

Основные физико- химические свойства нефти и нефтепродуктов

**Основы переработки нефти и
нефтепродуктов**

Основные физико-химические свойства нефти и нефтепродуктов

- ▶ **Физико-химические свойства**
 - Плотность;
 - Вязкость;
 - Молекулярная масса;
 - Температуры вспышки, воспламенения, самовоспламенения;
 - Температура застывания;
 - Фракционный состав;
 - Испаряемость;
 - Диэлектрические и оптические свойства и др.

Основные физико-химические свойства нефти и нефтепродуктов

▶ Эксплуатационные свойства

- октановое число (ОЧ);
- цетановое число (ЦЧ);
- стабильность к окислению;
- смазочная способность;
- вязкостно-температурные, защитные и коррозионные свойства и др.

Плотность

Плотность является одной из важнейших и обязательных величин при анализе нефти и нефтепродуктов.

Плотность нефти в среднем колеблется от 0,80 до 0,90

В нефтепереработке определяют относительную плотность.

Плотность

- ▶ **Абсолютная плотность** - масса вещества в единице объема. [кг/м³]
- ▶ **Относительная плотность** - безразмерная величина, равна отношению плотности нефти (нефтепродукта) при 20°C к плотности воды при 4°C.

$$\rho_4^{20} = \frac{\rho_{нефть}^{20}}{\rho_{вода}^4}$$

Плотность

- ▶ В зависимости от температуры (от 0 до 150°C) плотность определяется (уравнение Д.И. Менделеева)

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma \cdot (t - 20)$$

- ρ_4^t плотность испытуемого нефтепродукта при температуре испытания;
- γ средняя температурная поправка плотности;
- t температура испытания, °C.

Плотность

- ▶ Абсолютная плотность газов при нормальных условиях, кг/м³

$$\rho_g = M / 22,4$$

Плотность



Пикнометры

Ареометры



Молекулярная масса

Используется для расчетов процессов и аппаратов, теплот парообразования, объемов паров и др.

► Методы определения

- Криоскопический;
- Эбуллиоскопический;
- Осмометрический;
- Расчетный.

Молекулярная масса

- ▶ Расчетный метод
- ▶ Формула **Б.П. Воинова** для парафиновых углеводородов и узких бензиновых фракций

$$M = 60 + 0,3t + 0,001t^2$$

t - средняя температура кипения фракции, °С

Молекулярная масса

- ▶ Формула Крэга - связывает молекулярную массу и относительную плотность нефтяных фракций

$$M = \frac{44,29 \cdot \rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}}$$

Вязкость

- ▶ **Вязкость** - свойство жидкости или газа оказывать сопротивление при перемещении одного слоя относительно другого
- ▶ **Важный показатель**- характеризует эксплуатационные свойства котельных и дизельных топлив, нефтяных масел и др. нефтепродуктов
- ▶ **По значению вязкости судят** о возможности распыления и прокачиваемости нефти и нефтепродуктов

Вязкость

- ▶ **Динамическая вязкость** или внутреннее трение
[η , Па·с]
- ▶ **Кинематическая вязкость**
[ν , м²/с, сСт=1мм²/с]
- ▶ **Условная вязкость**
[ВУ, выражается в условных градусах
или в секундах]

Вязкость

1. Динамическая (абсолютная) вязкость (η) или внутреннее трение – свойство реальных жидкостей оказывать сопротивление сдвигающим касательным усилиям. Это свойство проявляется при движении жидкости.

Измеряется в $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ или $\text{Па}\cdot\text{с}$

В системе GSM единица измерения наз. *паузом* ($1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{с}$)

Вязкость

2. Кинематическая вязкость (ν) – величина, равная отношению динамической вязкости (η) к ее плотности (ρ) при той же температуре:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$ или $\text{Па}\cdot\text{с}$

В системе GSM кинематическая вязкость выражается в $\text{см}^2/\text{с}$ и наз. *стоксом* ($1 \text{ Ст} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$)

Вязкость

Нефть и нефтепродукты характеризуются **условной вязкостью**, за которую принимается отношение времени истечения через калиброванное отверстие стандартного вискозиметра 200 мл нефтепродукта ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при температуре 20 °С.

Для углеводородов вязкость зависит от их состава: она повышается с увеличением молекулярной массы и температуры кипения; наличие боковых разветвлений, увеличение числа циклов также повышает вязкость.

