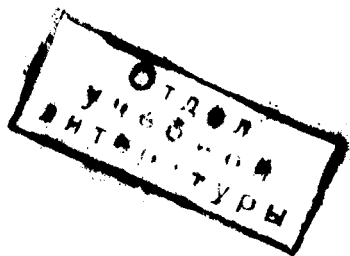




А. К. Мановян

Технология первичной переработки нефти и природного газа



ИЗДАНИЕ 2-Е, ИСПРАВЛЕННОЕ

*Рекомендовано Министерством
общего и профессионального образования
Российской Федерации
в качестве учебного пособия для студентов
высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
"Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов"*



МОСКВА
"ХИМИЯ"
2001

ББК 35.514
М 23
УДК 665.8



Федеральная программа
книгоиздания России

Рецензенты:

кафедра химической технологии топлив и углеродных материалов
Ставропольского химического университета
(зав. кафедрой докт. техн. наук, проф. А.Н.Переверзев);
чл.-корр. РАН., докт. хим. наук, проф. С.Н.Хаджиев

Мановян А.К.

М 23 Технология первичной переработки нефти и природного газа: Учебное пособие для вузов. 2-е изд. – М.: Химия, 2001. – 568 с.: ил.
ISBN 5-7245-1192-4

Рассмотрены физико-химические свойства нефти и ее фракций, методы разделения смесей и характеристика получаемых из них товарных продуктов.

Освещены вопросы подготовки нефти к переработке и технологии ее первичной перегонки, а также методы обогащения дистиллятов. Изложены пути дальнейшего совершенствования процессов переработки, экологические вопросы, дана характеристика основных типов аппаратуры.

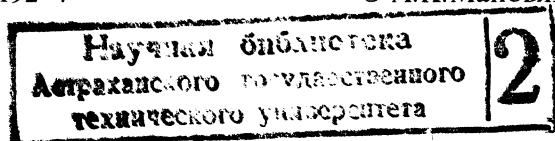
Для студентов вузов, инженерно-технических и научных работников, занятых проблемами первичной переработки нефти и газа.

М 2804020200 – 031
050(01) – 01 Без объявл.

ББК 35.514

ISBN 5-7245-1192-4

© А.К.Мановян, 2001



СОДЕРЖАНИЕ

Введение	9
Глава 1	
ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПОИСКЕ, ДОБЫЧЕ, ПРОМЫСЛОВОЙ ПОДГОТОВКЕ И ТРАНСПОРТЕ НЕФТИ И ГАЗА	21
1.1. Происхождение нефти; ее скопления в недрах Земли	21
1.2. Поиск и разведка нефтяных и газовых месторождений	25
1.3. Методы разработки нефтяных и газовых месторождений	31
1.4. Промысловая подготовка нефти и газа	36
1.5. Транспорт и хранение нефти и газа	38
Глава 2	
МЕТОДЫ ВЫРАЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА НЕФТИ И ГАЗА	44
2.1. Компонентный состав	44
2.2. Фракционный состав	49
2.2.1. Методы простой дистилляции	50
2.2.2. Дистилляция с дефлегмацией	55
2.2.3. Ректификация	56
2.2.4. Имитированная дистилляция	61
2.2.5. Расчетные методы определения фракционного состава	63
2.3. Элементный химический состав	69
2.4. Групповой химический состав	72
2.4.1. Алканы (парафиновые углеводороды)	73
2.4.2. Цикланы (нафтеновые углеводороды)	81
2.4.3. Арены (ароматические углеводороды)	84
2.4.4. Алкены (олефиновые углеводороды)	89
2.4.5. Гетероатомные соединения (ГАС)	89
2.4.6. Смолы и асфальтены	97
Глава 3	
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ	100
3.1. Средняя температура кипения	100
3.2. Плотность	103
3.3. Молярная масса	107
3.4. Давление насыщенных паров	110
3.4.1. Методы определения ДНП	110

3.4.2. Критические параметры. Сжимаемость и фугитивность.....	118
3.4.3. Фазовое равновесие нефтяных систем.....	121
3.5. Вязкость.....	122
3.6. Поверхностное натяжение.....	132
3.7. Оптические свойства.....	134
3.8. Характерные температуры.....	138
3.8.1. Температура вспышки.....	138
3.8.2. Температура воспламенения.....	140
3.8.3. Температура самовоспламенения.....	141
3.8.4. Температура помутнения.....	141
3.8.5. Предельная температура фильтруемости.....	142
3.8.6. Температура начала кристаллизации.....	142
3.8.7. Температура застывания.....	143
3.8.8. Температура плавления.....	144
3.8.9. Температура размягчения.....	144
3.8.10. Температура каплепадения.....	145
3.8.11. Температура хрупкости.....	145
3.8.12. Температура полного растворения в анилине ("анилиновая точка").....	146
3.8.13. Температура точки росы ("точка росы").....	147
3.9. Электрические свойства нефтепродуктов.....	147
3.10. Тепловые свойства.....	150
3.10.1. Удельная теплоемкость.....	150
3.10.2. Теплота парообразования.....	154
3.10.3. Энтальпия.....	156
3.10.4. Теплопроводность.....	159
3.10.5. Теплота плавления.....	161
3.10.6. Теплоты взаимодействий.....	161
3.10.7. Теплота сгорания.....	162
3.11. Коллоидно-дисперсные свойства.....	165
3.12. Пластичные свойства.....	170
3.12.1. Глубина проникновения иглы.....	170
3.12.2. Растяжимость (дуктильность).....	171
3.12.3. Сцепление битума с мрамором и песком.....	172
3.13. Моторные свойства.....	173
3.13.1. Общие сведения о двигателях внутреннего сгорания.....	173
3.13.2. Детонационная стойкость.....	177
3.13.3. Воспламеняемость.....	183
3.14. Технологические и эксплуатационные свойства.....	186
3.14.1. Растворимость и растворяющая способность.....	186
3.14.2. Фильтруемость.....	188
3.14.3. Высота некоптящего пламени.....	189
3.14.4. Коксуемость.....	189
3.14.5. Термическая стабильность.....	190
3.14.6. Коррозионная активность.....	191
3.14.7. Кислотность.....	191

Глава 4

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТИ НА ФРАКЦИИ И ИХ МЕСТО В ТЕХНОЛОГИИ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ.....

4.1. Методы разделения с изменением агрегатного состояния.....	193
4.1.1. Перегонка и ректификация.....	193
4.1.2. Абсорбция.....	194

4.1.3. Кристаллизация.....	196
4.1.4. Комплексообразование.....	199
4.2. Физические методы разделения без изменения агрегатного состояния.....	201
4.2.1. Экстракция.....	201
4.2.2. Мембранное разделение.....	205
4.2.3. Термодиффузия.....	207
4.2.4. Адсорбция.....	209
4.2.5. Хроматография.....	212
4.3. Химико-физические методы разделения без изменения агрегатного состояния.....	215
4.3.1. Хемосорбция.....	215
4.3.2. Ионный обмен.....	217
4.4. Методы разделения дисперсных систем нефти.....	217
4.4.1. Отделение газовой фазы от жидкой.....	217
4.4.2. Отделение твердых частиц от газа и жидкости.....	218
4.4.3. Отделение капель жидкости от газа и жидкости.....	224

Глава 5

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТЕЙ И ХАРАКТЕРИСТИКА ТОВАРНЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ.....

5.1. Системы классификации природных энергоносителей.....	226
5.2. Нефтяные топлива.....	234
5.2.1. Углеводородные газовые топлива.....	236
5.2.2. Бензины.....	237
5.2.3. Реактивные топлива (авиационные керосины).....	240
5.2.4. Дизельные топлива.....	242
5.2.5. Газотурбинные топлива.....	244
5.2.6. Печные бытовые топлива.....	245
5.2.7. Котельные топлива.....	245
5.3. Нефтяные масла.....	247
5.3.1. Моторные масла.....	250
5.3.2. Индустриальные масла.....	251
5.3.3. Трансмиссионные масла.....	252
5.3.4. Турбинные масла.....	253
5.3.5. Компрессорные масла.....	253
5.3.6. Цилиндровые масла.....	255
5.3.7. Осевые масла.....	255
5.3.8. Масла для прокатных станов.....	255
5.3.9. Приборные масла.....	255
5.3.10. Гидравлические масла.....	256
5.3.11. Вакуумные масла.....	257
5.3.12. Электроизоляционные масла.....	257
5.3.13. Технологические масла.....	258
5.3.14. Медицинские (белые) масла.....	259
5.3.15. Защитные масла.....	259
5.4. Твердые нефтепродукты.....	259
5.4.1. Парафины.....	259
5.4.2. Церезины и воски.....	260
5.4.3. Вазелины.....	261
5.4.4. Пластичные смазки.....	262
5.4.5. Битумы.....	263
5.4.6. Нефтяные коксы.....	265

5.5. Другие нефтепродукты специального назначения.....	267
5.5.1. Нефтяные растворители.....	267
5.5.2. Осветительный керосин.....	269
5.5.3. Жидкий парафин.....	270
5.5.4. Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ).....	270
5.5.5. Технический углерод.....	271

Глава 6

ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ	272
6.1. Характеристика первичных углеводородных газов и конечных продуктов их переработки.....	273
6.2. Общие схемы подготовки и переработки углеводородных газов.....	279
6.3. Подготовка газа к переработке.....	283
6.4. Очистка газа от вредных примесей.....	287
6.4.1. Характеристики вредных примесей.....	287
6.4.2. Методы очистки газа и характеристика поглотителей.....	290
6.4.3. Хемосорбционные процессы очистки.....	294
6.4.3.1. Процессы очистки аминами.....	294
6.4.3.2. Процессы очистки растворами солей щелочных металлов.....	296
6.4.4. Адсорбционные процессы очистки (физическая адсорбция).....	297
6.4.5. Очистка газов от меркаптанов.....	304
6.4.5.1. Адсорбционная очистка.....	305
6.4.5.2. Адсорбционная очистка.....	306
6.4.5.3. Каталитические методы очистки.....	306
6.4.6. Утилизация сероводорода.....	307
6.5. Глубокая осушка природного газа.....	312
6.5.1. Общие положения.....	312
6.5.2. Осушка охлаждением.....	314
6.5.3. Адсорбционная осушка.....	314
6.5.4. Адсорбционная осушка.....	316
6.6. Извлечение тяжелых углеводородов из газа.....	318
6.6.1. Низкотемпературная сепарация.....	318
6.6.2. Низкотемпературная конденсация.....	321
6.6.3. Маслоадсорбционное извлечение.....	322
6.7. Извлечение гелия из очищенного газа.....	325
6.8. Стабилизация и переработка газовых конденсатов.....	329

Глава 7

ПОДГОТОВКА НЕФТИ К ПЕРЕРАБОТКЕ	333
7.1. Водонефтяные дисперсные системы и их свойства.....	335
7.2. Методы разрушения водонефтяных эмульсий.....	340
7.3. Технология обезвоживания и обессоливания нефти.....	348
7.4. Особенности подготовки высоковязких нефтей.....	351
7.5. Стабилизация нефти.....	354

Глава 8

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ	357
8.1. Принципы простой перегонки нефти.....	357
8.2. Перегонка нефти с ректификацией (дистилляция).....	362
8.3. Установки первичной перегонки нефти.....	369

8.3.1. Материальный баланс перегонки нефти и использование дистиллятов.....	374
8.3.2. Чистота ректификации при дистилляции нефти.....	381
8.4. Технологический расчет режима первичной перегонки нефти.....	384
8.4.1. Расчет ректификационных колонн.....	389
8.4.2. Расчет трубчатых печей.....	410
8.4.3. Расчет теплообменных аппаратов.....	414
8.5. Контроль и автоматизация работы АВТ.....	417

Глава 9

ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА, ОЧИСТКА И ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ДИСТИЛЛЯТОВ АВТ	425
9.1. Вторичная перегонка дистиллятов.....	427
9.1.1. Вторичная перегонка бензина.....	427
9.1.2. Вторичная перегонка дизельного топлива.....	430
9.2. Очистка дистиллятов.....	434
9.2.1. Щелочная и кислотная очистки.....	434
9.2.2. Демеркаптанация.....	435
9.2.3. Осушка.....	437
9.2.4. Гидроочистка.....	439
9.3. Облагораживание химического состава и крекинг.....	441
9.3.1. Депарафинизация.....	442
9.3.2. Ароматизация.....	444
9.3.3. Гидродеароматизация.....	446
9.3.4. Крекинг.....	447

Глава 10

ПУТИ ДАЛЬНЕЙШЕГО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ И ЕЕ КОМБИНИРОВАНИЕ СО ВТОРИЧНЫМИ ПРОЦЕССАМИ	453
10.1. Совершенствование технологии перегонки нефти на АВТ.....	453
10.2. Комбинирование АВТ со вторичными процессами.....	462
10.3. Схемы НПЗ глубокой переработки нефти.....	469
10.4. Комбинированная переработка высоковязких (сверхтяжелых) нефтей и природных нефтебитумов.....	474

Глава 11

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРВИЧНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ	479
11.1. Вредные для окружающей среды отходы АВТ установок.....	479
11.1.1. Водоснабжение и водные стоки.....	480
11.1.2. Углеводородные газы.....	483
11.1.3. Дымовые газы.....	484
11.1.4. Прочие отходы.....	484
11.2. Пути утилизации и обезвреживания вредных отходов.....	485
11.2.1. Водные стоки АВТ.....	489
11.2.2. Газовые потоки.....	493

ОСНОВНЫЕ АППАРАТЫ И ОБОРУДОВАНИЕ АВТ УСТАНОВОК	493
12.1. Ректификационные колонны	494
12.1.1. Контактные устройства	494
12.1.2. Характерные технологические узлы колонн	516
12.1.3. Постаменты ректификационных колонн	523
12.1.4. Эксплуатация колонных аппаратов	524
12.2. Трубчатые печи	526
12.2.1. Основные типы печей АВТ установок и их характеристики	527
12.2.2. Устройство трубчатых печей	530
12.2.3. Эксплуатация печей	538
12.3. Теплообменные аппараты	542
12.3.1. Аппараты погружного типа	544
12.3.2. Кожухотрубчатые аппараты	544
12.3.3. Аппараты "труба в трубе"	548
12.3.4. Аппараты воздушного охлаждения	549
12.3.5. Некоторые вопросы эксплуатации теплообменных аппаратов	552
12.4. Технологические емкости	553
12.5. Машинное оборудование	558
12.5.1. Насосы	559
12.5.2. Компрессоры и вентиляторы	561
Библиографический список	562

ВВЕДЕНИЕ

Человек и энергия – эти понятия неразделимы на протяжении всей истории существования человечества. Вначале неосознанное, а со временем, когда человек научился добывать огонь, осознанное использование различных видов энергии являлось необходимым условием существования, значение которого продолжает расти до наших дней.

Все первичные виды энергии, которыми пользуется человек на протяжении своей истории, – это запасенные природой (Землей и окружающей ее средой) потенциальные их запасы, часть которых является невозполняемыми, а другая часть – восполняемыми.

К невозполняемым источникам энергии относятся: наземный органический мир растений (древесина, солома и др.);

торф и горючие сланцы;

каменные угли;

битумы природные (нефтебитуминозные породы);

нефти различной вязкости;

природный углеводородный газ.

Восполняемые источники энергии:

биологическая энергия (мускульная, тепловая);

энергия движущейся воды (реки, волны, приливы);

энергия движущегося воздуха;

энергия солнечного излучения;

атомная энергия (в том числе термоядерный синтез).

