

Лекция 2

Химическая природа и состав нефти и газа

Физико – химические свойства нефтей и нефтепродуктов

Содержание лекции

1. **Состав и характеристика попутных газов**
2. **Характеристика газоконденсата**
3. **Классификация газоконденсатов**
4. **Состав нефти**
5. **Методы определения фракционного состава нефти**
6. **Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов:**
 - а) **Плотность**
 - б) **Давление насыщенных паров**
 - в) **Вязкость**
 - г) **Поверхностное натяжение**
 - д) **Оптические свойства**
 - е) **Электрические свойства**
 - ж) **Температура вспышки, воспламенения, самовоспламенения**
 - з) **Низкотемпературные свойства**
 - и) **Свойства нефтяных вяжущих материалов**
 - к) **Теплофизические свойства**
 - л) **Коллоидно – химические свойства**

1. Состав и характеристика попутных газов

Нефтяной газ – смесь газо- и парообразных углеводородных и неуглеводородных компонентов, выделяющихся из пластовой нефти при ее разгазировании.

| Месторождение | Содержание компонентов, % (об.) | | | | | | | | | | Плотность, кг/м ³ |
|---------------|---------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------|
| | N ₂ | H ₂ S | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₈ | <i>изо</i> -C ₄ H ₁₀ | <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ | C ₅ H ₁₂ | C ₆ H ₁₄ ⁺ высшие* | |
| Ромашкинское | 11,23 | - | 0,29 | 43,41 | 20,38 | 16,23 | 1,96 | 4,43 | 1,64 | 0,43 | 1,285 |
| Самотлорское | 0,17 | - | 0,32 | 82,88 | 4,23 | 6,48 | 1,19 | 2,35 | 1,05 | 0,32 | 0,936 |
| Правдинское | 0,66 | - | 1,37 | 58,40 | 11,65 | 14,53 | 2,96 | 6,24 | 3,62 | 0,57 | 1,271 |

* Под высшими понимают жидкие углеводороды, начиная с C₇H₁₆, которые растворяются в попутном газе.

2. Газовый конденсат.

Месторождения, в которых жидкие углеводороды растворены в газовой фазе, называются *газоконденсатными*. Газовый конденсат получают промышленной обработкой газа.

Формально продукцию газоконденсатных месторождений, содержащую пентаны и более тяжелые углеводороды, принято называть *газовым конденсатом*.

Газоконденсаты различных месторождений сильно различаются по своему групповому химическому составу и содержанию гетеросоединений.

В основном газоконденсаты содержат бензиновые, керосиновые и дизельные фракции. Состоят из парафиновых и нафтеновых углеводородов. Содержание ароматических углеводородов может достигать до 15-20% мас.

3. Классификация газоконденсатов

По содержанию общей серы конденсаты подразделяют на три типа:

- I – бессернистые и малосернистые с содержанием общей серы не более 0,05% (мас.);
- II – сернистые с содержанием общей серы от 0,05 до 0,8% (мас.)
- III – высокосернистые с содержанием общей серы выше 0,8% (мас.).

По содержанию парафиновых углеводородов нормального строения:

- H_1 – высокопарафинистые, во фракции которых с температурой кипения 200-320⁰С содержание комплексобразующих составляет не менее 25% (мас.)
- H_2 – парафинистые, во фракции которых с температурой кипения 200-320⁰С содержание комплексобразующих составляет 18-25% (мас.)
- H_3 – малопарафинистые, во фракции которых с температурой кипения 200-320⁰С содержание комплексобразующих составляет от 12 до 18% (мас.)
- H_4 – беспарафинистые, с содержанием в дизельной фракции менее 12% (мас.) комплексобразующих

По фракционному составу конденсаты подразделяют на три группы:

Ф1 – конденсаты облегченного фракционного состава с концом кипения не выше 250°C , содержащие не менее 80% (мас.) бензиновых фракций;

Ф2 – конденсаты промежуточного фракционного состава, выкипающие в пределах $250 - 320^{\circ}\text{C}$;

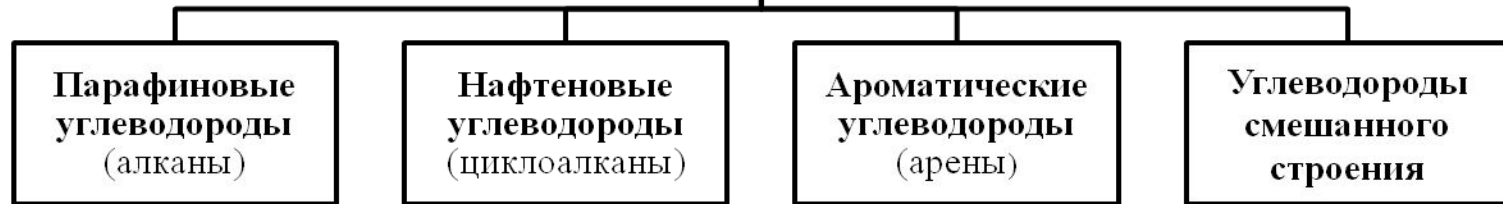
Ф3 – конденсаты с концом кипения выше 320°C

4. Состав нефти.

