



**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 характеризую 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**



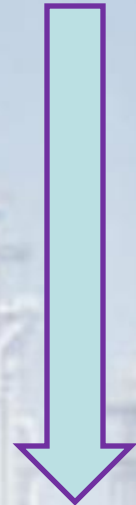
ТЕПЛОВЫЕ



**ВЯЗКОСТНО -
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ**



**НИЗКО-
ТЕМПЕРАТУРНЫЕ**



ОПТИЧЕСКИЕ

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}).

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

$^*\text{F}$ - 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 ($T_{ср.м.}$, °K), отражающий его химическую природу:

$$K = 1,216 \sqrt[3]{T_{ср.м.} / \rho_{15}^{15}}$$

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:

$$M = 3,9802 \tau_s \left(\alpha_0 + \frac{\alpha_1}{\tau_s} + \alpha_2 \tau_s + \alpha_3 \rho_4^{20} + \alpha_4 \rho_4^{20^2} \right)$$

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 $\text{мм}^2/\text{с}$ (сантискс).

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 v_{50} / v_{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 v_{50} и v_{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 $C_p - C_v = R = 8,315 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$.

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°C 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 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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:

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

уравнение Уэйра и Итона:

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

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°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 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), неуглеводородных 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