Роль и значение каждого из этих источников энергии менялись в зависимости от того, какой из них был доступнее или выгоднее для человека. Так, мускульная энергия и энергия солнечного излучения всегда были и остаются в числе источников энергии, которыми пользуется человек.

Затем, с умением добывать огонь, в их число вошла потенциальная тепловая энергия органического мира растений. С появлением механизированных орудий труда и быта началось интенсивное использование таких источников, как энергия воды и

смесью, в которой затем (выпариванием) определяют количество десорбированных смол.

На таком же принципе основан метод определения смол в нефтяных маслах (ГОСТ 15886-70). Легкие смолы как продукт окисления углеводородов могут образовываться и в легких бензинокеросиновых фракциях в процессе их получения из нефти и последующего хранения. Для контроля их количеств в таких моторных топливах существуют методы определения путем выпаривания топлив до смолистого остатка (ГОСТ 8489-85 "Топливо моторное. Метод определения фактических смол по Бударову" и ГОСТ 1567-83 "Топливо моторное. Метод определения фактических смол").

Глава 3

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И ЕЕ ФРАКЦИЙ

К физико-химическим свойствам нефти, ее фракций и конечных нефтепродуктов относится комплекс показателей, характеризующих их физические свойства и их связь с химическим составом, а также химмотологические свойства, т. е. свойства, определяющие поведение нефтепродукта при использовании его потребителем.

3.1. СРЕДНЯЯ ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ

Температура кипения – важная физическая величина, характеризующая большинство веществ. Однако к нефти и ее фракциям она в строгом понятии применена быть не может, поскольку нефть и ее фракции – смесь очень большого количества углеводородов и других химических соединений, разделить которую на эти индивидуальные вещества невозможно.

Как уже отмечалось (см. разд. 2.2), дискретный ряд температур выкипания индивидуальных веществ, из которых состоит нефть, заменяется при определении фракционного состава нефти монотонной кривой зависимости "истинных" (усредненных) температур кипения, от выхода фракций нефти при ее кипении (состав нефти по ИТК). Эта монотонная кривая ИТК строится по конечному числу экспериментальных точек, при этом каждая

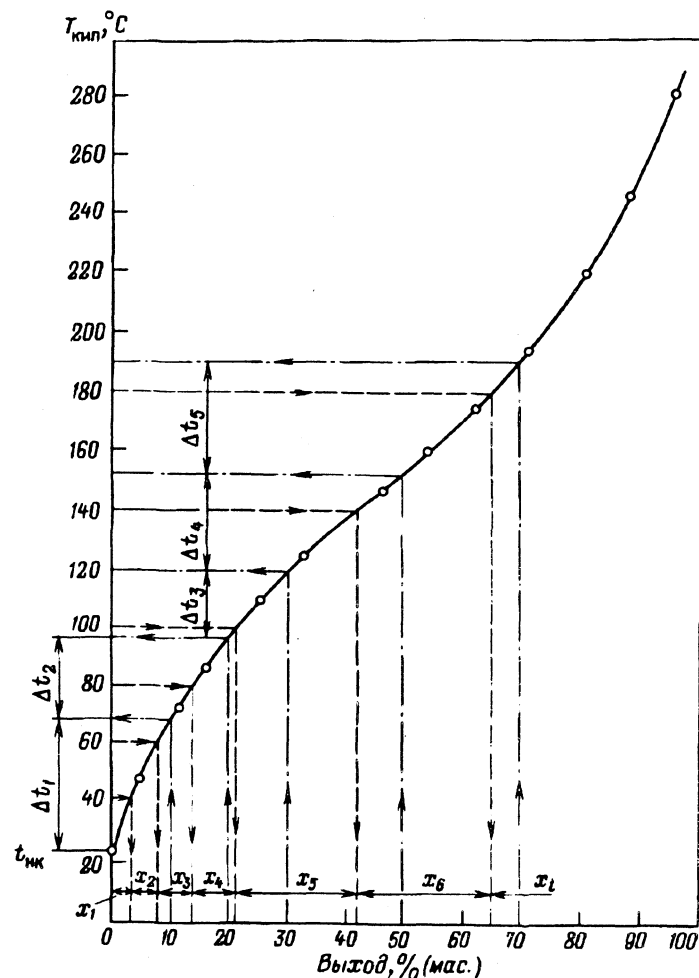


Рис. 3.1. Представление кривой ИТК условными компонентами (о – экспериментальные точки; пунктир – деление на узкие фракции по шкале температур кипения; штрих-пунктир – то же по шкале выхода фракций)

из точек выражает некую усредненную температуру кипения большой группы углеводородов, фиксируемую в момент отбора фракции.

Для технологических расчетов фракционный состав нефти должен быть представлен дискретным рядом компонентов с фиксированными (имитированными) температурами кипения, чтобы можно было по этим температурам определять их другие физические свойства. Для этого пользуются понятием средней температуры кипения.

Обычно величиной средней температуры кипения характеризуют не в целом нефть или полученный из нее нефтепродукт, интервал кипения которых составляет сотни градусов, а узкие их фракции (условные компоненты), на которые делят весь интервал кипения по кривой ИТК.

Это деление, как уже отмечалось (см. разд. 2.2.3), может осуществляться тремя способами (рис. 3.1):

по шкале температур, когда задают интервал выкипания каждой узкой фракции (обычно 10 – 20 °С) и по оси абсцисс определяют их выход – X_1 , X_2 , X_3 и т. д. Такой способ удобен, когда кривая ИТК охватывает интервал температур выкипания более 100 – 150 °С;

по шкале выхода фракции, когда задают выход каждой узкой фракции [обычно 5 – 10% (мас.), % (об.) или % (мольн.), в зависимости от того, как выражается выход фракций] и по оси ординат определяют интервалы их выкипания: Δt_1 , Δt_2 ... и т. д. Такой способ удобен, когда кривая ИТК охватывает интервал температур выкипания менее 100 – 150 °С;

по точкам фактического отбора фракций при экспериментальном определении состава по ИТК, когда известны и температурный интервал отбора фракций, и их выход.

Каждую такую узкую фракцию рассматривают в дальнейшем как условный компонент нефтяной смеси, состав которой в этом случае выражается как дискретная смесь этих компонентов со своими физическими свойствами. Первым из этих свойств является средняя температура кипения.

Для узких фракций с интервалом кипения менее 20 °С без большой погрешности средняя температура кипения может быть вычислена как среднеарифметическая из начальной и конечной температур кипения данной узкой фракции.

В общем же случае, если кривая ИТК в пределах выкипания одного условного компонента имеет большую кривизну, эту температуру определяют как среднеаддитивную:

$$t_{cp} = (t_1 \Delta n_1 + t_2 \Delta n_2 + \dots + t_n \Delta n_n) / (\Delta n_1 + \Delta n_2 + \dots + \Delta n_n), \quad (3.1)$$

где t_1 , t_2 , ..., t_n – промежуточные температуры в интервале выкипания узкой фракции, °С; Δn_1 , Δn_2 , ..., Δn_n – выход, соответствующий этим промежуточным температурам в пределах узкой фракции.

Выход фракций Δn_1 , Δn_2 и т. д. может быть выражен в массовых, мольных или объемных долях (процентах), и соответственно величины средней температуры кипения будут среднемассовая (t_{cp}), среднемольная (t'_{cp}) и среднеевобъемная (t''_{cp}).

3.2. ПЛОТНОСТЬ

Для нефтей и их узких фракций плотность принято выражать абсолютной и относительной величиной.

Абсолютная плотность – масса единицы объема, измеряется в кг/м³ или г/см³ при нормальной температуре (20 °С).

Относительная плотность – величина безразмерная, представляет собой отношение плотностей нефтепродукта и воды при определенных температурах:

$$\rho_{t_b}^{t_n} = \frac{\rho_n^{t_n}}{\rho_b^{t_b}}, \quad (3.2)$$

где $\rho_{t_b}^{t_n}$ – относительная плотность; $\rho_n^{t_n}$ – плотность нефтепродукта при температуре t_n , кг/м³ (г/см³); $\rho_b^{t_b}$ – плотность воды при температуре t_b , кг/м³ (г/см³).

В России приняты $t_n = 20$ °С и $t_b = 4$ °С, поэтому относительная плотность обозначается ρ_4^{20} . Численно абсолютная (в г/см³) и относительная плотность в этом случае совпадают, так как плотность воды при 4 °С равна единице. В США t_n и t_b приняты равными 60 °F (15,6 °С), и поэтому относительная плотность обозначается ρ_{15}^{15} . Плотности связаны между собой соотношением

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + \frac{0,0035}{\rho_4^{20}}. \quad (3.3)$$

В США и в научной литературе других стран мерой плотности нефтепродуктов принята и широко используется величина, измеряемая в градусах API, связанная с ρ_{15}^{15} соотношением

$$^\circ \text{API} = \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}} - 131,5, \quad (3.4)$$

или в табличной форме:

ρ_{15}^{15}	1,075	1,00	0,95	0,90	0,85	0,80	0,75	0,70	0,65
$^\circ \text{API}$	0	9,5	16,5	24,5	34	44,5	56,5	69,5	84,5

Для углеводородных и других газов относительную плотность принимают при 20 °С по отношению к плотности воздуха при той же температуре, т. е.

$$\rho_{20(g)}^{20} = \rho_{(г)}^{20} / \rho_{(возд)}^{20}. \quad (3.5)$$

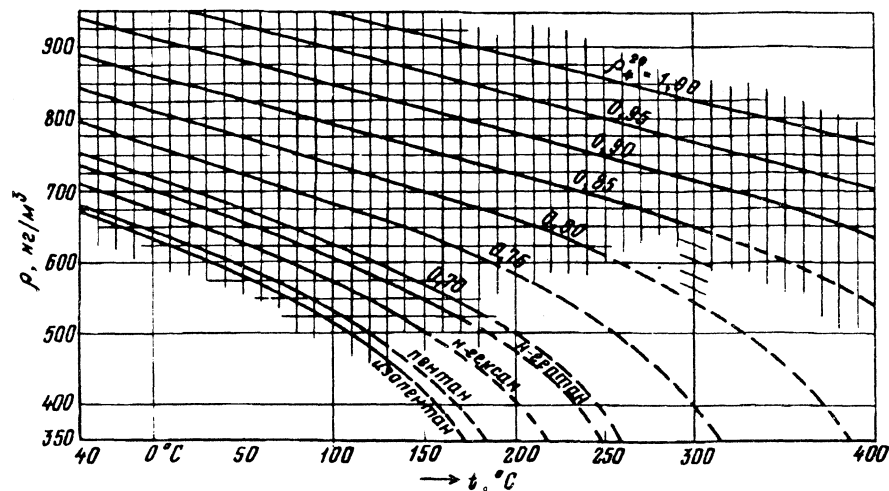


Рис. 3.2. Зависимость плотности нефтепродуктов ρ от температуры t (цифры на кривых – относительная плотность ρ_4^{20})

Зависимость плотности (в г/см^3) нефти и ее узких фракций от температуры выражается известным линейным уравнением:

$$\rho^t = \rho^{20} - \alpha(t - 20), \quad (3.6)$$

где ρ^t и ρ^{20} – соответственно плотности при искомой температуре t и 20°C , г/см^3 ; α – температурный коэффициент (находят из таблиц по ГОСТ 3900 – 47); α – линейно зависит от ρ^{20} , и поэтому его проще вычислить по уравнению

$$\alpha = 0,000903 - 0,00132(\rho^{20} - 0,7). \quad (3.7)$$

Уравнения (3.6) и (3.7) справедливы для интервала температур $0 - 150^\circ\text{C}$ и $\rho^{20} = 0,7 - 1,0 \text{ г/см}^3$ (погрешность составляет $5 - 8\%$).

В более широком интервале температур (до 300°C) и с меньшей погрешностью (до 3%) зависимость плотности (в кг/м^3) от температуры можно вычислить по уравнению, полученному автором [44]:

$$\rho^t = 1000\rho_4^{20} - \frac{0,58}{\rho_4^{20}}(t - 20) - \frac{[t - 1200(\rho_4^{20} - 0,68)]}{1000}(t - 20). \quad (3.8)$$

Удобная для пользования графическая зависимость плотности от температуры приведена на рис. 3.2.

Экспериментально плотность определяют следующими стандартными методами (по ГОСТ 3900–85).

Метод определения плотности ареометром (гидростатический) заключается в погружении отградуи-

рованного на нефтепродукты ареометра в стеклянный цилиндр, заполненный испытуемым нефтепродуктом, и отсчете плотности по нижнему мениску погружения ареометра при данной температуре. Пересчет отсчитанного значения плотности к плотности при 20°C производится по специальным таблицам.

Точность метода: сходимость для прозрачных нефтепродуктов не более $0,0005 \text{ г/см}^3$ (для непрозрачных – $0,0006 \text{ г/см}^3$), а воспроизводимость соответственно не более $0,0012 \text{ г/см}^3$ и $0,0015 \text{ г/см}^3$.

Метод определения плотности пикнометром состоит в том, что заранее отградуированный по объему сосуд (пикнометр) заполняют по этому объему нефтепродуктом и, термостатировав при температуре 20°C , взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более $0,0002 \text{ г}$.

В зависимости от вязкости испытуемых нефтепродуктов (до $75 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 50°C и более $75 \text{ мм}^2/\text{с}$) используют стеклянные пикнометры разных форм и размеров, предусмотренные указанным ГОСТ. Точность этого метода для нефтепродуктов с вязкостью до $75 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 50°C : сходимость и воспроизводимость не выше $0,0006 \text{ г/см}^3$; для более вязких – сходимость не выше $0,0012 \text{ г/см}^3$, а воспроизводимость не выше $0,0024 \text{ г/см}^3$.

Пикнометрический стандартный метод используют для определения плотности углеводородных (и других) газов (ГОСТ 17310–81).

Сущность метода состоит в том, что стеклянный пикнометр, точный объем которого известен (определяется по массе дистиллированной воды – водное число) заполняют поочередно сухим воздухом и сухим газом и взвешивают. По разности масс пикнометра с газом и воздухом вычисляют (с вводом поправок по ГОСТ) плотность сухого газа. Взвешивания ведут с точностью не более $0,0002 \text{ г}$.

Правильным считается плотность газа, взятая как среднеарифметическое из двух определений, если они не отличаются друг от друга более чем на $0,005 \text{ кг/м}^3$.

Ареометрический метод для жидких нефтепродуктов прост, достаточно точен и удобен в случаях, когда количество образца испытуемой нефти или нефтепродукта достаточно велико (не менее 200 мл). В то же время часто количество образца может быть настолько мало ($5 - 10 \text{ мл}$), например при отборе узких фракций нефти при ее перегонке по ИТК, что ареометрический метод не может быть использован. В этих случаях применяют пикнометрический метод, однако большая трудоемкость ограничивает его применение, и поэтому появилось множество различных эмпирических формул для расчета плотности. Применительно к узким, $10 - 20$ -градусным фракциям нефти приведем две из них, наиболее точные и удобные для использования.