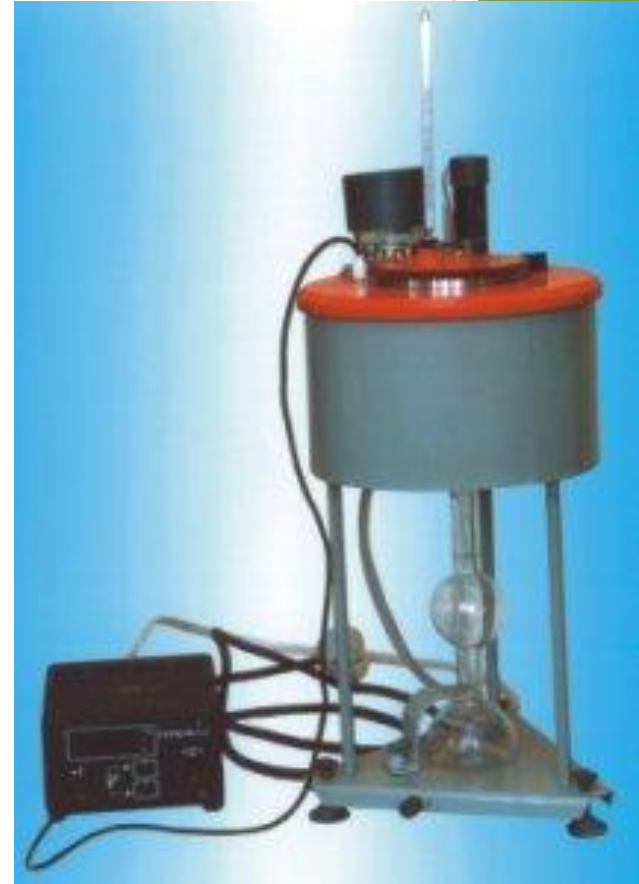
Вязкость

- ▶ Вязкость зависит от температуры, химического состава
- ▶ ГОСТ при 20°C, 50°C, 100°C
- ▶ Вискозиметры
 - Капиллярный



Вязкость

- ▶ Вискозиметры
 - Вискозиметр типа ВУ

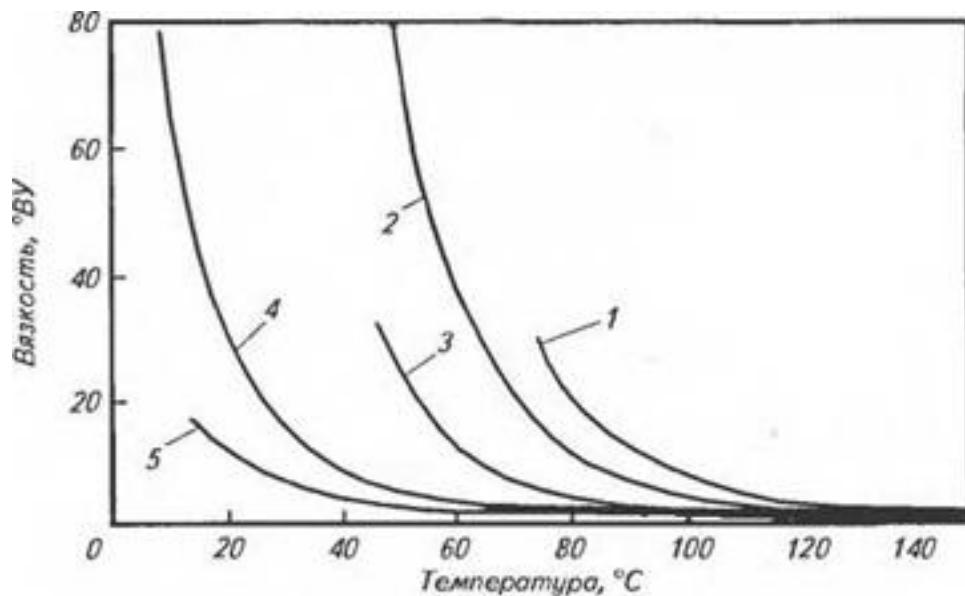


Вязкость

- ▶ Вискозиметры
 - Ротационный



Зависимость вязкости от температуры



- 1,2,3-остаточные масла
- 4-дистиллятное масло
- 5- растительное масло

С понижением температуры вязкость их возрастает.