Элементный состав некоторых нефтей

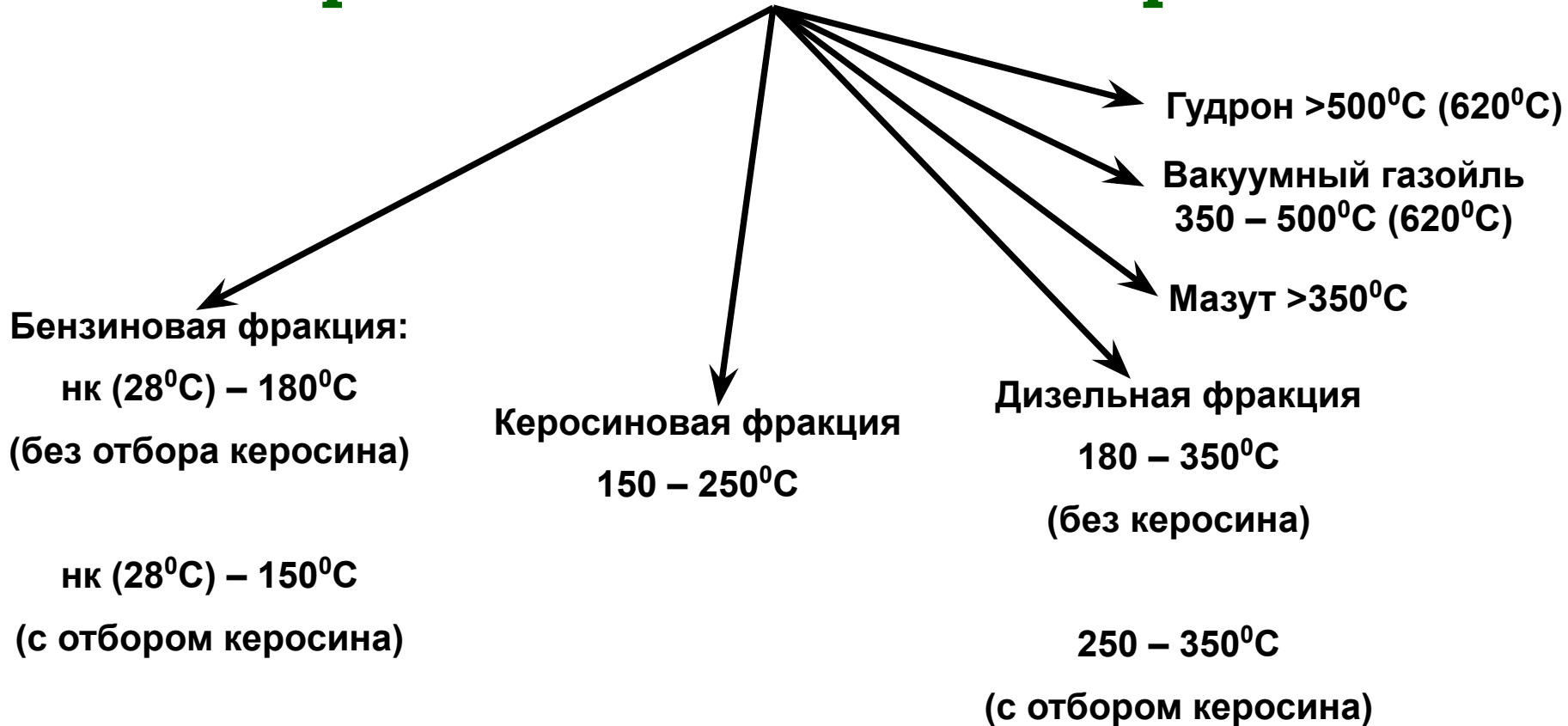
| Нефть | Состав, % | | | | |
|----------------|-----------|-------|------|------|------|
| | C | H | S | O | N |
| Арланская | 84,12 | 12,15 | 3,04 | 0,06 | 0,33 |
| Ромашкинская | 85,13 | 13,00 | 1,61 | 0,09 | 0,17 |
| Усть-балыкская | 85,37 | 12,69 | 1,53 | 0,22 | 0,19 |
| Самотлорская | 86,23 | 12,70 | 0,63 | 0,25 | 0,10 |