Формула ГрозНИИ [44]:

$$(\rho_4^{20})_{\text{yf}} = \rho_0 \left(\frac{t_{\text{cp}}}{100} \right)^n, \quad (3.9)$$

где

$$\rho_0 = 0,65 + 0,09(\rho_4^{20})_{\text{н}}; \quad (3.10)$$

$$n = 0,13 - 0,0011t_{\text{зн}}. \quad (3.11)$$

Формула БашНИИ НП [46]:

$$(\rho_4^{20})_{\text{yf}} = \sqrt{2,841(n_D^{20})_{\text{yf}} - 3,468}, \quad (3.12)$$

где $(\rho_4^{20})_{\text{yf}}$ и $(\rho_4^{20})_{\text{н}}$ – относительные плотности узкой фракции и нефти, из которой они выделены; t_{cp} – средняя температура кипения узкой фракции, °С; $t_{\text{зн}}$ – температура застывания нефти, °С; $(n_D^{20})_{\text{yf}}$ – коэффициент лучепреломления узкой фракции; ρ_0 и n – коэффициенты.

Удобство формулы (3.9) в том, что опорными параметрами в ней являются легко доступная величина t_{cp} и всегда известные для нефти величины $(\rho_4^{20})_{\text{н}}$ и $t_{\text{зн}}$, что делает ее незаменимой в технологических расчетах на ЭВМ. В формуле (3.12) опорным параметром является величина $(n_D^{20})_{\text{yf}}$, которую для каждой узкой фракции надо найти экспериментально, однако это неудобно в тех случаях, когда такие определения невозможны. Точность первой формулы (по расхождению экспериментальных и расчетных данных) составляет 6,0%, второй – 2,5%.

Плотность нефти и ее фракций является косвенной характеристикой их химического состава, так как плотности основных трех групп углеводородов – парафиновых, нафтеновых и ароматических (и соответственно гетероатомных соединений на их основе) – существенно различаются, а плотность смеси подчиняется правилу аддитивности по массам, т. е.

$$(\rho_4^{20})_{\text{см}} = (\rho_4^{20})_{\text{пр}} + (\rho_4^{20})_{\text{нф}} x_{\text{нф}} + (\rho_4^{20})_{\text{ар}} x_{\text{ар}}, \quad (3.13)$$

где $(\rho_4^{20})_{\text{см}}$, $(\rho_4^{20})_{\text{пр}}$, $(\rho_4^{20})_{\text{нф}}$ и $(\rho_4^{20})_{\text{ар}}$ – относительные плотности соответственно смеси, парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов; $x_{\text{нф}}$ и $x_{\text{ар}}$ – массовые доли от единицы соответствующих групп углеводородов.

С учетом связи плотности с химическим составом в нефтепереработке введена величина, называемая *фактором парафинис-*

тости нефтепродукта, вычисляемая по формуле

$$K = 1,216 \sqrt[3]{T'_{\text{cp}} / \rho_{15}^{15}}, \quad (3.14)$$

где $T'_{\text{cp}} = t'_{\text{cp}} + 273$ – среднемольная температура кипения нефтепродукта или узкой фракции нефти, К.

Чем выше содержание парафиновых углеводородов (и меньше – ароматических), тем больше значение фактора парафинистости. Обычно для парафинистых нефтепродуктов $K = 12 \div 13$, а для нафтеноароматических – $10 \div 11$.

Как сама величина плотности (абсолютной или относительной), так и фактор парафинистости являются опорными параметрами для расчетного определения многих показателей физико-химических свойств нефтяных фракций, которые будут рассмотрены ниже.

Плотность паров нефтепродуктов определяют для нормальных условий как обратную величину удельного объема паров одного моля вещества ($M_{\text{cp}}/22,4$), а для условий, отличных от нормальных, – по формуле

$$\gamma_{\text{п}} = 11,8 M_{\text{cp}} P / T, \quad (3.15)$$

где M_{cp} – средняя молярная масса нефтепродукта; P – давление, атм; T – абсолютная температура, К.

3.3. МОЛЬНАЯ МАССА

Для нефти и даже ее узких фракций понятие “мольная масса” в строгом его значении неприменимо, так как фракции нефти и тем более нефть состоят из сотен (тысяч) углеводородов и их соединений.

В то же время мольная масса является важнейшей характеристикой химических веществ, и поэтому для нефти и ее фракций пользуются величиной “средняя мольная масса”, опуская при этом слово “средняя”.

С учетом этого мольная масса нефтяной фракции будет зависеть от двух параметров – средней температуры кипения фракции и ее группового химического состава.

Экспериментальное определение мольной массы нефтяных фракций основано на правиле Рауля – Вант-Гоффа о прямой пропорциональности осмотического давления и мольной концентрации вещества в растворе.

Осмотическое давление в свою очередь находится в прямой зависимости от таких легко определяемых величин, как понижение точки замерзания растворов и повышение точки их кипения.

Для нефтяных продуктов получил применение криоскопический метод, основанный на измерении температуры замерзания растворителя (бензола или нафталина) при добавлении к нему навески нефтепродукта.

При использовании бензола определение проводят в приборе Бекмана [8] в пробирке с термометром Бекмана, помещенной в водяную баню. Вначале определяют температуру замерзания 25 мл чистого бензола, а затем смеси 25 мл бензола с добавкой навески нефтепродукта (навеска может составлять от 0,16 до 0,5 г).

Мольную массу нефтепродукта находят по формуле

$$M = 5,12 \cdot 1000a/b\Delta t, \quad (3.16)$$

где a – навеска нефтепродукта, г; b – масса бензола, г; Δt – разность температур замерзания чистого бензола и раствора нефтепродукта в бензоле (депрессия); 5,12 – криоскопическая постоянная бензола.

Нафталин как растворитель используют для тяжелых (темных) нефтяных фракций, а для точного измерения депрессии применяют термопару.

Определенная сложность и трудность экспериментального получения значений мольной массы нефтяных фракций (особенно узких фракций нефти, когда их число велико или когда фракции отсутствуют) стимулировало поиск расчетных методов определения мольной массы.

Из этих методов наибольшее признание получили следующие эмпирические формулы.

Формулы Б.П. Воинова упрощенная (3.17) и уточненная (3.18):

$$M = 60 + 0,3t + 0,001t^2; \quad (3.17)$$

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)t + (0,0003K - 0,00245)t^2, \quad (3.18)$$

где t – средняя температура кипения фракции, °C; K – фактор парафинистости.

Формула (3.17) справедлива только для парафиновых углеводородов. Формула (3.18) более универсальна и дает результаты, в среднем расходящиеся с экспериментальными на 3 – 5% (отн.) [1]. Однако было показано [44], что для узких 10-градусных фракций парафинистых нефтей точность ее выше [расхождения – 2% (отн.)], а для сернистых – ниже [5,4% (отн.)]. С расширением интервала кипения узкой фракции до 25 °C точность снижается и расхождения достигают 10 – 25%.

Формула (3.18) удобна в случае программированных расчетов с использованием персональных и других ЭВМ. Для сокращения трудозатрат при обычных “ручных” расчетах по этой формуле была построена [44] номограмма, показанная на рис. 3.3.

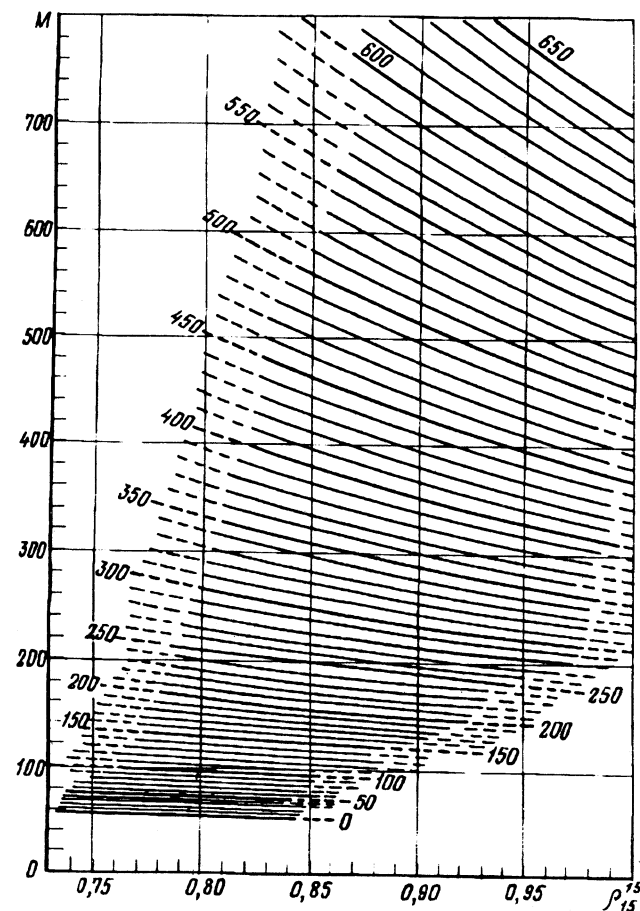


Рис. 3.3. График для определения средней молекулярной массы нефтепродуктов M и их фракций (цифры у кривых – средняя температура кипения фракций, °C)

Формула БашНИИ НП [47]

$$M = (160 - 5K) - 0,075t + 0,000156Kt^2 \quad (3.19)$$

получена для 10-градусных фракций сернистых нефтей, она дает для них более точные, чем формула Воинова, результаты.

В приведенных выше формулах (3.18, 3.19) в качестве параметра, характеризующего химический состав, выступает фактор парафинистости (плотность). В формуле, полученной Р.Хершем с соавторами [48], в качестве такого параметра использован ко-

эффицент лучепреломления:

$$\lg M = 1,939436 + 0,0019764t + \lg(2,1500 - n_D^{20}), \quad (3.20)$$

где n_D^{20} – коэффициент лучепреломления.

Как известно, мольная масса – величина аддитивная и для смеси различных фракций может быть вычислена как отношение суммы масс компонентов смеси к сумме чисел молей тех же компонентов в смеси:

$$M_{\text{см}} = (m_1 + m_2 + \dots + m_n) / (m_1/M_1 + m_2/M_2 + \dots + m_n/M_n), \quad (3.21)$$

где $m_1, m_2, \dots, m_n$ – массы компонентов, кг (г); $M_1, M_2, \dots, M_n$ – мольные массы тех же компонентов.

По этой формуле обычно вычисляют мольную массу нефти, если известны мольные массы полученных из нее дистиллятов.

3.4. ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

Давлением насыщенного пара (ДНП) называют давление, создаваемое парами данного вещества, находящимися в равновесном с жидкой фазой состоянии при определенной, постоянной температуре. Если это давление равно давлению системы, то соответствующая температура, при которой это равенство имеет место, называется *температурой кипения вещества*. В частности, если ДНП равно нормальному атмосферному давлению, то температуру, при которой это достигается, называют *нормальной температурой кипения*.

Для нефтяных фракций и нефтепродуктов значение ДНП является важнейшей характеристикой, необходимой для подавляющего большинства технологических расчетов и в то же время определяющей эксплуатационные свойства нефтепродуктов (топлив, масел, растворителей).

В общем случае ДНП чистого химического вещества (например, углеводорода) зависит от двух параметров – нормальной температуры кипения этого вещества (физическая константа вещества) и температуры, при которой определяется ДНП (рабочая температура).

3.4.1. Методы определения ДНП

Экспериментальные методы определения ДНП. Существует множество таких способов, однако общие принципы, использованные в них, сходны и сводятся к следующим (рис. 3.4).

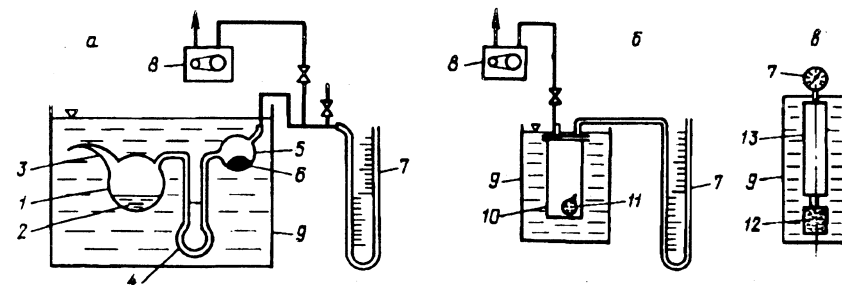


Рис. 3.4. Способы измерения ДНП – абсолютный тензистром (а), абсолютный в бомбе (б) и стандартный в бомбе Рейда (в):

1 – рабочий сосуд тензистра; 2 – образец вещества, ДНП которого измеряют; 3 – загрузочный патрубок; 4 – нуль-манометр; 5 – промежуточная емкость с ртутью; 6 – измеритель ДНП; 8 – вакуумный насос; 9 – термостат; 10 – бомба; 11 – ампула с образцом вещества; 12, 13 – нижняя и верхняя камеры бомбы Рейда

Абсолютный метод с тензистром (рис. 3.4, а).

В рабочий стеклянный сосуд 1 через патрубок 3 загружают определенное количество вещества 2, после чего патрубок 3 запаивают. Тензистр охлаждают и вакуумным насосом откачивают из системы воздух (в том числе растворенный в исследуемом веществе) и частично пары загруженного вещества. После этого ртуть 6 из шарика 5 перемещают в нуль-манометр 4 (она должна установиться у отметки “0”), а тензистр помещают в термостат 9 и выдерживают при заданной температуре. Перемещение столба ртути в нуль-манометре компенсируют впуском воздуха в систему. Когда при заданной температуре ртуть в манометре 4 установится в обеих трубках у отметки “0”, по измерителю 7 отсчитывают искомое ДНП. Метод дает достаточно точные значения ДНП, но его верхний предел ограничен до 15 кПа.

Абсолютный метод с бомбой (рис. 3.4, б) отличается от тензистрического методом ввода образца и отсутствием разделительного нуль-манометра.

Образец предварительно обезвоженного и дегазированного вещества запаивается в стеклянную ампулу 11, которую помещают внутри герметической бомбы 10. Систему с бомбой также откачивают, после чего насос отключают от системы и специальным устройством, имеющимся в бомбе, разбивают ампулу 11. Бомбу помещают в термостат, и при заданной температуре по измерителю 7 отсчитывают искомое ДНП. Метод также точен и не имеет ограничений по верхнему пределу значений ДНП, если установлен соответствующий измеритель 7.

Стандартный метод с бомбой Рейда (рис. 3.4, в) по ГОСТ 1756–52. Метод относится к условным методам измерения ДНП, но из-за своей простоты получил широкое применение в нефтепереработке как единый метод оценки эксплуатационных свойств топлив.

Бомба Рейда 2-камерная (12 и 13), камеры между собой соединяются резьбовым соединением с уплотнением. Соотношение объемов паровой и жидкост-

ной камер составляет 4. В нижнюю камеру заливают исследуемый образец, камеры соединяют и помещают бомбу в термостат. Давление отсчитывают по манометру 7 при стандартной температуре 38 °С (100 °F), но это давление не равно ДНП, так как в камере 13 находятся также воздух и водяные пары (камеру 13 перед опытом ополаскивают водой).

Искомое давление насыщенных паров рассчитывают с введением поправок на давление этих компонентов паровой смеси.

Для чистых индивидуальных веществ (углеводородов) состав паровой и жидкой фаз одинаков при любой температуре, и поэтому в описанном тензиметрическом методе (см. рис. 3.4, а) для них возможны операции запаивания патрубка 3 в присутствии образца 2, откачки воздуха из системы при наличии в ней загрузки испытуемого вещества.

Нефтепродукты имеют сложный углеводородный состав, и для них эти операции недопустимы, так как при этом будут улетучиваться легкокипящие углеводороды и за счет этого исказится искомое значение ДНП. Кроме того, для них состав паровой и жидкой фаз в равновесном состоянии зависит от температуры и соотношения объемов паровой и жидкой фаз в системе измерения. Это побудило к созданию такого устройства сосуда тензиметра, которое позволяло использовать этот абсолютный метод для нефтепродуктов различного фракционного состава [49].