Для всех смазочных образцов масел является наличие областей температур, в которых наступает резкое повышение вязкости

Зависимости вязкости от температуры

Для нефтяных смазочных масел очень важно при эксплуатации, чтобы вязкость меньше зависела от температуры. Это обеспечивает хорошие смазывающие свойства масла в широком диапазоне.

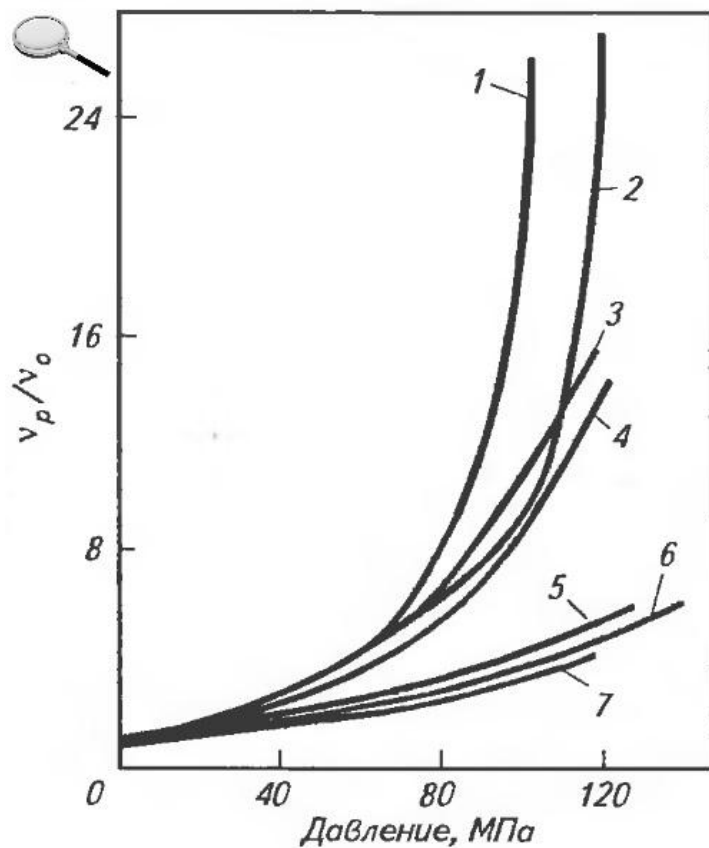
Для различных углеводородов по-разному меняется вязкость от температуры.

Зависимость вязкости от давления

Вязкость жидкостей зависит от внешнего давления.

Изменение вязкости масел с повышением давления имеет практическое значение.

Зависимость вязкости от давления



1-4 – нефтяные масла
5-7 – растительные масла

Зависимость вязкости от давления для некоторых масел

Низкотемпературные свойства

- ▶ Оценивают подвижность нефти и нефтепродуктов при низких температурах эксплуатации, наличие твердых парафиновых углеводородов
 - Температура помутнения
 - Температура начала кристаллизации
 - Предельная температура фильтруемости
 - Температура застывания
 - Температура плавления

Температура помутнения

- ▶ Это максимальная температура, при которой в проходящем свете топливо меняет прозрачность (мутнеет) при сравнении с эталоном
- ▶ Температура помутнения характеризует низкотемпературные свойства дизельных топлив (от 0°C до минус 35°C)
- ▶ Определяется по ГОСТ 5066-91



Температура начала кристаллизации

- ▶ Это максимальная температура, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы ароматических углеводородов
- ▶ Определяется также как и температура помутнения (ГОСТ 5066-91), но охлаждение ведут до появления первых кристаллов
- ▶ Кристаллы не приводят к потере текучести топлива, но забивают топливные фильтры и нарушают подачу топлива
- ▶ Важная характеристика для авиационных топлив (РТ, авиакеросинов)

Пределная температура фильтруемости

ПТФ – мера текучести дизельного топлива, одно из так называемых «холодных свойств»

Показатель ПТФ топлива используется для определения минимальной температуры, при которой топливо будет обеспечивать бесперебойный поток в топливных системах.