Групповой углеводородный состав нефти



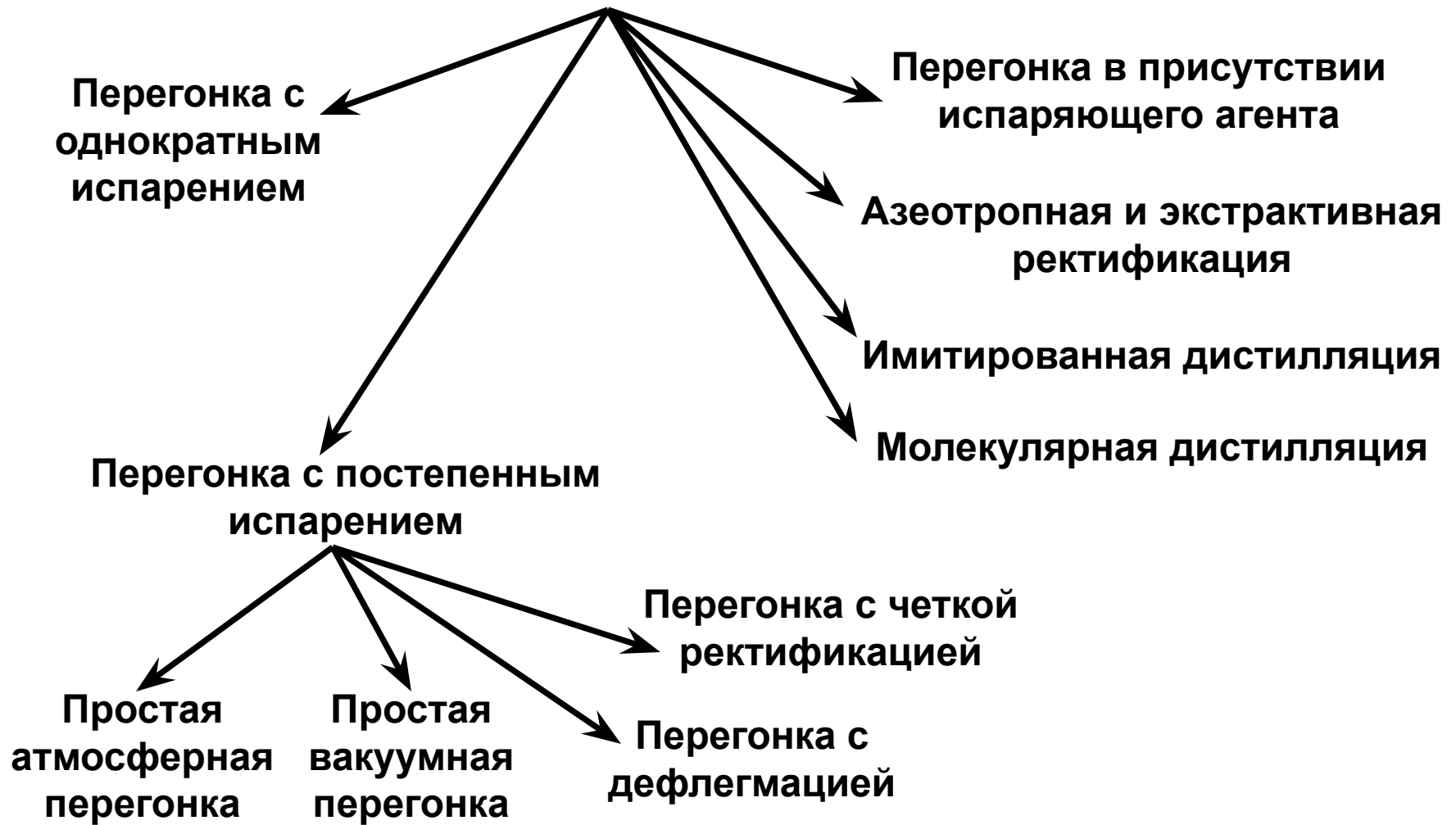


Фракционный состав нефти

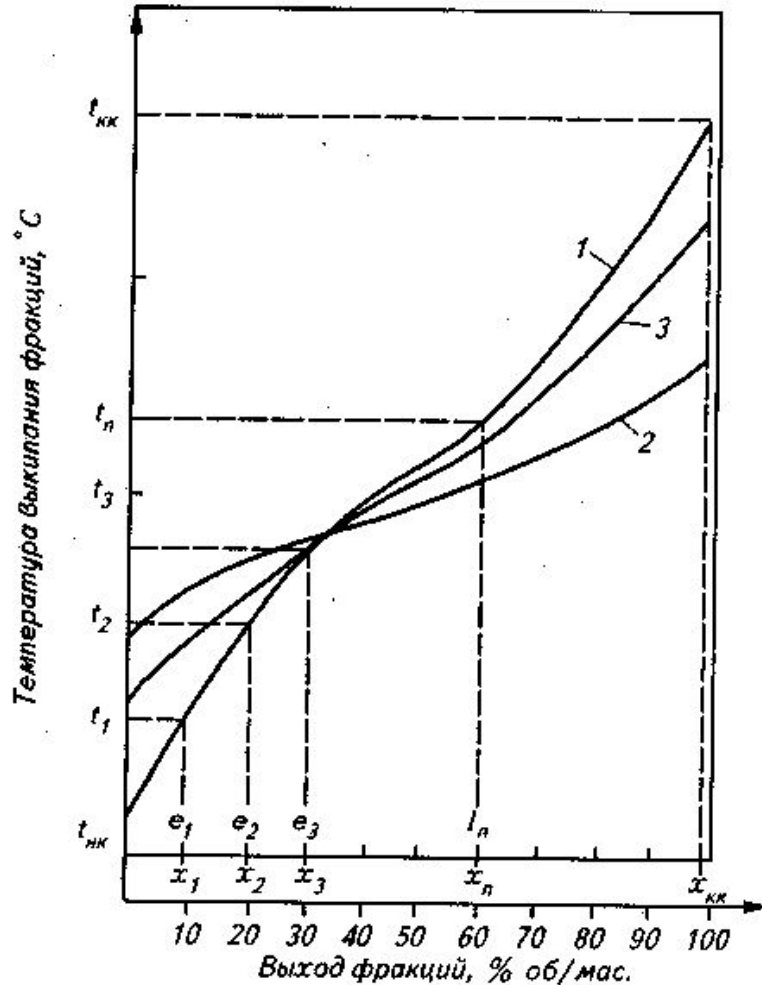


Разделение нефти и нефтепродуктов путем перегонки на отдельные части, каждая из которых является менее сложной смесью, называется фракционированием или дистилляцией, а отдельные части – фракциями или дистиллятами.

Определение фракционного состава



Кривые фракционного состава нефти и нефтепродуктов



1 – кривая, полученная перегонкой с четкой ректификацией (кривая ИТК);

2 – кривая однократного испарения (кривая ОИ);

3 – кривая, полученная простой перегонкой (разгонка по Энглеру);

$t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$ – температуры кипения при отборе дистиллята в точках $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$;

Фракция $t_1 - t_2$ выкипает в количестве $x_1 - x_2$;

e – массовая доля отгона.