С использованием такого прибора было проведено большое число экспериментов для ряда нефтепродуктов и показана зависимость их ДНП от температуры и соотношения объемов паровой и жидкой фаз (рис. 3.5 и 3.6).

Из рис. 3.5 видно, что чем шире интервал кипения нефтепродукта (кривые 1, 2, 3), тем в большем интервале значений β_v меняется ДНП, и чем больше β_v , тем меньше ДНП. Эти три кривые получены при стандартной температуре 38 °С с тем, чтобы сопоставить ДНП, полученные тензиметрическим методом и по ГОСТ (звездочки а, б, с). Во всех случаях последние существенно ниже тензиметрических (при одном и том же β_v), т. е. фактических.

Для тяжелого нефтепродукта (кривые 4 и 5), несмотря на широкий интервал его кипения (270 – 410 °С), зависимость ДНП от β_v заметна лишь до значений $\beta_v = 5 \div 7$. Это обусловлено тем, что продукт не содержит высоколетучих фракций, таких как в бензине.

Зависимость ДНП от температуры при постоянном β_v для различных нефтепродуктов и одного индивидуального углеводорода в логарифмических координатах показана на рис. 3.6. Во всех случаях она в этих координатах прямолинейна и меняется

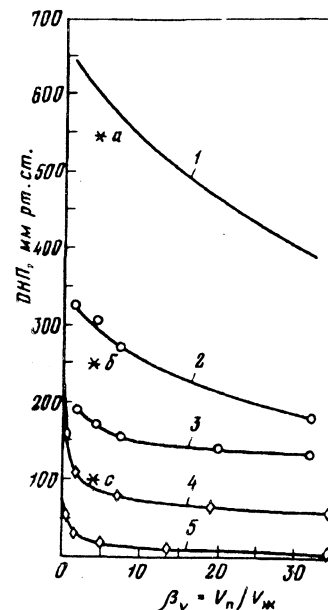
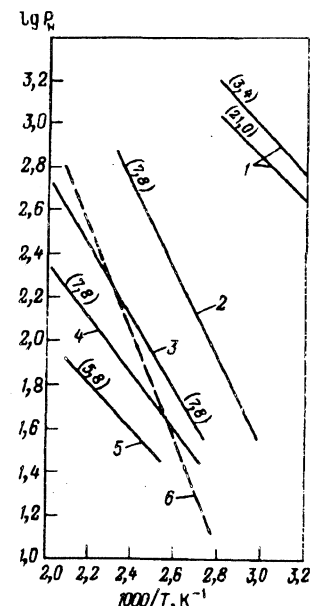


Рис. 3.5. Зависимость ДНП, измеренного тензиметрическим методом, от соотношения объемов паровой и жидкой фаз β_v :

1 – бензин Б-59 (фр. 35–150 °С) при 38 °С; 2 – бензин Б-70 (фр. 55–150 °С) при 38 °С; 3 – узкая бензиновая фракция (84–92 °С) при 38 °С; 4, 5 – трансформаторный дистиллят (270–410 °С) соответственно при 210 и 90 °С (звездочки – ДНП по ГОСТ в бомбе Рейда для бензинов 1, 2 и 3)

Рис. 3.6. Зависимость ДНП (P_n) нефтепродуктов от температуры:

1 – бензин Б-59; 2 – лигроин (фр. 140–200); 3 – керосин (фр. 180–300 °С); 4 – соляровый дистиллят (фр. 210–410 °С); 6 – нафталин (цифры в скобках на линиях – значения β_v , при которых снята зависимость)



лишь наклон прямых в зависимости от других физических свойств продукта. Учитывая, что экспериментальные определения истинных ДНП нефтепродуктов сложны и трудоемки, а почти все технологические расчеты процессов переработки нефти связаны с использованием значений ДНП, для определения составов продуктов или давлений в системах в этих случаях пользуются расчетными методами определения ДНП. Экспериментальные же значения по ГОСТ 1756–52 получают для тех нефтепродуктов, для которых нормами на качество их предусмотрена эта величина (обычно это только автомобильные и авиационные бензины).

Расчетные методы определения ДНП. Все расчетные методы определения ДНП в виде номограмм или уравнений в своей основе имеют закономерности, справедливые только для инди-

видуальных углеводородов, имеющих строго постоянную температуру кипения, и поэтому не учитывают параметра β_v , проявляющего свое влияние для многокомпонентных смесей, какими являются фракции нефти. Применение этих методов для нефтепродуктов возможно только, если принять за температуру их кипения среднее значение (см. разд. 3.1), а это вносит определенный элемент условности в такой расчет (исключает влияние β_v) и в точность конечного результата (искомого значения ДНП нефтяной фракции).

Наибольшее применение в расчетах процессов переработки нефти при определении ДНП получили следующие методы.

Уравнение Антуана, выражающее зависимость ДНП от температуры и физических свойств вещества:

$$\lg P = A - \frac{B}{C + T}, \quad (3.22)$$

где T – рабочая температура, К; A , B и C – коэффициенты, зависящие от физических свойств вещества (температуры кипения, химической структуры и др.) и температуры T .

Значения коэффициентов A , B и C берут из справочной литературы [9, 53].

Формула Ашворта представляет собой эмпирическую зависимость ДНП от рабочей температуры в системе и температуры кипения вещества:

$$\lg P = 2,68 \left[1 - \frac{\frac{1250}{\sqrt{T^2 + 108000} - 307,6} - 1}{\frac{1250}{\sqrt{T_0^2 + 108000} - 307,6} - 1} \right], \quad (3.23)$$

где P – ДНП, кг/см²; T – температура рабочая (при которой определяют ДНП), К; T_0 – температура кипения вещества (для нефтяной фракции – средняя температура кипения), К.

Уравнение Ашворта удобно в случае выполнения расчетов с помощью ЭВМ, когда оно является одним из элементов алгоритма. При ручных расчетах пользоваться уравнением неудобно из-за трудоемкости вычислений, для этих случаев автором был построен график по этому уравнению, приведенный в [4, 44].

Недавно была опубликована уточненная формула Ашворта [41], предложенная в виде

$$\lg P = A \{ [1 - (T_0 \lg T_0 / T \lg T) \lg B] \}, \quad (3.24)$$

где $A = 2,9 + 0,0125 T_0 - 0,058 M + 0,0000482 T_0 M$; $B = 10 + 0,5 \cdot 10^{-6} / T_0 + T / M^2$; M – молекулярная масса узкой нефтяной фракции.

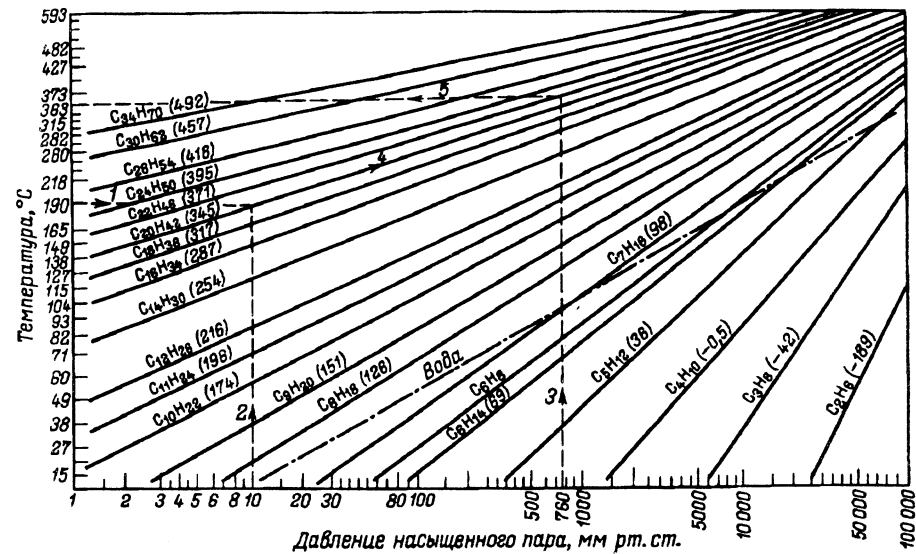


Рис. 3.7. График Кокса (для n -алканов) (цифры в скобках на линиях – нормальные температуры кипения)

В этом случае ДНП представлена функцией не только T и T_0 , но также молекулярной массы углеводорода (или фракции). Формула проверена на алканах от C_1 до C_{40} в области ДНП от 1,5 до 2000 кПа. Эта расчетная проверка показала, что точность формулы (3.24) выше, чем формулы (3.23).

Метод Кокса – графическая зависимость ДНП от температуры для углеводородов нормального строения от метана до $C_{34}H_{70}$ (рис. 3.7). В логарифмических координатах эта зависимость прямолинейна и удобна для пользования.

Для нахождения ДНП нефтяной фракции по этому графику при какой-либо температуре последнюю откладывают по оси ординат, проводят от этой точки горизонталь до линии, соответствующей средней температуре кипения (если она не совпадает с линией алкана, то интерполируют), от полученной таким путем точки опускают вертикаль до оси абсцисс и находят искомое ДНП.

Если требуется произвести пересчет рабочей температуры кипения какой-либо нефтяной фракции при пониженном давлении на нормальную температуру кипения при атмосферном давлении, то выполняют построения, показанные на рис. 3.7 пунктиром в порядке, обозначенном цифрами от 1 до 5.

Метод УОР (рис. 3.8, а) представлен номограммой, обобщающей экспериментальные данные и охватывающей более

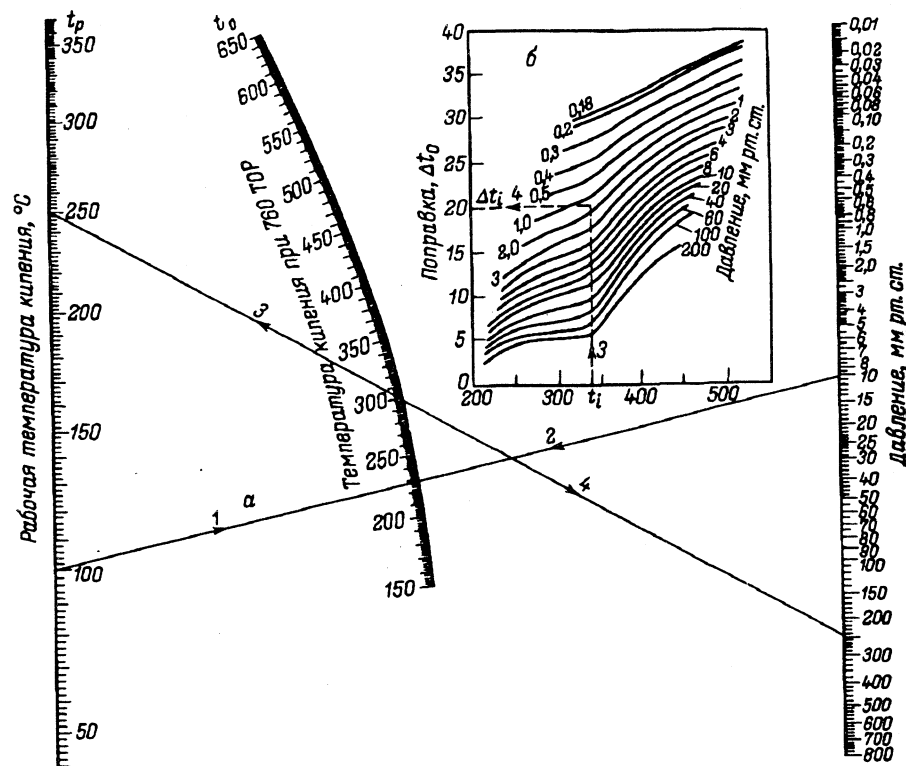


Рис. 3.8. Номограмма UOP (а) и поправочный график к ней (б)

узкий диапазон ДНП, чем график Кокса. Фирмой *Universal Oil Products* номограмма получена также для индивидуальных углеводородов различных групп, однако она широко применяется лишь в лабораторной практике для пересчета температур кипения с пониженных давлений на нормальное (она входит также в ГОСТ 10120-80 и ГОСТ 11011-85 на определение фракционного состава парафинов и нефти). В табулированном виде эта номограмма является составной частью стандарта США ASTM D-1160.

При пересчете температур с пониженного давления на атмосферное проводят линию 1 - 2 (известны $t_p = 100^\circ\text{C}$ и ДНП = 10 мм рт. ст., находят $t_0 = 230^\circ\text{C}$), а при поиске ДНП по известным t_p и t_0 - по линии 3 - 4 ($t_p = 250^\circ\text{C}$, $t_0 = 300^\circ\text{C}$, ДНП = 250 мм рт. ст.).

Опыт пользования этой номограммой для пересчета температур кипения (построения показаны стрелками) показал, что чем ниже давление, с которого ведется пересчет, тем больше по-

грешность в получаемой кривой ИТК [40], и она смещается по оси ординат на определенную величину (см. рис. 2.7 главы 2).

Результаты экспериментальных исследований в этом направлении были обобщены в виде графика поправок (рис. 3.8, б) к найденной по номограмме UOP нормальной температуре кипения

$$t'_0 = t_0 - \Delta t_0, \quad (3.24)$$

где t_0 - температура, полученная по соответствующей шкале номограммы UOP; Δt_0 - поправка, найденная по графику рис. 3.8, б; t'_0 - уточненная нормальная температура кипения при данном ДНП.

К сожалению, широко пользоваться графиком поправок не удалось из-за того, что во всех странах стандартный состав (и температуры кипения товарных нефтепродуктов) определяют исходной номограммой UOP и ввод поправочного графика потребовал бы огромных по масштабам согласований и изменений нормативной документации во всех странах.

Метод Максвелла представлен в виде номограммы, которая для удобства использования в машинных расчетах была преобразована [56] в следующее аналитическое выражение:

$$\ln P = 0,7944 \left\{ \frac{10,4[f(t) - f(t_0)]}{31,6 - f(t_0)} + 0,1 \right\}, \quad (3.25)$$

где $f(t) = \frac{37t}{t + 273}$; $f(t_0) = \frac{37t_0}{t_0 + 273}$; t - температура системы, $^\circ\text{C}$; t_0 - средняя температура кипения фракции, $^\circ\text{C}$.

Метод Максвелла дает удовлетворительные результаты для нефтяных фракций в области давлений 0,1 - 3,0 МПа и температур до 600°C .

Сравнение значений ДНП, полученных расчетным путем по методам Кокса, UOP, Ашворта и Максвелла, с экспериментальными тензиметрическими значениями и справочными данными для углеводородов с такой же температурой кипения, как средняя температура кипения нефтяной фракции, приведена в [4, 44 и 56]. Сравнение показало, что для нефтяных фракций при $\beta_v = 5,8$ все расчетные методы дают несколько заниженные значения ДНП (или завышенные значения нормальной температуры кипения). При $\beta_v < 5,8$ эти расхождения будут еще больше, так как в этой области зависимость ДНП от β_v существеннее, чем в области $\beta_v > 5,8$.

3.4.2. Критические параметры Сжимаемость и фугитивность

Критическим состоянием вещества называют такое, при котором исчезает различие (граница) между его жидкой и паровой фазами. Это состояние наступает при определенном сочетании температуры $T_{кр}$ и давления $P_{кр}$, называемых соответственно критическими.