Определяется по ГОСТ 22254-92

- ▶ **Характеризует низкотемпературные свойства дизельных топлив**

Температура застывания

- ▶ Температура при которой нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность
- ▶ Определяется по ГОСТ 20287-91
- ▶ Потеря подвижности связана с фазовым переходом из области обычной вязкости к структурной
- ▶ Фазовый переход сопровождается появлением множества кристаллов парафина и церезина, которые образуют кристаллический каркас
- ▶ Скорость роста кристаллов прямо пропорциональна концентрации парафиновых углеводородов и обратно пропорциональна вязкости среды
- ▶ Для снижения температуры застывания используют депрессорные присадки

Температура плавления

- ▶ **Характеризует** способность твердых кристаллических нефтепродуктов - парафинов, церезинов и восков, переходить из твердого состояния в жидкое, т.е. характеризует температуру фазового перехода
- ▶ **Определяется** по ГОСТ 4255-75

Температура вспышки

- ▶ **Температура вспышки** – минимальная температура, при которой пары нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при поднесении к ней источника огня

Температура вспышки

- ▶ Стандартные методы определения
 - в открытом тигле (ГОСТ 4333-87)



Температура вспышки

- ▶ Стандартные методы определения
 - в закрытом тигле (ГОСТ 6356-75)



Температура вспышки

- ▶ Для индивидуальных углеводородов

$$T_{\text{всп}} = 0,736 T_{\text{кип}}$$

- ▶ Легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ), если $t_{\text{всп}}$ в закрытом тигле ниже 61°C
- ▶ Температура вспышки
 - Бензин минус 40°C
 - Керосин $28-60^{\circ}\text{C}$
 - Нефтяные масла $130-330^{\circ}\text{C}$

Температура вспышки

- ▶ Смесь паров нефтепродукта с воздухом становится взрывчатой, когда концентрация паров достигает определенных значений
- ▶ Различают
 - **Нижний предел взрываемости** - если концентрация паров нефтепродукта меньше нижнего предела взрываемости, взрыва не происходит, т.к. избыток воздуха поглощает выделившееся тепло, что препятствует взрыву
 - **Верхний предел взрываемости** - когда концентрация паров нефтепродукта выше верхнего предела взрываемости, взрыва не происходит из-за недостатка воздуха в смеси

Температура воспламенения

- ▶ **Температура воспламенения** - минимальная температура, при которой пары нефтепродукта в смеси с воздухом образуют устойчивое незатухающее пламя при поднесении постороннего источника огня
- ▶ **Метод определения** тот же, что и определение температуры вспышки в открытом тигле

Температура самовоспламенения

- ▶ **Температура самовоспламенения** - минимальная температура, при которой пары нефтепродукта в смеси с воздухом воспламеняются без внешнего источника огня
- ▶ **Зависит от химического состава** (а не от испаряемости)
- ▶ **Определяется по ГОСТ 13920-68**
(в открытой колбе нагреванием до появления пламени)

Температура самовоспламенения

- ▶ Наибольшей температурой самовоспламенения обладают ароматические углеводороды
- ▶ Наименьшей - парафиновые
- ▶ Чем выше молекулярная масса углеводородов, тем ниже температура самовоспламенения
- ▶ **Самовоспламенение нефтепродуктов - причина пожаров на НПЗ**

Оптические свойства

- ▶ Цвет
- ▶ Коэффициент преломления
- ▶ Удельная рефракция
- ▶ Молекулярная рефракция
- ▶ Оптическая активность

Цвет

- ▶ Легкие нефти – плотность 780-790 кг/м³ – **желтая окраска**
- ▶ Нефти средней плотности (790-820 кг/м³) – **янтарного цвета**
- ▶ Тяжелые – **темно-коричневого** и **черного** цвета.

Чем тяжелее нефтепродукт – тем он темнее.

Цвет нефтепродукта – надежный показатель степени очистки от смолистых примесей, который и является одним из показателей качества масел.

Цвет

- ▶ Цвет нефтям и нефтепродуктам придают САВ, продукты окисления углеводородов, некоторые непредельные и ароматические углеводороды
- ▶ По цвету судят об относительном содержании САВ
- ▶ **Методы определения цвета**
 - Для светлых нефтепродуктов - ГОСТ 2667-82
 - Для темных - ГОСТ 25337-82

Цвет

Для определения цвета пользуются приборами,
называемыми **колориметрами**



Коэффициент преломления

- ▶ При переходе светового луча из одной среды в другую - скорость и направление его меняется - это явление рефракции

$$n = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = \text{const}$$

- ▶ Показатель преломления n_D^{20}
- ▶ В зависимости от температуры

$$n_D^{20} = n_D^t - a(20 - t), \text{ где } a = 0,0004$$

Коэффициент преломления

- ▶ n_D^{20} зависит от плотности, температуры и химического состава нефтепродукта
- ▶ По показателю преломления судят о групповом углеводородном составе
- ▶ На основе плотности, показателя преломления и молекулярной массы рассчитывают структурно-групповой состав