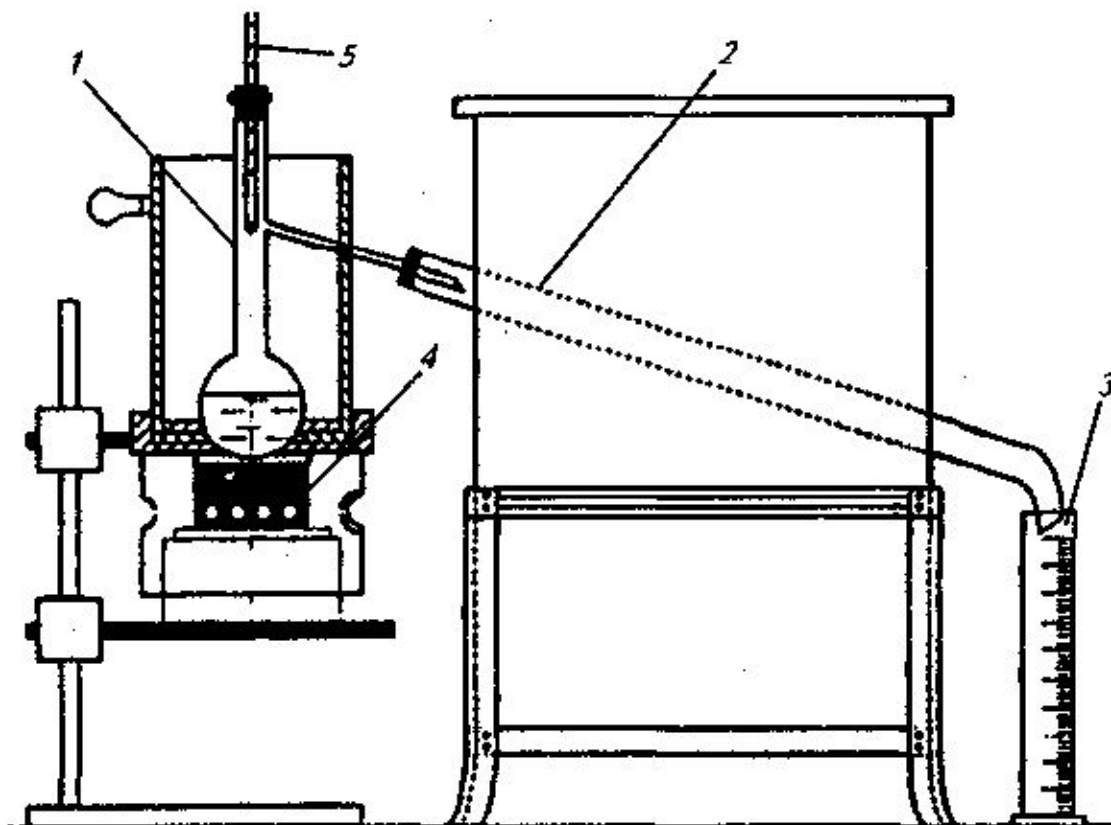
Перегонка нефти ведется на периодической ректификационной колонне. Сначала при атмосферном давлении из нефти отгоняют фракции до 300°C. Затем, под вакуумом производят перегонку оставшейся части нефти (фракцию до 480-500°C в пересчете на перегонку при атмосферном давлении). В процессе перегонки фиксируют количество отогнанного дистиллята и соответствующие ему температуры кипения исходной смеси. По полученным данным строят кривую ИТК.

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: бензиновую – фракция н.к. – 180 °С, керосиновую – 180 – 240°C, дизельную – 240 – 350 °С.

Для построения кривых однократного испарения (ОИ) используются приборы непрерывного действия без ректификации, работающие по принципу однократного испарения. Построение кривых ОИ сводится к определению выхода (в процентах) паровой и жидкой фаз, образующихся в условиях однократного испарения при данных температурах.

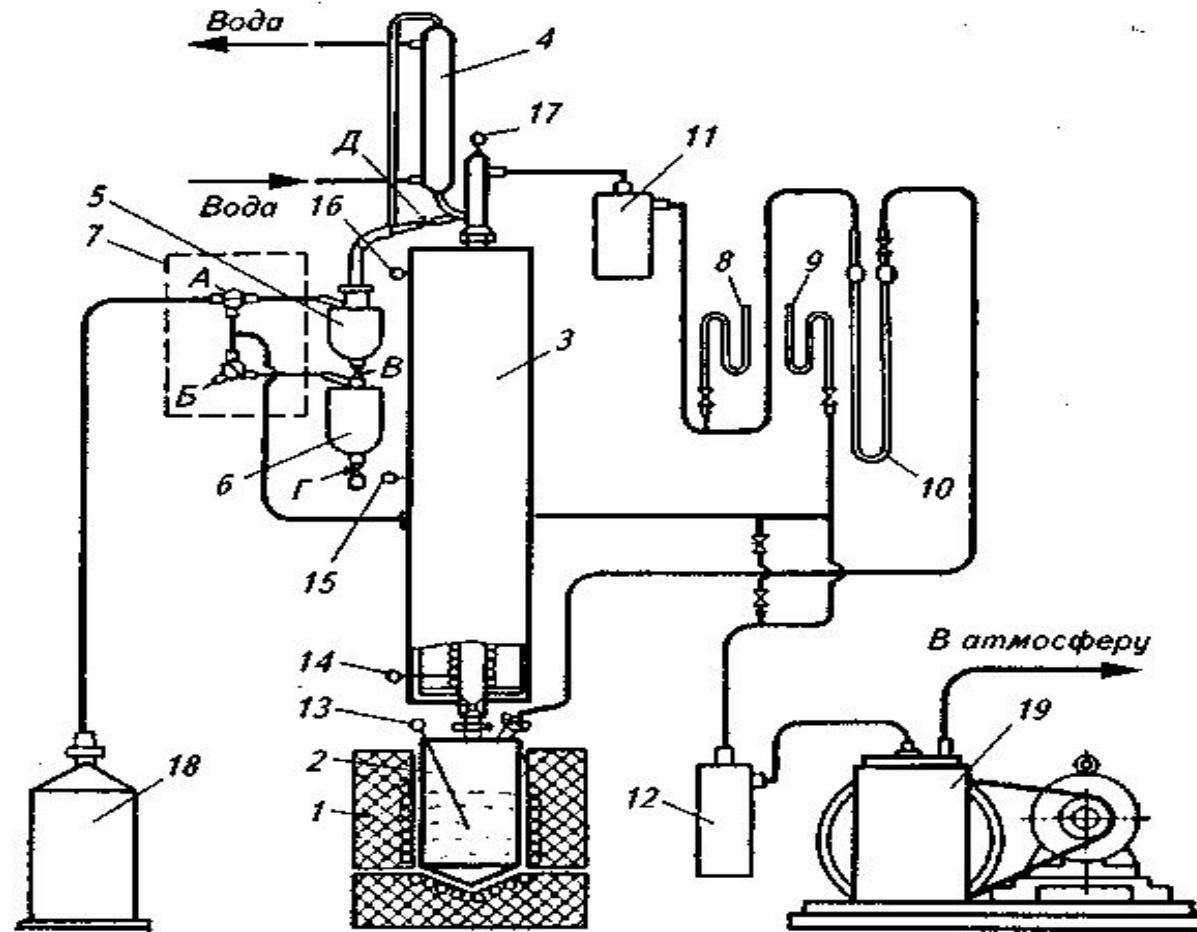
5. Методы определения фракционного состава нефти