Удельный объем вещества при $T_{кр}$ и $P_{кр}$ называют критическим объемом ($V_{кр}$).

Для индивидуальных углеводородов критические параметры являются вполне определенными физическими величинами. Для смесей углеводородов они зависят как от свойств каждого углеводорода, так и от состава смеси (не подчиняясь правилу аддитивности). Еще сложнее дело обстоит для нефтепродуктов, имеющих в своем составе сотни различных углеводородов и других соединений. Поэтому применительно к нефтепродуктам понятие "критическое состояние" заменяют на "псевдокритическое", т. е. с определенной условностью.

Значения критических параметров индивидуальных веществ приводятся в справочной литературе [9, 53 – 55].

Для нефтяных фракций можно воспользоваться графиком, приведенным на рис. 3.9; $T_{кр}$ и $P_{кр}$ определяют по среднеобъемной температуре кипения фракции, ее относительной плотности и уклону кривой фракционного состава.

Часто в качестве опорного параметра пользуются не критическими, а приведенными значениями температуры и давления, взятыми как отношение фактического значения T или P к критическому, т. е.

$$T_{пр} = T/T_{кр}; \quad (3.26)$$

$$P_{пр} = P/P_{кр}. \quad (3.27)$$

Известно, что состояние реальных газов описывается уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT, \quad (3.28)$$

где P – давление в системе, кг/см²; V – объем системы, л; T – абсолютная температура в системе, К; R – газовая постоянная вещества; a и b – поправки, учитывающие соответственно взаимное притяжение молекул ("внутреннее давление") и собственный объем молекул.

Это уравнение хорошо описывает состояние газов в области невысоких температур и давлений, далеких от критических. По мере повышения этих параметров и приближения их к критическим уравнение дает результаты, сильно отклоняющиеся от реальных.

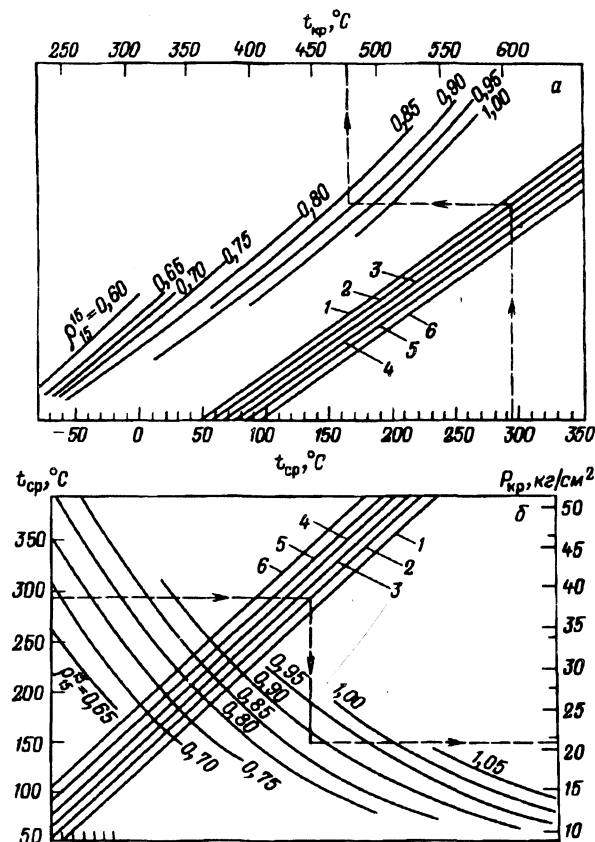


Рис. 3.9. Графики для определения критической температуры (а) и критического давления (б) нефтяных фракций ($t_{ср}$ – среднеобъемная температура кипения фракции; цифры на кривых – относительные плотности ρ_{15}^{15} , цифры на прямых 1–6 – уклоны кривой фракционного состава нефтяной фракции, °С на объемный процент выкипания)

В критической точке ($P_{пр} = 1$ и $T_{пр} = 1$), если значения поправок заменить соответствующими выражениями ($a = 3P_{кр}V_{кр}^2$ и $b = V_{кр}/3$), уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид

$$P_{кр}V_{кр} = \frac{3}{8}RT_{кр}, \quad (3.29)$$

или в общем виде

$$PV = \mu RT, \quad (3.30)$$

где μ – фактор (коэффициент) сжимаемости, зависящий от температуры, давления и природы вещества.

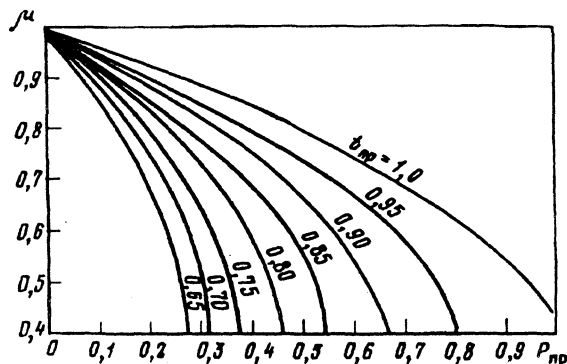


Рис. 3.10. График для определения коэффициента сжимаемости нефтяных паров ($P_{пр}$ – приведенное давление)

Коэффициент сжимаемости зависит от параметров состояния вещества и является величиной аддитивной. Для нефтяных фракций его можно определить по графику, показанному на рис. 3.10, в зависимости от приведенных параметров. Как следует из этого рисунка, сжимаемость паров целесообразно учитывать при $P_{пр} > 0,1$ и $T_{пр} > 0,5$.

Для характеристики состояния реальных газов при высоких давлениях и относительно низких температурах, когда поведение этих газов существенно отличается от идеальных, введено понятие фугитивности. *Фугитивность* – это величина, заменяющая действительное давление реального газа так, чтобы, используя эту величину, можно было пользоваться термодинамическими зависимостями, установленными для идеальных газов.

Для идеальных газов по законам Рауля и Дальтона соблюдается равенство парциальных давлений любого компонента смеси в паровой и жидкой фазах

$$P y_i' = P_i x_i', \quad (3.31)$$

где P и P_i – общее давление в системе и давление насыщенного пара i -го компонента при данной температуре; y_i' и x_i' – мольные концентрации i -го компонента в паровой и жидкой фазах.

Это уравнение будет справедливо для реального газа во всем диапазоне давлений, если записать его через фугитивность, т. е.

$$f_P y_i' = f_{P_i} x_i', \quad (3.32)$$

где f_P и f_{P_i} – фугитивности.

Из этого следует, что отношение фугитивности к действительному давлению будет равно некоторой величине, которая

учитывает отклонение реального газа от идеального

$$f_P / P = \mu, \quad (3.33)$$

и эта величина (μ) численно равна коэффициенту сжимаемости. Для идеального газа $\mu = 1$.

3.4.3. Фазовое равновесие нефтяных систем

Равновесным состоянием парожидкой системы называют такое, при котором при неизменных температуре и общем давлении сосуществование паров и жидкости не приводит к качественным изменениям их состава в течение длительного времени.

Для равновесного состояния многокомпонентных смесей в идеальном случае справедливы два основополагающих физических закона – Рауля и Дальтона:

$$p_i = P_i x_i', \quad (3.34)$$

$$p_i = P y_i', \quad (3.35)$$

где p_i – парциальное давление компонента в парах; P_i – ДНП того же компонента; P – общее давление в системе; x_i' , y_i' – мольные концентрации i -го компонента в жидкой и паровой фазах.

Из (3.34) и (3.35) получаем, что

$$P_i / P = y_i' / x_i' = K_i, \quad (3.36)$$

где K_i – константа фазового равновесия i -го компонента в данном равновесном состоянии, т. е. при данных температуре и давлении (термин “константа” поэтому условен).

Для реальных газов и паров более универсальным определением констант фазового равновесия является соотношение фугитивностей, т. е.

$$K_i = f_i^* / f_i^n, \quad (3.37)$$

где f_i^* и f_i^n – фугитивности жидкой и паровой фаз.

Расчеты равновесных состояний нефтяных смесей наиболее часты в технологии переработки нефти и газа (см. разд. 2.2.5), поэтому определение констант фазового равновесия приобретает важное значение.

Для упрощенных расчетов можно пользоваться уравнением (3.35), подставляя для каждой фракции свое значение ДНП при данной температуре, полученное одним из описанных выше методов (см. разд. 2.4.1).

Существует ряд номограмм для определения констант фазового равновесия, и одна из наиболее широко применяемых в случае низкокипящих веществ (до 100 °С) – номограмма

Уинна [10, 54]. Она дает хорошие результаты и удобна в “ручных” расчетах. Для машинных расчетов она неудобна, а попытки выразить ее аналитически [11, 56] приводят к очень громоздким выражениям и к снижению точности вычислений.

Учитывая это, для нефтяных смесей чаще всего используют формулы Ашворта (для низких ДНП) и Максвелла, а также график Кокса, дающий хорошие результаты при высоких давлениях.

3.5. ВЯЗКОСТЬ

Вязкостью называют свойство жидкостей или газов оказывать сопротивление перемещению двух смежных слоев друг относительно друга. Это свойство называют иногда внутренним трением жидкости или газа. Природа этого трения связана с преодолением сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ), которые обуславливаются ван-дер-ваальсовыми силами (ориентационным взаимодействием полярных молекул и индукционным взаимодействием полярных и неполярных молекул), а также дисперсионными и радикально-молекулярными взаимодействиями.

Согласно закону, установленному Ньютоном для идеальных жидкостей (их иногда называют ньютоновскими), усилие, затрачиваемое на преодоление внутреннего трения, равно

$$F = \eta(\Delta v / \Delta h) S \cdot 0,1, \quad (3.38)$$

где F – сила, Н; S – площадь взаимно перемещаемых и соприкасающихся слоев жидкости, м^2 ; Δv – разность скоростей перемещения слоев, м/с ; Δh – расстояние между перемещенными слоями, м ; η – коэффициент, получивший название *коэффициента динамической вязкости* (часто его называют *динамической вязкостью*).

Таким образом, $F = \eta$ при всех остальных величинах, равных единице, т. е. $S = 1 \text{ м}^2$, $\Delta v = 1 \text{ м/с}$ и $\Delta h = 1 \text{ м}$. Измеряется динамическая вязкость в $\text{Па} \cdot \text{с}$.

В нефтепереработке чаще используется *кинематическая вязкость* (в $\text{м}^2/\text{с}$ или $\text{мм}^2/\text{с}$):

$$\nu = \eta / \rho. \quad (3.39)$$

Для углеводородов вязкость существенно зависит от их химической структуры: она повышается с увеличением молекулярной массы и температуры кипения. Наличие боковых разветвлений в молекулах алканов и нафтенос и увеличение числа циклов в молекулах также повышает вязкость. Для различных групп углеводородов вязкость растет в ряду алканы–арены–цикланы.

Вязкость – один из важнейших показателей качества нефтепродуктов (топлив, масел, битумов), определяющий их смазывающую способность, затраты энергии на перекачку и др.

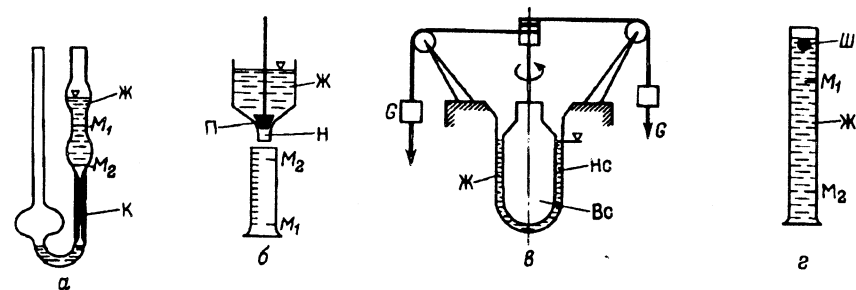


Рис. 3.11. Методы определения вязкости жидких нефтепродуктов:

а – истечение через капилляр К; б – истечение через насадку Н; в – по усилию вращения внутреннего сосуда Вс; г – по падению шарика Ш в жидкости (Ж – испытуемая жидкость; П – пробка; Г – грузы; M_1 и M_2 – метки)

Существует большое число **методов экспериментального определения вязкости**, принципы которых сводятся к нескольким, показанным на рис. 3.11.

Для относительно маловязких светлых нефтепродуктов и масел применяют метод истечения через калиброванный капилляр (3.11, а), используя для этого вискозиметры Пинкевича (на рис. 3.11 показан схематично) или другой конструкции, предусмотренные стандартом (ГОСТ 33–82 и ГОСТ 1929–51). Для определения вязкости нефтепродукт засасывают грушей в верхний шарик вискозиметра выше метки M_1 и дают стечь, фиксируя время стока между метками M_1 и M_2 (при определенной температуре в термостате, куда помещен вискозиметр).

Кинематическую вязкость ν_t при данной температуре t определяют по формуле (в $\text{мм}^2/\text{с}$)

$$\nu_t = c\tau, \quad (3.40)$$

где c – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$; τ – время истечения нефтепродукта от метки M_1 до M_2 , с.

Динамическую вязкость рассчитывают по найденной кинематической. Для вязких (тяжелых) нефтепродуктов, для которых нельзя определить вязкость по ГОСТ 33–82, используют тот же метод истечения, но не через капилляр, а через калиброванное отверстие насадки (Н) по ГОСТ 6258–82 (на рис. 3.11, б показано схематично).

Определяемая таким образом *вязкость* называется *условной* (ВУ) и выражается отношением времени истечения 200 мл данного нефтепродукта при температуре t ко времени истечения такого же объема дистиллированной воды при 20°C :

$$\text{ВУ}_t = \tau_t^H / \tau_{20}^B, \quad (3.41)$$

где ВУ_t – условная вязкость нефтепродукта при температуре t в условных градусах; τ_t^H – время истечения 200 мл нефтепродукта при температуре t , с; τ_{20}^B –

время истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С (водное число вискозиметра), с.

Для оценки v_t по условной вязкости ВУ, ориентировочно можно использовать соотношение

$$v_t = 7,4 ВУ_t \text{ (мм}^2/\text{с)}. \quad (3.42)$$

Третий стандартный метод (ГОСТ 1929–51) служит для определения вязкости наиболее вязких нефтепродуктов, способных к фазовым переходам в коллоидные или кристаллические структуры. Метод основан на измерении усилия, необходимого для вращения внутреннего цилиндра (в. с. на рис. 3.11, в) относительно наружного (н.с.) при заполнении пространства между ними испытуемой жидкостью при температуре t . Прибор называется ротационным вискозиметром.

Вязкость определяют по времени, за которое внутренний цилиндр совершит 3 полных оборота под действием грузов. Для этого цилиндры с образцом нефтепродукта выдерживают в термостате при заданной температуре t в течение 30 мин. Затем, подвесив грузы G , отпускают тормоз, после первого полного оборота внутреннего цилиндра включают секундомер и засекают время 3-х последующих оборотов. Это время должно быть не менее 30 с, иначе меняют грузы G и измерение повторяют.

Вязкость динамическую (в Па · с) определяют по формуле

$$\eta_t = K(G - G_0)/N, \quad (3.43)$$

где

$$K = (\eta_0 N_k)/(G_k - G_0) - \text{постоянная вискозиметра}; \quad (3.44)$$

η_t и η_0 – динамическая вязкость испытуемого нефтепродукта при температуре t и калибровочного масла при 0 °С; N и N_k – число оборотов цилиндра в секунду соответственно на испытуемом продукте и калибровочном масле; G и G_k – сумма двух грузов, вращающих цилиндр с числом оборотов N и N_k на соответствующих продуктах, H ; G_0 – трение прибора, H .

