль/дм³ азотнокислого серебра при потенциометрическом титровании, израсходованный на титрование водной вытяжки и раствора в контрольном опыте (без пробы нефти), соответственно см³;

V_3 - объем нефти, взятой для анализа, см³;

T - титр 0,005 моль/дм³ раствора азотнокислой ртути или 0,01 моль/дм³ азотнокислого серебра при потенциометрическом титровании, в миллиграммах хлористого натрия на 1 см³ раствора; $A = 1$.



- 1 - воронка делительная;
- 2 - мешалка;
- 3 - электромотор

ГОСТ 6370-83 Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей

Настоящий стандарт распространяется на нефть, жидкие нефтепродукты и присадки и устанавливает метод определения механических примесей.

Сущность метода заключается в фильтровании испытуемых продуктов с предварительным растворением медленно фильтрующихся продуктов в бензине или толуоле, промывании осадка на фильтре растворителем с последующим высушиванием и взвешиванием.

Массовую долю механических примесей (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_3} \cdot 100$$

где m_1 - масса стаканчика для взвешивания с бумажным фильтром и механическими примесями или масса стеклянного фильтра с механическими примесями, г;

m_2 - масса стаканчика для взвешивания с чистым подготовленным бумажным фильтром или масса подготовленного стеклянного фильтра, г;

m_3 - масса пробы, г.

ГОСТ 1756-2000 Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров

Стандарт устанавливает метод определения абсолютного давления паров летучей сырой нефти и летучих невязких нефтепродуктов.

Сущность метода: жидкостную камеру бомбы Рейда наполняют охлажденной пробой испытуемой нефти и подсоединяют к воздушной камере имеющей температуру $37,8^{\circ}\text{C}$. Собранную бомбу Рейда погружают в баню с температурой $37,8 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ и периодически встряхивают до достижения постоянного давления, которое показывает манометр, соединенный с бомбой. Показание манометра, скорректированное соответствующим образом, принимают за давление насыщенных паров по Рейду

Давление паров является чрезвычайно важным фактором для автомобильных и авиационных бензинов, влияющим на запуск, подогрев и склонность к образованию паровых пробок при высоких рабочих температурах и на больших высотах. Давление паров сырых нефтей имеет важное значение для добытчика и переработчика нефти при транспортировании, перекачке, наливке, сливе и первичной обработке.

ГОСТ Р 52247-2004 Нефть.

Методы определения хлорорганических соединений

Наличие хлорорганических соединений является потенциально опасным для нефтеперерабатывающих процессов и выявляется в процессе очистки технологического оборудования, трубопроводов или резервуаров. Образовавшаяся в реакторах гидроочистки или риформинга соляная кислота приводит к коррозии оборудования.

Настоящий стандарт устанавливает три метода определения хлорорганических соединений (свыше 1 мкг/г органически связанного хлора) в нефти

Сущность методов состоит в перегонке нефти до определения хлорорганических соединений с целью получения фракции нафты. По содержанию хлорорганических соединений во фракции нафты оценивают их содержание в нефти.

**ГОСТ Р 50802-95 Нефть.
Метод определения сероводорода, метил- и
этилмеркаптанов**

Настоящий стандарт распространяется на меркаптансодержащие стабилизированные товарные нефти и устанавливает метод определения массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов от 2,0 до 200 млн в минус первой степени.

Сущность метода заключается в разделении компонентов анализируемой пробы с помощью газовой хроматографии, регистрации выходящих из хроматографической колонки сероводорода, метил- и этилмеркаптанов пламенно-фотометрическим детектором (ПФД) и расчете результатов определения методом абсолютной градуировки

ГОСТ 6356-75 Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле

Сущность метода состоит в нагревании пробы нефтепродукта в открытом тигле с установленной скоростью до тех пор, пока не произойдет вспышка паров над его поверхностью от зажигательного устройства и пока при его дальнейшем нагревании не произойдет возгорание продукта, с продолжительностью горения не менее 5 сек.



Нефть — легковоспламеняющаяся жидкость; **температура вспышки от -35 до $+121$ °C** (зависит от фракционного состава и содержания в ней растворённых газов).

ГОСТ 20287-91 НЕФТЕПРОДУКТЫ

Методы определения температур текучности и застывания

За **температуру застывания** принимают условно ту температуру, при которой налитый в пробирку стандартных размеров нефтепродукт при охлаждении застывает настолько, что при наклоне ее на 45° уровень жидкости остается неподвижным в течение 1 мин.

Температура кристаллизации от -60 до $+30$ °С; зависит преимущественно от содержания в нефти парафина (чем его больше, тем температура кристаллизации выше) и лёгких фракций (чем их больше, тем эта температура ниже).

Сущность методов заключается в предварительном нагревании образца испытуемого нефтепродукта с последующим охлаждением его с заданной скоростью до температуры, при которой образец остается неподвижным. Указанную температуру принимают за температуру застывания.