Схема аппарата для определения фракционного состава нефтей и нефтепродуктов



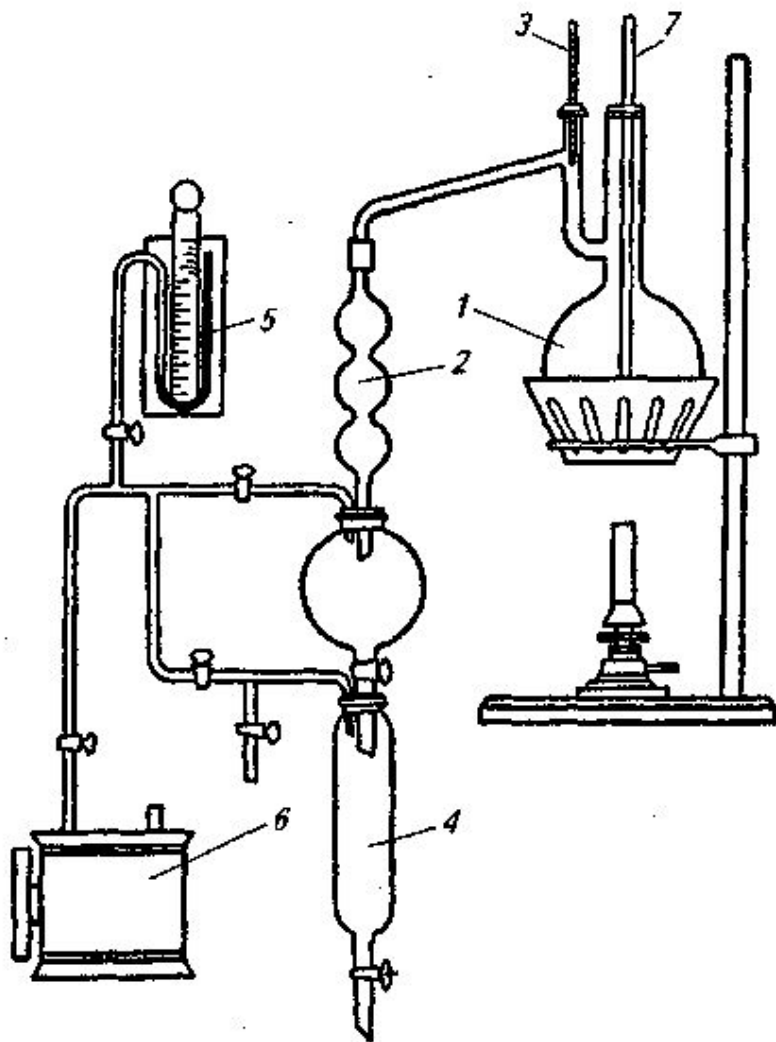
1 – круглодонная колба; 2 – холодильник; 3 – приемник (мерный цилиндр); 4 – электронагреватель; 5 – термометр.

Схема аппарата АРН-2



1 – электронагревательная печь; 2 – куб; 3 – ректификационная колонна;
4 – конденсатор – холодильник; 5,6 – приемники дистиллята; 7 – манифольд;
8,9 – вакууметры; 10 – дифманометр; 11, 12 – ловушки; 13-17 – термопары;
18 – буферная емкость; 19 – вакуум-насос; А, Б – трехходовые краны;
В, Г, Д – двухходовые краны.

Схема аппарата для перегонки нефтепродуктов под вакуумом (в колбе Кляйзена)



- 1 – колба Кляйзена;
- 2 – конденсатор – холодильник;
- 3 – термометр;
- 4 – приемник;
- 5 – вакууметр;
- 6 – вакуумный насос;
- 7 – капилляр.

6.а Плотность

Плотность принято выражать абсолютной и относительной величиной.

Абсолютной плотностью считается масса вещества, заключенная в единице объема. Абсолютная плотность имеет размерность кг/м^3 или г/см^3 .

В мире величина плотности измеряется в градусах API

$$API = \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}} - 131,5 \quad , \text{где } \rho_{15}^{15} \text{ относительная}$$

плотность, равная отношению плотности нефти при 60°F(15,5°C) к плотности воды при той же температуре

$$\rho_{15}^{15} = \rho_{4}^{20} + \frac{0,0035}{\rho_{4}^{20}}$$

Легкая нефть имеет плотность по °API ≈ 40

Тяжелая нефть имеет плотность по °API менее 30

В России принято использовать безразмерную величину относительной плотности нефти (нефтепродукта) при 20°C к плотности воды при 4°C.

Относительная плотность обозначается ρ_4^{20} .