Метод измерения вязкости по времени падения калибровочного шарика Ш между метками M_1 и M_2 (3.11, з) нестандартизован и используется реже, в основном в исследовательских работах (вискозиметр Геплера).

Во всех описанных стандартных методах вязкость определяют при строго постоянной температуре, поскольку с изменением последней вязкость существенно меняется.

В свою очередь температурная зависимость вязкости является очень важной как в технологии переработки нефти (перекачка, теплообмен, отстой и т. д.), так и при применении готовых нефтепродуктов (слив, перекачка, фильтрование, смазка трущихся поверхностей и т. д.).

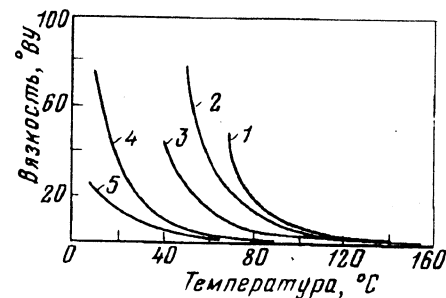


Рис. 3.12. Зависимость вязкости масел от температуры:

1, 2, 3 – остаточные масла из разных нефтей; 4 – дистиллятное нефтяное масло; 5 – растительное масло

Характер изменения вязкости нефтепродукта от температуры зависит также от его химического состава (рис. 3.12). Общим здесь для всех образцов масел является наличие областей температур, где наступает резкое повышение вязкости.

Существует много различных формул для **расчетного определения вязкости** в зависимости от температуры, но наиболее удачной и точной из них считается формула Вальтера:

$$(100v_t + 0,8)^{T^B} = K, \quad (3.45)$$

двойным логарифмированием она приводится к виду

$$\lg \lg(100v_t + 0,8) = A - B \lg T, \quad (3.46)$$

где v_t – вязкость при температуре t ($T = t + 273$); $A = \lg \lg K$ и B – постоянные для данного вещества величины, определяющие крутизну кривой (в данном случае, в логарифмических координатах, – прямой изменения вязкости от температуры).

По формуле (3.46) Е. Г. Семенидо была составлена номограмма (точнее – координатная сетка), в которой зависимость вязкости от температуры – прямая, имеющая угол наклона к оси абсцисс, определяемый величиной B (рис. 3.13). Таким образом, зная два значения вязкости данного вещества при двух температурах (1 и 3 на рис. 3.13), можно найти вязкость при других любых температурах (например, точка 2), проведя прямую линию через две известные точки.

Для нефтяных смазочных масел очень важным при эксплуатации является то, чтобы вязкость как можно меньше зависела от температуры, поскольку это обеспечивает хорошие смазывающие свойства масла в широком интервале температур (при запуске двигателя температура может быть минус 30 – минус 40 °С, а при работе двигателя 150 – 180 °С). То есть в соответствии с формулой (3.46) это означает, что для смазочных ма-

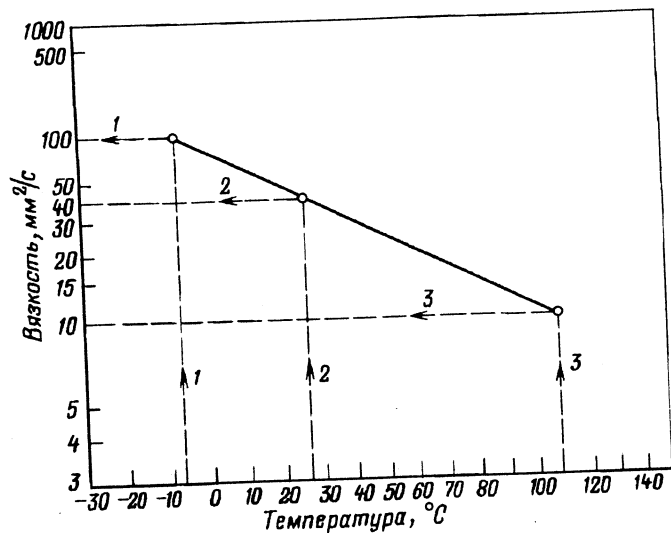


Рис. 3.13. Номограмма Семенидо (с примером)

сел чем ниже коэффициент B , тем выше качество масла. Это свойство масел принято характеризовать *индексом вязкости*, который является функцией группового химического состава масла. Различные группы углеводородов по-разному изменяют вязкость от температуры. Наиболее крутая зависимость (большая величина B) у ароматических углеводородов, а наименьшая – у алканов. Нафтоновые углеводороды в этом отношении близки к алканам.

Существуют различные **методы определения индекса вязкости**. Дином и Девисом был предложен метод сравнения с эталонами: были взяты два эталонных масла, одно из которых состояло главным образом из нафтонов (масло H), а другое – из ароматических соединений (масло L), и для них приняты индексы вязкости соответственно 100 и 0. Индекс вязкости любого другого масла U ими предложено определять как отношение

$$ИВ = (S_{38}^L - S_{38}^U) \cdot 100 / (S_{38}^L - S_{38}^H), \quad (3.47)$$

где $S_{38}^H, S_{38}^L, S_{38}^U$ – вязкости соответствующих масел при температуре 38 °C (100 °F) в секундах Сейболта.

По этой формуле была составлена таблица для нахождения индекса вязкости любого масла, если для него известны вязкости при 38 и 99 °C (100 и 200 °F).

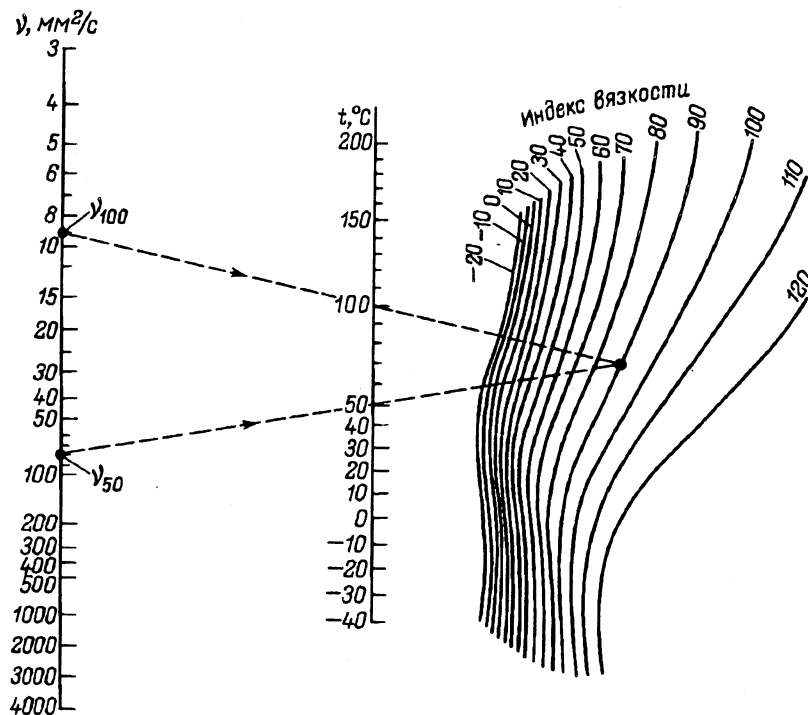


Рис. 3.14. Номограмма для определения индекса вязкости (пунктиром дан пример)

В России методика определения индекса вязкости несколько отлична: ИВ определяют по двум значениям кинематической вязкости – при 50 и 100 °C (или при 40 и 100 °C) – по специальной таблице Госкомитета стандартов.

Для укрупненных и ориентировочных **расчетов индекса вязкости (ИВ)** можно пользоваться номограммами и графиками, приведенными в справочной литературе. Одна из них – номограмма Г.В. Виноградова – приведена на рис. 3.14 (определение ИВ указано стрелками).

На определение ИВ при паспортизации масел существует метод расчета (ГОСТ 25371–82), который предусматривает определение этой величины по вязкости при 40 и 100 °C.

По методу A из этого ГОСТа (для масел с ИВ < 100) индекс вязкости определяется формулой

$$ИВ = (\nu - \nu_1) \cdot 100 / (\nu - \nu_2) = (\nu - \nu_1) \cdot 100 / \nu_3, \quad (3.48)$$

где $\nu_3 = \nu - \nu_2$; ν – кинематическая вязкость масла с ИВ = 0 при 40 °C, имеющего вязкость при 100 °C, равную вязкости испытуемого масла при

100 °С; ν_1 – кинематическая вязкость испытуемого масла при 40 °С; ν_2 – кинематическая вязкость масла с ИВ = 100, имеющего при 100 °С вязкость, равную вязкости испытуемого масла при той же температуре.

Для всех масел с $\nu_{100} < 70$ мм²/с все значения вязкости (ν , ν_1 и ν_2) определяют по таблице указанного ГОСТ на основе ν_{40} и ν_{100} данного масла. Если масло более вязкое ($\nu_{100} > 70$ мм²/с), то значения величин, входящих в формулу (3.48), определяют по специальным формулам, приведенным в стандарте.

Стандарт предусматривает расчет ИВ и другим методом (метод Б). Индекс вязкости – общепринятая величина, входящая в стандарты на масла во всех странах мира.

Наряду с индексом вязкости для характеристики вязкостно-температурных свойств масел существует другой показатель – *вязкостно-весовая константа* (ВВК).

ВВК устанавливает связь между углеводородным составом масла и его плотностью и вязкостью. Ю.А. Пинкевичем была предложена следующая формула для вычисления ВВК:

$$\text{ВВК} = (\rho_{15}^{15} - 0,24 - 0,038 \lg \nu_{100}) / (0,755 - 0,011 \lg \nu_{100}), \quad (3.49)$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность; ν_{100} – кинематическая вязкость, мм²/с.

В зависимости от группового химического состава масла ВВК составляет 0,75 ÷ 0,90, причем чем она ниже, тем больше индекс вязкости масла.

Вязкость жидкостей, в том числе и нефтепродуктов, зависит от внешнего давления. Для смазочных масел эта зависимость особенно важна, так как в пленке масла между подшипником и валом в двигателях внутреннего сгорания местное давление может достигать 500 МПа.

В общем виде эта зависимость выражается формулой

$$\nu_P = \nu_0 e^{\alpha P}, \quad (3.50)$$

где ν_0 и ν_P – вязкость при атмосферном и данном давлении P , мм²/с; α – постоянный для каждого масла коэффициент, лежащий в интервале 0,23 – 0,03 (большие значения – для масел большей вязкости).

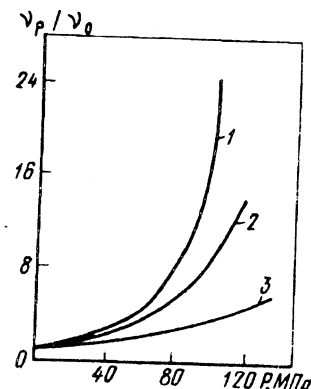
Эта формула описывает степенной закон изменения вязкости от давления до $P = 1500 \div 2000$ МПа. Выше этих значений давлений минеральные масла затвердевают.

Для нефтепродуктов предложена [57] еще одна формула:

$$\lg(\nu_P / \nu_0) = 0,0142 P (0,0239 + 0,01638 \nu_0^{0,278}). \quad (3.51)$$

Характерные для масел кривые изменения вязкости от давления приведены на рис. 3.15.

Рис. 3.15. Зависимость вязкости нефтяных (1 и 2) и растительных (3) масел от давления



Практически все товарные нефтепродукты (топлива, масла) получают путем смешения (компаундирования) различных по химическому составу и другим показателям качества фракций, чтобы получить в итоге требуемые нормами ГОСТ показатели, в том числе и вязкости. Часто требуется **определить вязкость смеси по вязкости исходных компонентов**. Однако вязкость – свойство неаддитивное, поэтому решение этой задачи возможно лишь методом подбора; расчетный прогноз вязкости смеси возможен только по эмпирическим формулам и номограммам, приведенным в справочной литературе [10, 54]. Одна из наиболее распространенных номограмм приведена на рис. 3.16, где пунктирными линиями показано нахождение вязкости смеси $\nu_{см}$ по вязкости маловязкого ν_a и более вязкого ν_q компонентов [в примере $\nu_a = 4,5$ мм²/с, $\nu_q = 150$ мм²/с, $\nu_{см} = 12$ мм²/с при содержании в смеси вязкого компонента 40%(мас.)].

Все сказанное выше относилось к жидким нефтепродуктам в текучем состоянии (истинным растворам), т. е. к ньютоновским жидкостям. Между тем при определенных внешних воздействиях (температура, давление, ультразвуковые и электромагнитные поля) в нефтепродукте появляется дисперсная фаза (ассоциаты молекул асфальтенов, карбоиды, кристаллы *n*-алканов и др.). Такая нефтяная дисперсная система (НДС) по своим вязкостным характеристикам уже не будет строго подчиняться описанным выше закономерностям. Момент перехода нефтепродукта как истинного раствора к НДС является первым фазовым переходом (начало образования дисперсной фазы). При дальнейшем изменении воздействия (например, понижении температуры или повышении давления) рост доли дисперсной фазы ведет к образованию студнеподобной системы (2-й фазовый переход), а затем полной потере подвижности (3-й фазовый переход) – к коллоидному состоянию (гелю). Если в составе нефтепродукта много *n*-алканов, то вместо геля будет образовываться твердое кристаллическое вещество.

Между 1-м и 3-м фазовым переходами вязкостные свойства таких структурированных нефтепродуктов будут определяться не только (а вернее – не столько) ван-дер-ваальсовыми силами межмолекулярных взаимодействий, но также взаимодействием

Таблица 3.1. Значения C , m и η_0 в формулах (3.53) и (3.54)

Газ	Интервал температур, К	C	m	$\eta_0 \cdot 10^6$, Па · с	Газ	Интервал температур, К	C	m	$\eta_0 \cdot 10^6$, Па · с
H ₂	293–373	73	0,678	8,355	n-C ₄ H ₁₀	293–593	377	0,97	6,835
N ₂	298–553	103,9	0,680	16,671	n-C ₅ H ₁₂	395–579	382,8	0,99	6,355
O ₂	293–553	126,6	0,693	19,417	n-C ₆ H ₁₄	394–580	436,1	1,03	5,904
H ₂ O	373–623	673	1,2	8,238	n-C ₇ H ₁₆	373–525	445	1,05	5,247
CH ₄	293–523	164	0,76	10,395	n-C ₈ H ₁₈	373–523	337	1,02	4,835
C ₂ H ₆	"	252	0,90	8,6	C ₆ H ₆	403–586	447,5	1,00	6,982
C ₃ H ₈	"	278	0,92	7,502	C ₇ H ₈	333–523	370	0,89	6,610

Вязкость газов мало зависит от давления в области до 5 – 6 МПа. При более высоких давлениях она растет и при давлении около 100 МПа увеличивается в 2 – 3 раза по сравнению с вязкостью при нормальном давлении. Для определения вязкости при повышенных давлениях пользуются обычно эмпирическими графиками, приведенными в справочной литературе [54].

3.6. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Поверхностное натяжение – величина, характеризующая состояние поверхности жидкости на границе раздела фаз. Эта величина численно равна работе, которая затрачивается на преодоление сил притяжения молекул, выходящих на поверхность при образовании единицы поверхности.