Коэффициент преломления

- ▶ **Определяют**
с помощью
рефрактометров



Удельная и молекулярная рефракция

- ▶ Удельная рефракция

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

- ▶ Молекулярная рефракция

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

- ▶ Используются для определения структурно-группового состава углеводородов

Оптическая активность

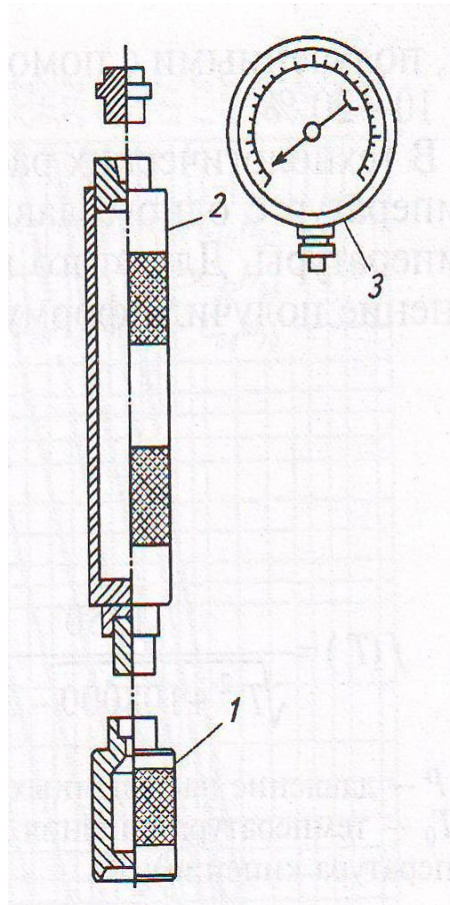
Оптическая активность – это свойства нефтепродуктов поворачивать вокруг оси (вращать) плоскость луча поляризованного света.

Измерение угла вращения проводят с помощью поляриметров.

Давление насыщенных паров (ДНП)

- ▶ ДНП - давление паровой фазы топлива, находящейся в динамическом равновесии с жидкой фазой, измеренное при стандартной температуре и определенном соотношении объемов паровой и жидкой фаз
- ▶ Температура, при которой ДНП становится равным давлением в системе - **температура кипения вещества**
- ▶ ДНП характеризует - содержание легких компонентов, испаряемость топлива, наличие растворенных газов, пусковые свойства, склонность к образованию паровых пробок в системе питания
- ▶ С повышением температуры ДНП резко **увеличивается**
- ▶ Чем выше ДНП тем больше легких углеводородов в топливе и выше его испаряемость

Бомба Рейда



- 1 - топливная камера
- 2 - воздушная камера
- 3 - манометр

**ДНП нормируется для
автомобильных и
авиационных
бензинов**

Бомба Рейда



Электрические свойства

Чистые нефтепродукты – плохие проводники электрического тока.

Электропроводность жидких нефтепродуктов зависит от содержания в них влаги и посторонних примесей.

Парафин широко применяют в качестве изолятора в радиотехнике.

Свойства нефтяных вяжущих материалов

К вяжущим материалам относятся: **битумы, пеки, мастики.**

Требования:

- Вяжущие свойства – прочность сцепления с различными материалами
- Стойкость к химическим реагентам и повышенным температурам
- Хрупкость и др...

Свойства нефтяных вяжущих материалов

Растяжимость (дуктильность) в стандартных условиях (при 25 °С) характеризуется расстоянием, на которое можно вытянуть в нить до разрыва.

Чем больше растяжимость, тем эластичнее битум и лучше его склеивающие свойства (*когезия*)

Когезию определяют как усилие (в Па), необходимое для отрыва двух стандартных пластин, склеенных между собой пленкой битума друг к другу (при 25°С).