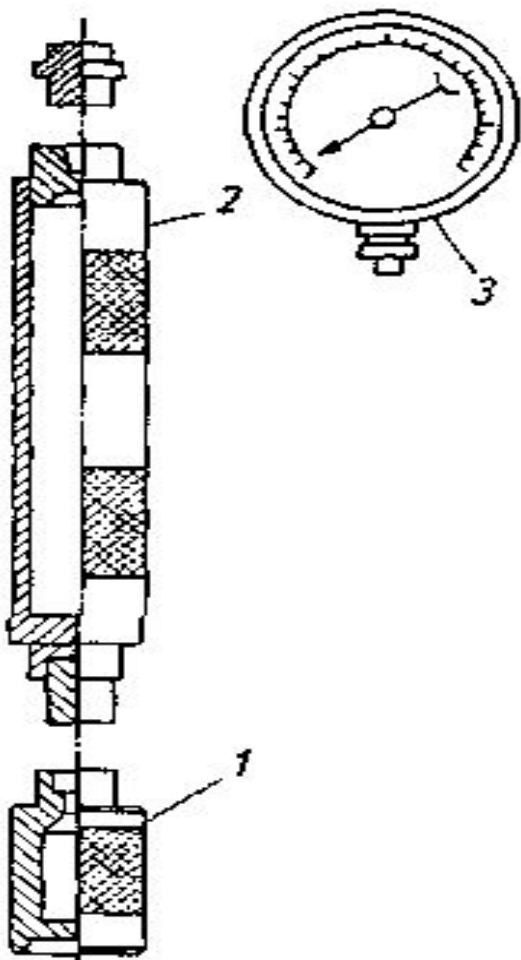
6.6 Давление насыщенных паров топлив – это давление паровой фазы топлива, находящейся в динамическом равновесии с жидкой фазой, измеренное при стандартной температуре

Давление насыщенных паров испытываемой жидкости определяют по формуле:

$$P_{\text{ж}}^{\circ} = P_{\text{м}} - P_{\text{атм}} \cdot \frac{t - t_0}{t_0 + 273},$$

Где $P_{\text{ж}}^{\circ}$ – давление насыщенных паров испытываемой жидкости при температуре t ; $P_{\text{м}}$ – показания манометра; $P_{\text{атм}}$ – атмосферное давление; t_0 – температура окружающего воздуха, $^{\circ}\text{C}$.

Аппарат для определения давления насыщенных паров нефтепродуктов (бомба Рейда)

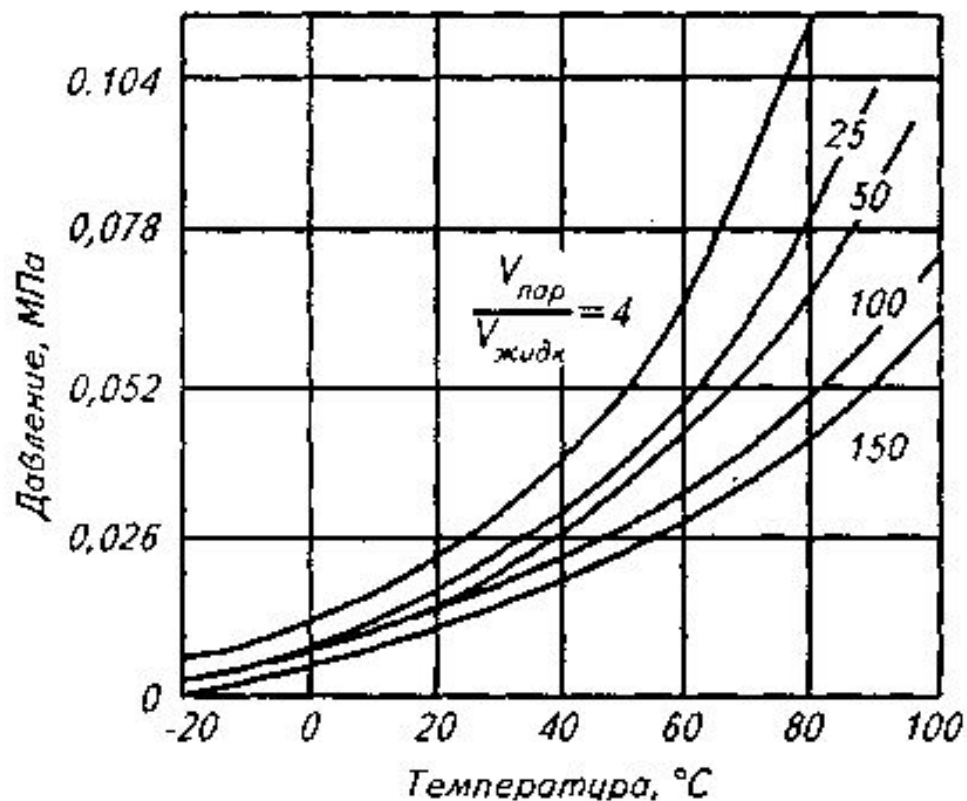


1 – топливная камера;

2 – воздушная камера;

3 – манометр.

Зависимость давления насыщенных паров бензина от температуры и соотношения между объемами паровой и жидкой фаз



6.в Вязкость

Различают динамическую, кинематическую, условную и эффективную (структурную) вязкость.

Динамической (абсолютной) вязкостью (η), или внутренним трением называют свойства реальных жидкостей оказывать сопротивление сдвигающим касательным усилиям.

В системе CGS размерность динамической вязкости – $\text{дин}\cdot\text{сек}/\text{м}^2$

Эта единица называется **пуазом** ($1 \text{ П} = 0,1 \text{ Па}\cdot\text{сек}$).

Кинематической вязкостью (n) называется величина, равная отношению динамической вязкости жидкости (η) к ее плотности (ρ) при той же температуре: $n = \eta / \rho$.

В системе CGS кинематическая вязкость выражается в $\text{см}^2/\text{сек}$. Эта единица называется **стоксом** ($1 \text{ Ст} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{сек}$; $1 \text{ сСт} = 1 \text{ мм}^2/\text{сек}$)

Под **условной вязкостью** понимается отношение времени истечения через калиброванное отверстие стандартного вискозиметра 200 мл нефтепродукта при определенной температуре (t) ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при температуре 20°C.