В результате действия сил поверхностного натяжения жидкость стремится сократить свою поверхность, и когда влияние силы земного притяжения весьма мало, жидкость принимает форму шара, имеющего минимальную поверхность на единицу объема.

Поверхностное натяжение (измеряемое в Н/м) различно для разных групп углеводородов, максимально для ароматических и минимально для насыщенных парафиновых. Растет оно и с увеличением молекулярной массы.

Большинство гетероатомных соединений, обладая полярными свойствами, имеют поверхностное натяжение ниже, чем у углеводородов. Это очень важно, поскольку их наличие играет важную роль в образовании водонефтяных и газонефтяных эмульсий и в последующих процессах разрушения этих эмульсий.

Поверхностное натяжение существенно зависит от температуры и давления, а также от химического состава жидкости и соприкасающейся с ней фазы (газ или вода).

Рис. 3.18. Зависимость поверхностного натяжения от температуры:

1 – этан; 2 – n-бутан; 3 – n-гексан; 4 – n-октан; 5–8 – нефтяные фракции со средней молекулярной массой соответственно 140, 160, 200 и 240

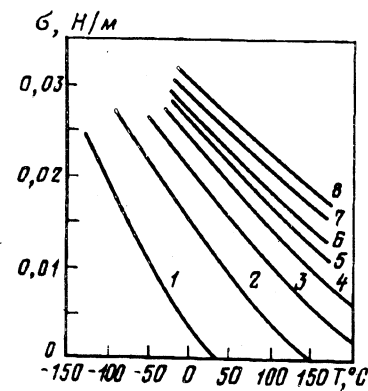
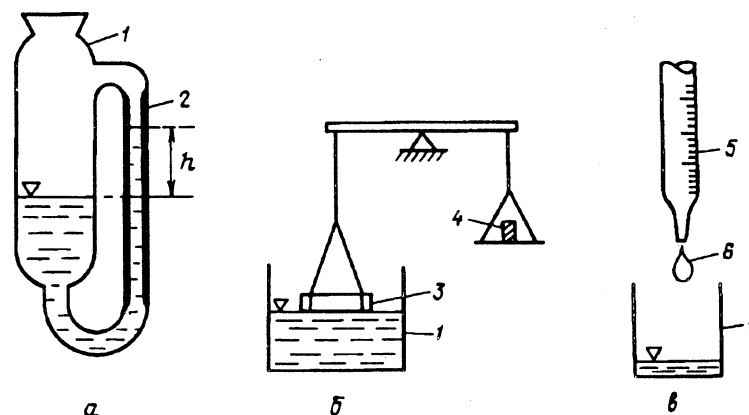


Рис. 3.19. Методы определения поверхностного натяжения – капиллярный (а), отрывом кольца (б) и по падению капли (в):

1 – сосуд; 2 – капилляр; 3 – кольцо; 4 – груз; 5 – бюретка; 6 – капля



Для некоторых легких углеводородов и нефтяных фракций зависимость поверхностного натяжения от температуры показана на рис. 3.18.

С увеличением давления поверхностное натяжение также уменьшается.

Методов экспериментального определения поверхностного натяжения существует достаточно много (рис. 3.19).

Капиллярный метод (рис. 3.19, а) основан на поднятии уровня жидкости в капилляре выше, чем в сообщающемся с ним сосуде, на величину h , зависящую от поверхностных свойств капилляра и жидкости.

Метод отрыва кольца (3.19, б) основан на прямом измерении усилия, необходимого для отрыва стандартного кольца от поверхности жидкости.

Метод отрыва капли (3.19, в) основан на измерении средней массы капли жидкости, оторвавшейся от калиброванно-

го отверстия бюретки. Этот метод является по принципу вариантом капиллярного, но точнее его, так как исключает погрешности, связанные с характером смачивания капилляра жидкостью.

Поверхностное натяжение нефтепродуктов может быть также найдено расчетным путем по уравнению

$$\sigma = 10^{-5} (5\rho_{20}^4 - 1,5). \quad (3.56)$$

Пересчет от одной температуры к другой можно вести по соотношению

$$\sigma_t = \sigma_0 - 10^{-3} K' (T - T_0), \quad (3.57)$$

где $K' = 0,07 \div 0,1$.

Применительно к нефтяным фракциям получено [65] также эмпирическое уравнение

$$\sigma = 681,3 / K [1 - (T / 13,488)^{1,7654} (\rho_{15}^{15})^{2,125}]^{1,2056}, \quad (3.58)$$

где K – фактор парафинистости; T – температура в К, при которой рассчитывается σ .

Значения поверхностного натяжения при 20 °С (в Н/м) некоторых веществ приведены ниже:

Гексан.....	0,0184	Нафталин.....	0,0280 (127 °С)
Октан.....	0,0219	Этиловый спирт.....	0,0220
Гексен.....	0,0249	Бензин автомобильный...	0,0216
Циклогексан.....	0,0280	Лигроин.....	0,0236
Бензол.....	0,0288	Керосин.....	0,0266
Толуол.....	0,0284	Дизельное топливо.....	0,0308

3.7. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

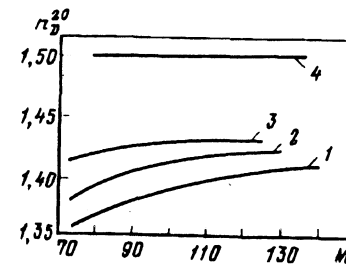
К оптическим свойствам нефти и ее фракций относят коэффициент лучепреломления, удельную рефракцию, цвет и оптическую активность. Все эти показатели существенно зависят от химической природы вещества, поэтому оптические свойства нефтепродуктов косвенно могут характеризовать их химический состав.

Коэффициент лучепреломления, иногда называемый показателем преломления, характеризует поворот падающего луча света в слое нефтепродукта относительно угла его падения, т. е.

$$n_D^{20} = \sin \alpha_1 / \sin \alpha_2, \quad (3.59)$$

где α_1 и α_2 – угол падающего луча и угол луча, проходящего через слой нефтепродукта; n_D^{20} – коэффициент лучепреломления.

Рис. 3.20. Зависимость коэффициента лучепреломления n_D^{20} от молекулярной массы M для парафиновых (1), олефиновых (2), нафтеновых (3) и ароматических (4) углеводородов



Поскольку $\alpha_1 > \alpha_2$, то всегда для нефтепродуктов $n_D^{20} > 1$. Показатель

преломления зависит от многих факторов, в частности:

он тем меньше, чем больше в углеводородах относительное содержание водорода (Н:С), т. е. чем меньше плотность вещества;

при равных значениях Н:С он больше для циклических углеводородов и меньше для алифатических, и по этому признаку углеводороды располагаются в ряду: ароматические > нафтенновые > парафиновые (для бензола $n_D^{20} = 1,5011$, циклогексана – 1,4262 и гексана – 1,3749);

он изменяется от температуры, учет которой производится по формуле

$$n_D^t = n_D^{20} - 0,0004(t - 20); \quad (3.60)$$

для различных групп углеводородов он в разной степени зависит от молекулярной массы (рис. 3.20).

Связь показателя преломления для нефтяных фракций с их плотностью (т. е. с химическим составом) наглядно иллюстрирует приведенная выше формула БашНИИ НП (3.12), в которой значение n_D^{20} используется как опорная величина для нахождения плотности.

Показатель преломления смеси углеводородов (или нефтяных фракций) вычисляют по правилу аддитивности:

$$n_{D(см)}^{20} = n_{D(1)}^{20} v_1 + n_{D(2)}^{20} v_2 + \dots + n_{D(m)}^{20} v_m, \quad (3.61)$$

где $v_1, v_2, \dots, v_m$ – содержание в смеси компонентов 1, 2, ..., m в объемных долях ($v_1 + v_2 + \dots + v_m = 1$); $n_{D(1)}^{20}, n_{D(2)}^{20}, \dots, n_{D(m)}^{20}$ – показатели преломления соответствующих компонентов смеси.

Показатель преломления, являясь функцией химического состава, широко применяется также при экспериментальном определении группового химического состава нефтепродуктов (в частности, бензиновых фракций) из соотношения

$$x_{Ар} = (n_{D(0)}^{20} - n_{D(к)}^{20}) / b, \quad (3.62)$$

где $n_{D(0)}^{20}$ и $n_{D(к)}^{20}$ – показатели преломления до и после удаления ароматических углеводородов из бензина; b – приращение n_D^{20} на 1% содержания ароматических

ских углеводородов в бензине; $x_{\text{Ар}}$ – содержание ароматических углеводородов.

Экспериментально показатель преломления определяют с помощью рефрактометров: при обычном дневном освещении – на ИРФ-22 или специальным монохроматическим светом – ИРФ-23. Точность этих рефрактометров соответственно $2 \cdot 10^{-4}$ и $1,5 \cdot 10^{-5}$.

Удельная рефракция – это производная величина, связывающая показатель преломления с плотностью:

$$R = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \frac{1}{\rho_4^{20}} = \text{const}, \quad (3.63)$$

где R – удельная рефракция; ρ_4^{20} – относительная плотность.

Величиной R пользуются при определении структурно-группового химического состава масел.

Произведение удельной рефракции на мольную массу называют *молекулярной рефракцией*, т. е.

$$R_M = [(n_D^{20})^2 - 1] / [(n_D^{20})^2 + 2] (M / \rho_4^{20}). \quad (3.64)$$

Молекулярная рефракция аддитивна для индивидуальных углеводородов, ее значениями удобно пользоваться для анализа химического состава сложных смесей. В частности, установлено, что удлинение молекулы алкана на одну группу CH_2 увеличивает молекулярную рефракцию на 4,6 единицы.

Цвет нефтепродуктов является внешним, визуальным проявлением их химического состава, в частности, содержания в них смол и асфальтенов, обладающих сильными красящими свойствами. Кроме смол и асфальтенов цвет нефтепродуктам (особенно светлым) придают продукты окисления углеводородов и некоторые олефиновые углеводороды. Чем тяжелее по фракционному составу нефтепродукт, тем больше в его составе смол и асфальтенов и тем он темнее по цвету. Поэтому по цвету нефтепродукта судят о степени удаления из него смол и асфальтенов или продуктов окисления, и в тех случаях, когда наличие этих примесей для потребителя недопустимо, цвет является одним из показателей, нормируемых по ГОСТ.

Строгих количественных оценок цветности нет, и для определения цвета нефтепродуктов используют инструментальные методы, основанные на сопоставлении их цвета с эталонами. На метод определения цвета существуют два отечественных стандарта – ГОСТ 2667–82 (для светлых нефтепродуктов на колори-

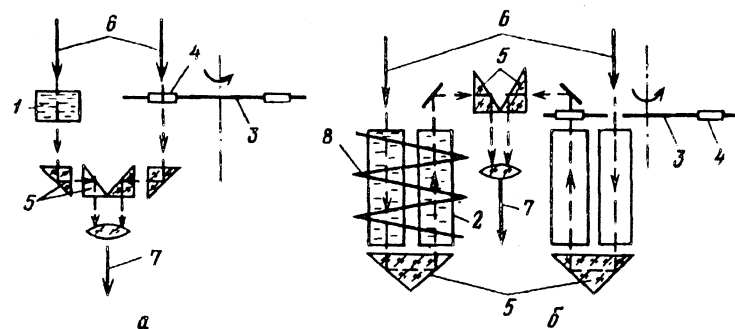


Рис. 3.21. Оптические схемы колориметров КНС-1 (а) и КНС-2 (б):

1, 2 – кюветы с нефтепродуктом; 3 – диск с набором цветных эталонов (4); 5 – призмы; 6 – луч от источника света; 7 – луч в окуляре наблюдателя; 8 – змеевик для термостатирования кюветы

метрах ЦНТ и КНС-1) и ГОСТ 25337–82 (для нефтяных парафинов на колориметре КНС-2).

Оптические схемы этих колориметров приведены на рис. 3.21. Сущность метода, реализуемого на КНС-1 (рис. 3.21, а), состоит в том, что в специальную прозрачную кювету заливают испытуемый нефтепродукт (например, дизельное топливо), включают источник света и через систему призм наблюдают в окуляр цвет прошедшего через слой нефтепродукта луча (слева в окуляре). Вращением диска 3, в котором имеется по кругу 21 светофильтр, устанавливают на пути луча 1 тот из них, который по цвету близок или совпадает с цветом нефтепродукта (справа в окуляре).

Измеренный цвет указывают номером светофильтра КНС-1.

По своему принципу КНС-2 аналогичен КНС-1, но сложнее последнего из-за того, что цвет парафина измеряют в расплавленном состоянии при 75°C . Используемая при этом кювета представляет собой двухканальный сосуд с оптической призмой внизу для поворота луча света на 180° , обогреваемый жидкостью из термостата. Цвет подбирают также поворотом диска со светофильтрами до совмещения цветности полей в окуляре (парафина и светофильтра).

Оптическая активность – это свойство нефтепродуктов поворачивать вокруг оси (вращать) плоскость луча поляризованного света (главным образом вправо). Измерение угла вращения производят при помощи поляриметров. Природа этого явления не до конца ясна, однако многие исследователи считают, что оно связано с присутствием в нефтях полициклических нафтен и аренов. Например, из фракции нигерийской нефти $340 - 550^\circ\text{C}$ были выделены две фракции с оптической активностью $17,6^\circ$ и

14,5 °, содержащие полициклические углеводороды с числом колец в молекуле до пяти [43]. По оптической активности углеводороды располагаются в ряду (по убыванию): полициклические циклоалканы, циклоалканоарены, полициклические арены, моноциклические арены – алканы.

3.8. ХАРАКТЕРНЫЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Под характерными понимают температуры, характеризующие те или иные физические свойства или фазовые переходы нефтепродуктов. К ним относятся температуры вспышки, воспламенения, самовоспламенения, помутнения, начала кристаллизации, застывания, плавления, размягчения, начала каплепадения, хрупкости, полного растворения в анилине (анилиновая точка). Все эти температуры являются показателями потребительских свойств тех или иных нефтепродуктов и входят в соответствующие стандарты.

3.8.1. Температура вспышки

Температурой вспышки называют ту минимальную температуру, при которой образующиеся над поверхностью нефтепродукта в стандартных условиях пары в смеси с воздухом образуют горючую смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени и гаснущую из-за недостатка горючей массы в этой смеси.

Эта температура является характеристикой пожароопасных свойств нефтепродуктов, и на ее основе классифицируют объекты нефтепереработки по категориям пожарной опасности.

Для индивидуальных углеводородов существует определенная количественная связь температуры вспышки и температуры кипения, выражаемая соотношением

$$T_{\text{всп}} = 0,736 T_{\text{кип}}, \quad (3.65)$$

где $T_{\text{всп}}$ и $T_{\text{кип}}$ в К.

Для нефтепродуктов, выкипающих в широком интервале температур, такую зависимость установить нельзя, но наблюдается зависимость их от испаряемости, являющейся функцией температур выкипания. Чем легче нефтяная фракция (меньше ее температура кипения), тем ниже ее температура вспышки (для бензиновых фракций она составляет, например, минус 40 °С, для керосинов и дизельных топлив 35 – 60 °С, а для масел 130 – 250 °С).

Температура вспышки – параметр очень чувствительный к наличию летучих веществ: небольшие их примеси, например в тяжелых маслах, существенно снижают эту температуру.

Существует два стандартных метода определения температуры вспышки: в открытом и закрытом тиглях.