Растяжимость

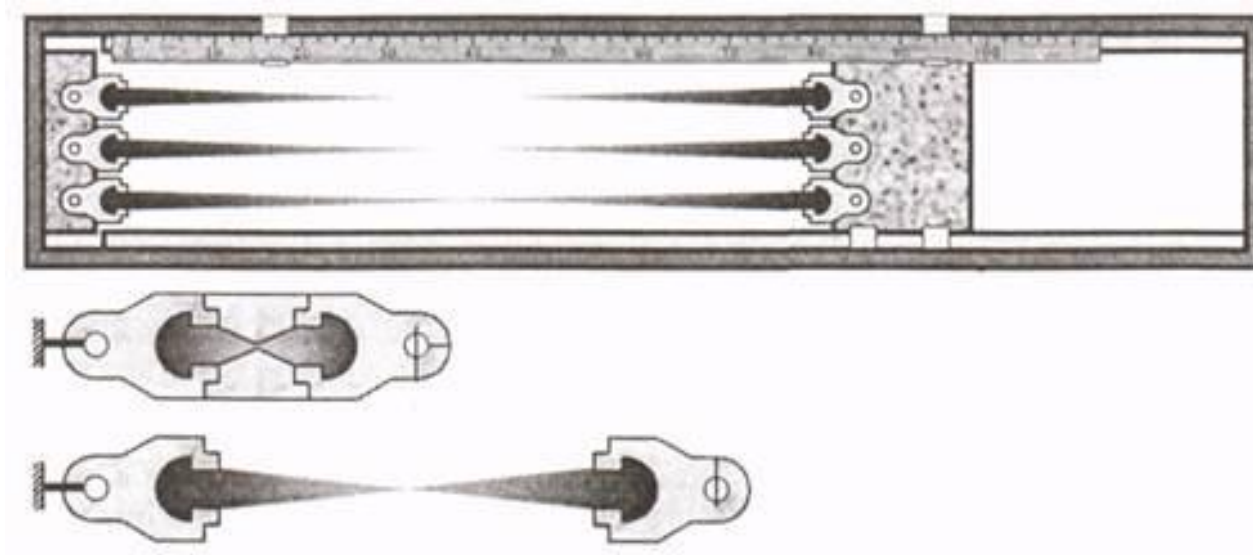


Схема прибора для определения растяжимости битумов

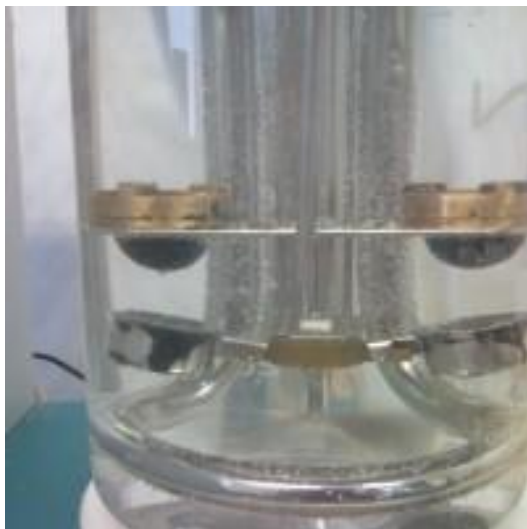
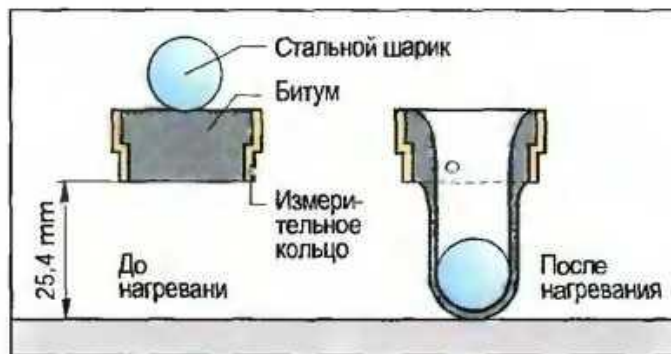
Температура размягчения

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

Температура размягчения битумов – это температура, при которой битумы из относительно твердого состояния переходят в жидкое

Температура размягчения

Испытание проводят по методу «Кольцо и Шар»



Температура хрупкости

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

Чем ниже, тем выше качество битумов

Адгезия

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

Адгезия битума зависит от полярности компонентов и определяется электропроводностью растворов этих веществ в неполярных растворителях.

Теплофизические свойства

Все процессы переработки нефти и газа связаны с нагреванием или охлаждением материальных потоков, т.е. подводом или отводом тепла.

К тепловым свойствам относят:

- Удельная теплоемкость
- Теплота парообразования
- Энтальпия
- Теплопроводность
- Теплота плавления и сублимация
- Теплота сгорания

В технологических расчетах используют справочные данные, эмпирические формулы и графики