Условная вязкость при температуре t обозначается знаком **VU_t** и выражается числом условных градусов.

Для определения вязкости используют специальные стандартные приборы – вискозиметры.

Как правило, при повышении температуры вязкость снижается, а при увеличении давления повышается.

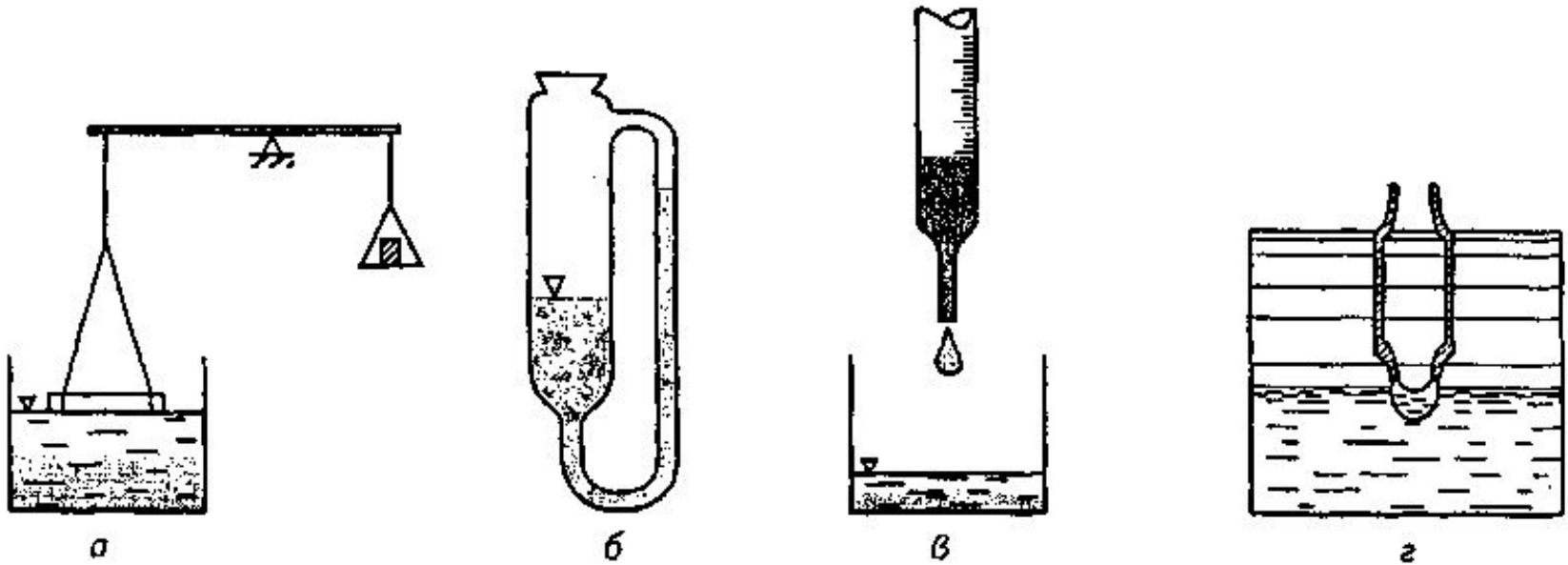
6.г Поверхностное натяжение

Поверхность частицы дисперсной фазы (например, ассоциат асфальтенов, глобула воды и т. п.) обладает некоторым избытком свободной поверхностной энергии F_S , пропорциональной площади поверхности раздела фаз S :

$$F_S = \sigma S,$$

Где σ – удельная свободная поверхностная энергия, приходящаяся на единицу поверхности раздела фаз.

Методы определения поверхностного натяжения



а – отрыв кольца; б – капиллярный; в – падение капли;
г – наибольшее давление пузырька.

6.д Оптические свойства

К оптическим свойствам нефти и нефтепродуктов относится цвет, коэффициент лучепреломления, удельная рефракция, оптическая плотность и активность.

Цвет нефти меняется от светло-желтого до темно-коричневого и черного. Легкие нефти плотностью $780,0 - 790,0 \text{ кг/м}^3$ имеют желтую окраску, нефти средней плотности ($790,0 - 820,0 \text{ кг/м}^3$) – янтарного цвета и тяжелые – темно-коричневые и черные.

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

6.е Электрические свойства

К важнейшим показателям, характеризующим электрические свойства нефтей и нефтепродуктов относятся электропроводность, электровозбудимость, диэлектрическая проницаемость, электрическая прочность и тангенс угла диэлектрических потерь.

Чистые нефтепродукты – плохие проводники электрического тока.

Электропроводность жидких нефтепродуктов зависит от содержания в них влаги, посторонних примесей, а также от температуры.

Электровозбудимость жидких нефтепродуктов связана с их способностью удерживать электрический заряд, возникающий при трении их о стенки резервуаров, трубопроводов и т. д. При некоторых условиях электрические заряды могут накапливаться в нефтепродукте (*статическое электричество*), образовывать искры и вызывать воспламенение нефтепродукта.

6.ж Температура вспышки, воспламенения и самовоспламенения

Температурой вспышки называется температура, при которой нефтепродукт, нагреваемый в стандартных условиях, выделяет такое количество паров, которое образует с окружающим воздухом горючую смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени.

Стандартизированы два метода определения температуры вспышки нефтепродуктов в открытом и закрытом тиглях.

Температура воспламенения и самовоспламенения.

При определении температуры вспышки смесь вспыхивает и сейчас же гаснет. Если же продолжать нагревание жидкости, можно вновь наблюдать вспышку паров, при этом вспыхнувший продукт будет спокойно гореть в течение некоторого времени. Соответствующая этому наинизшая температура называется *температурой воспламенения*. Температуру воспламенения определяют на том же приборе (в открытом тигле), что и температуру вспышки.

Если нефтепродукт нагреть до высокой температуры, а затем привести его в соприкосновение с воздухом, то он может самопроизвольно воспламениться. Температуру, при которой соприкосновение нефтепродукта с воздухом вызывает его воспламенение и устойчивое горение без поднесения источника огня, называется *температурой самовоспламенения*.

Температуру самовоспламенения определяют в открытой колбе нагреванием до появления пламени в колбе.

6.3 Низкотемпературные свойства

К низкотемпературным характеристикам нефтей и нефтепродуктов относят температуры помутнения, начала кристаллизации, застывания, плавления.

Температурой помутнения считается та максимальная температура, при которой в проходящем свете топливо меняет прозрачность (мутнеет) при сравнении с эталонным (параллельным) образцом.

Температурой помутнения чаще всего характеризуют низкотемпературные свойства дизельных топлив, для них она составляет от 0°C до минус 35°C .

За **температуру начала кристаллизации** принимают максимальную температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы ароматических углеводородов, прежде всего бензола, который затвердевает при $5,5^{\circ}\text{C}$

Температура, при которой нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность, называется ***температурой застывания.***

Вещества, которые при добавлении к минеральным маслам понижают их температуру застывания называются ***депрессорными присадками*** или ***депрессаторами.***

Температура плавления характеризует способность твердых кристаллических нефтепродуктов – парафинов, церезинов и восков переходить из твердого состояния в жидкое, т. е. температуру фазового перехода.

6.и Свойства нефтяных вяжущих материалов

К вяжущим материалам, получаемым из нефти, относятся **битумы, пеки, мастики.**

Для этих нефтепродуктов наибольшее значение имеют растяжимость (дуктильность), пенетрация (глубина проникновения иглы), температура размягчения, температура хрупкости и адгезия.

Растяжимость битума в стандартных условиях (при 25⁰С) характеризуется расстоянием, на которое его можно вытянуть в нить до разрыва. Чем больше растяжимость, тем эластичнее битум.

Пенетрация характеризует глубину проникновения тела стандартной формы в полужидкие и полутвердые продукты при определенном режиме, обуславливая способность этого тела проникнуть в продукт, а продукта – оказывать сопротивление этому проникновению.

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

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

Адгезия (прилипание) обуславливается образованием двойного электрического поля на поверхности раздела пленки битума и каменного материала. Адгезия битума зависит от полярности компонентов (асфальтенов и мальтенов) и определяется электропроводностью растворов этих веществ в неполярных растворителях.

6.к Теплофизические свойства

К тепловым свойствам относятся удельная теплоемкость, теплота парообразования, энтальпия, теплопроводность, теплота плавления и сублимации, теплота сгорания и др.

Теплоемкость – количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус.

Теплоемкость, соответствующая бесконечно малому изменению температуры (иначе теплоемкость при данной температуре), называется **истинной удельной теплоемкостью**:

$$c_p = dQ/dT.$$

Теплопроводность – это процесс распространения тепла в газообразных, жидких и твердых телах, проходящих без перемещения вещества этих тел, без конвекции и лучистого теплообмена.

Теплопроводность нефтепродуктов можно рассчитать по формуле Крэга:

$$\lambda_T = \frac{0,00117}{\rho_{15}^{15}} (1,1474 - 0,00054T).$$

Одним из фазовых переходов нефтепродуктов является плавление, т. е. переход из твердого состояния в жидкое. Количество тепла, затрачиваемого при этом переходе, называют **теплотой плавления**.

Теплота сгорания (теплотворная способность топлива) – количество тепла, выделяющееся при полном сгорании 1 кг жидкого (твердого) или 1 м³ газообразного топлива при нормальных условиях. При этом исходное топливо и продукты сгорания должны находиться при одинаковых давлении и температуре.

Различают высшую и низшую теплотворные способности нефтепродуктов (топлив).

Высшая теплотворная способность представляет собой количество тепла, выделяемого при полном сгорании топлива, охлаждении продуктов сгорания до температуры топлива и конденсации водяного пара, образовавшегося при окислении водорода, входящего в состав топлива.

Низшая (рабочая) теплотворная способность представляет собой количество тепла, выделяемого при полном сгорании топлива, охлаждении продуктов сгорания до температуры топлива без конденсации водяного пара, т. е. равна высшей теплотворной способности за вычетом теплоты испарения влаги топлива и воды, образовавшейся при сгорании водорода.

6.л Коллоидно-химические свойства нефтей. Нефтяные дисперсные системы.

Тяжелые нефти, нефтяные остатки, а также такие продукты как битумы, пеки, являются структурированными системами при комнатных температурах.

Более легкие нефтепродукты, а также исходные нефти при изменении условий (например, понижении температуры) переходят в коллоидно – дисперсное состояние, приобретают характерные свойства, присущие нефтяным дисперсным системам.

Смешение компонентов, различающихся химической природой, введение в нефтяную систему ПАВ или других добавок вызывает изменение прежней структуры, что приводит к усилению *(синергизм)* или, напротив, к ослаблению *(антагонизм)* эффекта воздействия на систему.

Основные свойства нефтяных дисперсных систем

К основным свойствам свободно-дисперсных молекулярных систем относится устойчивость к расслоению на фазы (кинематическая устойчивость), а связно-дисперсных – структурно – механическая прочность.

Кинематическая (или седиментационная) устойчивость – это способность системы противостоять оседанию или всплыванию частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести, т. е. способность системы не расслаиваться, а сохраняться однородной во времени.

Агрегативная устойчивость – это способность частиц дисперсной фазы при столкновении друг с другом или границей раздела фаз сохранять свой первоначальный размер. В этой связи следует различать два процесса: коалесценцию и флокуляцию.

Коалесценция – процесс слияния (укрупнения) частиц; ***флокуляция*** – слипание частиц с образованием сгустков (агрегатов) из двух и более частиц.