В открытом тигле (ГОСТ 26378–84) эту температуру определяют для различных нефтепродуктов.

Сущность метода (метод Бренкена) заключается в том, что стандартный тигель с залитым в него до определенной метки нефтепродуктом помещают в обогреваемую баню и ведут нагрев с определенной скоростью. Температуру контролируют термометром, помещенным в тигель.

За 10 °С до предполагаемой температуры вспышки по краю тигля на расстоянии 10–15 мм от уровня нефтепродукта медленно проводят зажигательное приспособление с длиной пламени 3 – 4 мм.

Если при этом не произошла вспышка, нагрев продолжают и операцию с поднесением пламени повторяют через каждые 2 °С. Температуру, при которой произойдет вспышка паров в тигле, фиксируют как температуру вспышки.

В закрытом тигле (ГОСТ 6356–75) температуру вспышки определяют в специальном аппарате по ГОСТ 1421 – 79, имеющем тигель с крышкой и систему автоматического поднесения пламени при открывании крышки тигля.

После подготовки этого аппарата (промывки и осушки тигля, защиты от движения воздуха и др.) в тигель до метки заливают нефтепродукт, помещают его в нагревательную ванну с установленным в ней термометром. В процессе нагрева нефтепродукт в тигле перемешивают мешалкой с частотой вращения 90 – 120 об/мин, а нагрев ведут со скоростью 5 – 6 °С в мин.

Определение температуры вспышки начинают за 10 °С до предполагаемой температуры вспышки (если она ниже 50 °С) и за 17 °С – если она выше 50 °С.

Определение проводят через каждый градус, причем в момент определения прекращают перемешивание, включают механизм открывания крышки тигля, который одновременно опускает на 1 с в паровое пространство тигля зажигатель, и следят за вспышкой. Если она произойдет, то температуру фиксируют как искомую, если нет – продолжают нагрев и определение.

Температуры вспышки, полученные двумя этими методами, существенно отличаются друг от друга: в открытом тигле она всегда выше, чем в закрытом, где пары накапливаются быстрее и горючая смесь образуется при более низкой температуре. С повышением температур кипения нефтяной фракции эта разница возрастает.

Все вещества, имеющие температуру вспышки в закрытом тигле ниже 61 °С, относят к легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ), которые в свою очередь подразделяются на осо-

боопасные ($t_{всп}$ ниже минус 18 °С), постоянно опасные ($t_{всп}$ от минус 18 до 23 °С) и опасные при повышенной температуре ($t_{всп}$ от 23 до 61 °С).

Как уже отмечалось, по температуре вспышки судят о пожароопасности нефтепродукта, причем эта температура соответствует минимальной концентрации паров нефтепродукта в воздухе, при которой такая горючая смесь вспыхивает (взрывается).

В этой связи следует сказать и о том, что для каждого горючего вещества существуют *пределы взрываемости его паров с воздухом* – нижний и верхний. *Нижний предел взрываемости* – это та минимальная концентрация паров горючего вещества в воздухе, при которой избыток воздуха, поглощая выделяющееся при загорании горючего тепло, не позволяет развиваться реакции горения.

Верхний предел взрываемости – это та максимальная концентрация паров горючего в воздухе, при которой недостаток кислорода не позволяет развиваться реакции горения.

Пределы взрываемости для углеводородов могут быть вычислены по формулам

$$N_n = 100/[4,85(m - 1) + 1]; \quad (3.66)$$

$$N_v = 100/[1,21(m + 1)], \quad (3.67)$$

где N_n и N_v – концентрации, соответствующие нижнему и верхнему пределу взрываемости, % (об.); m – число атомов кислорода, необходимое для горения одной молекулы углеводорода.

Значения N_n и N_v для некоторых углеводородов и веществ при нормальных условиях приведены ниже:

	N_n	N_v		N_n	N_v
Метан	5	15	Циклогексан	1,2	10,6
Этан	2,9	15	Бензол	1,4	7,1
Пропан	2,1	9,5	Толуол	1,3	6,7
Бутан	1,8	9,1	Оксид углерода	12,5	74,0
Пентан	1,4	7,8	Водород	4,0	75,0
Гексан	1,2	7,5	Этиловый спирт	3,6	19,0

С повышением температуры смеси интервал концентраций взрываемости несколько сужается [так, для пентана при 100 °С он соответственно равен 1,44% (об.) и 4,75% (об.)].

Увеличение давления смеси повышает верхний предел взрываемости (повышается парциальное давление кислорода).

3.8.2. Температура воспламенения

Температурой воспламенения называют минимально допустимую температуру, при которой смесь паров нефтепродукта с воздухом над его поверхностью при поднесении пламени вспыхивает

и не гаснет в течение определенного времени, т. е. концентрация горючих паров такова, что даже при избытке воздуха горение поддерживается.

Определяют температуру воспламенения прибором с открытым тиглем, и по своему значению она на десятки градусов выше температуры вспышки в открытом тигле.

3.8.3. Температура самовоспламенения

Температурой самовоспламенения называют такую температуру, при которой соприкосновение нефтепродукта с воздухом вызывает его воспламенение и устойчивое горение без поднесения источника огня.

Определяют ее по ГОСТ 13920–68 в открытой колбе нагреванием до появления пламени в колбе, и она на сотни градусов выше температур вспышки и воспламенения (бензины 400 – 450 °С, керосины 360 – 380 °С, дизельные топлива 320 – 380 °С, мазуты 280 – 300 °С).

Температура самовоспламенения зависит не от испаряемости, а от химического состава нефтяной фракции. Наибольшей температурой самовоспламенения обладают ароматические углеводороды, наименьшей – парафиновые. Чем выше молекулярная масса углеводородов, тем ниже температура самовоспламенения, так как последняя зависит от окислительной способности. С повышением молекулярной массы углеводородов их окислительная способность возрастает, и они вступают в реакцию окисления (обуславливающую горение) при более низкой температуре.

Температура самовоспламенения характеризует также пожароопасные свойства нефтепродуктов при их внезапном контакте с воздухом (например, при внезапных течах из трубопроводов, задвижек и др.). Так, часто пропуски фланцевых соединений, из которых вытекает горячий нефтепродукт, являются причиной серьезных пожаров и аварий на технологических установках переработки нефти из-за самовоспламенения нефтепродукта.

3.8.4. Температура помутнения

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

Определяют эту температуру стандартным методом (ГОСТ 5066–56) для авиабензинов, авиационных керосинов и дизельных топлив. Для этого в две стандартные пробирки с двойными

стенками во внутренние пробирки заливают образец испытуемого топлива (до метки). На корковой пробке в пробирки вставляют термометры и проволоочные мешалки.

Первую пробирку устанавливают в бане с охлаждающей смесью, а вторую – на штативе для пробирок.

При постоянном перемешивании первую пробирку охлаждают и за 5 °С до ожидаемой температуры помутнения быстро вынимают из бани, опускают в стакан со спиртом и вставляют в штатив рядом с первой контрольной пробиркой. Если в проходящем свете прозрачность топлива в первой пробирке не изменилась, то ее вновь устанавливают в баню и продолжают охлаждение. Дальнейшие контрольные наблюдения ведут через каждый градус, и та температура, при которой появится мутность в первой пробирке по сравнению с контрольной, принимается за температуру помутнения.

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

В связи с тем, что эти топлива содержат какое-то количество *n*-алканов и небольшие примеси воды, причиной их помутнения является начало образования по всему объему топлива мелких кристалликов именно этих углеводородов.

3.8.5. Предельная температура фильтруемости

Предельная температура фильтруемости (ПТФ) также характеризует низкотемпературные свойства топлив (главным образом дизельных).

Сущность метода ее определения по ГОСТ 22254–76 состоит в том, что образец испытуемого топлива при постепенном охлаждении и фиксации температуры через 1 °С просасывают под вакуумом (остаточное давление 1,96 кПа) через стандартный фильтр. За ПТФ принимают ту температуру, при которой прохождение топлива через фильтр прекращается. Это связано с тем, что при определенной температуре образуется достаточно много кристаллов парафина, которые, осаждаясь на поверхности фильтра, прочно его забивают.

Обычно ПТФ ниже температуры помутнения на несколько градусов (3 – 8 °С). ПТФ является важной характеристикой, особенно для топлив утяжеленного фракционного состава.

3.8.6. Температура начала кристаллизации

Температура начала кристаллизации является характеристикой низкотемпературных свойств авиационных топлив (бензинов и керосинов), в составе которых практически отсутствуют *n*-алканы и начало кристаллообразования в которых (кристал-

лизуются нафтеноароматические углеводороды) происходит при температурах ниже минус 50 °С.

Сущность метода (тот же ГОСТ 5066–56) в принципе не отличается от описанного выше для температуры помутнения, но охлаждающая баня выполняется в виде сосуда Дьюара и не используют контрольную пробирку. Наблюдение за появлением первых кристаллов в проходящем свете проводят визуально, и при их появлении фиксируют температуру начала кристаллизации.

Так же как и температура помутнения, температура начала кристаллизации характеризует предельную температуру фильтрации топлива, т. е. нормальную работу фильтров тонкой очистки топлива в системе подачи его в двигатель.

3.8.7. Температура застывания

Температура, при которой нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность, называется *температурой застывания*. Она также является характеристикой низкотемпературных свойств топлив и масел и определяет транспортабельность их при низких температурах и обустройство топливных систем двигателей и других энергоустановок.

Определяют эту температуру стандартным методом (ГОСТ 20287–74), сущность которого состоит в следующем. В стандартную плоскодонную пробирку диаметром 30 мм заливают до метки предварительно нагретый до 3 – 45 °С и профильтрованный нефтепродукт и закрывают пробкой с термометром. Пробирку вставляют в специальную муфту охлаждающей бани и охлаждают. За 9 – 12 °С до предполагаемой температуры застывания пробирку вынимают из бани и наклоняют. Если уровень подвижен, то охлаждение продолжают и через каждые 3 °С операцию контроля уровня повторяют. Когда же при очередном контроле уровня он остается неподвижным, пробирку кладут в горизонтальное положение и наблюдают за поверхностью нефтепродукта в течение 5 с. Если смещения поверхности за это время не происходит, то соответствующую температуру фиксируют как температуру застывания.

Потеря подвижности нефтепродукта связана с явлениями фазовых переходов вещества и переходом его из области обычной вязкости к структурной.

В продуктах, содержащих парафиновые углеводороды, такой переход вызван возникновением множества кристаллов, образующих по всему объему кристаллический каркас, внутри ячеек которого остается незастывшая часть продукта (нафтеноароматическая). Неподвижность нефтепродукта (застывшее состоя-

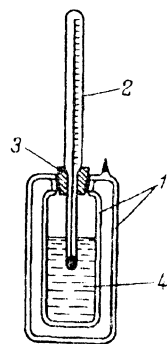
ние) в этом случае определяют прочность и густота образующегося каркаса из кристаллов парафинов и возросшая вязкость иммобилизованной жидкой фазы.

Нефтепродукты, не содержащие парафиновых углеводородов или содержащие их мало, теряют подвижность (застывают) вследствие перехода в коллоидное (стеклообразное) состояние, где резко возрастает их вязкость.

3.8.8. Температура плавления

Температура плавления характеризует свойства твердых кристаллических нефтепродуктов – парафинов, церезинов и восков, она также определяет температуру фазового перехода, но из твердого состояния в жидкое.

Температуру плавления определяют по ГОСТ 4255–75 по методу Жукова на приборе его же имени, показанном на рис. 3.22.



Определение выполняется следующим образом. Образец испытуемого нефтепродукта расплавляют, тщательно перемешивают и при температуре на 8–10 °С выше предполагаемой температуры плавления заливают в прозрачный сосуд Дьюара прибора Жукова. В сосуд вставляют термометр на пробке и выдерживают до тех пор, пока температура не станет выше предполагаемой температуры плавления на 3 – 4 °С. После этого прибор встряхивают, тщательно перемешивая содержимое, ставят его на стол и через каждую минуту отсчитывают температуру с погрешностью не более 0,1 °С. Скорость падения температуры вначале большая, затем она замедляется и даже прекращается, а после этого снова скорость падения температуры возрастает.

Рис. 3.22. Прибор Жукова:

1 – прозрачный сосуд Дьюара; 2 – термометр; 3 – пробка; 4 – испытуемый образец

За температуру плавления нефтепродукта принимают ту, которая остается постоянной не менее чем на протяжении 3-х отсчетов (в течение 3-х мин).

3.8.9. Температура размягчения

Одной из физических характеристик группы твердых, но коллоидообразных нефтепродуктов (гудроны, битумы, пеки) является *температура размягчения*. Строго говоря, поскольку размягчение – понятие субъективное и не характеризуется фазовым переходом, определяют его условным методом.

Для определения температуры размягчения используют метод кольца и шара (КиШ) по ГОСТ 11506–73. По этому методу расплавленный битум заливают в стандартное медное

кольцо, выдерживают его до полного застывания. Затем поверх битума кладут стальной шарик определенного размера и вместе с термометром кольцо помещают в стакан с водой. Нагревают воду в стакане со скоростью не более 5 °С в минуту и следят за шариком. Температура, при которой шарик под действием собственной силы тяжести пройдет слой битума в кольце и коснется контрольного диска под кольцом, принимается за температуру размягчения.

3.8.10. Температура каплепадения

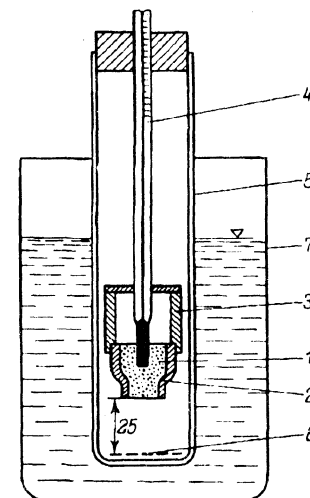
Температурой каплепадения называют минимальное ее значение, при котором из отверстия стандартной чашечки упадет первая капля или столбик консистентного продукта и, выходя из этого отверстия, коснется дна пробирки.

Прибор для ее определения схематично показан на рис. 3.23.

Образец консистентного нефтепродукта (битума, воска, солидола, вазелина и т.п.) помещают в чашечку 2 и вставляют последнюю в гильзу 3 термостата 4. Избыток нефтепродукта, вышедший при этом из нижнего отверстия чашечки, срезают ножом. Термометр с чашечкой на конце помещают в пробирку 5 на пробке так, чтобы от чашечки до дна пробирки расстояние составляло 25 мм; на дно пробирки помещают кружок бумаги 6. Все это устройство кладут в водяную баню и нагревают ее содержимое со скоростью 1 °С в минуту (начиная с температуры на 20 °С ниже ожидаемой температуры каплепадения). В момент падения первой капли из чашечки или касания дна пробирки столбиком нефтепродукта фиксируют искомую температуру.

Рис. 3.23. Прибор для определения температуры каплепадения:

1 – испытуемый образец; 2 – чашка; 3 – гильза термометра; 4 – термометр; 5 – пробирка; 6 – кружок бумаги; 7 – водяная баня (термостат)



Температурой каплепадения характеризуют консистентные или пластичные свойства нефтепродуктов, имеющие значение при их применении (плавление технических консистентных смазок или текучесть битумов).

3.8.11. Температура хрупкости

Температура хрупкости характеризует низкотемпературные свойства гудронов и битумов, т. е. склонность их к растрескиванию и ломке при низких температурах.

Метод определения этой температуры (по ГОСТ 11507–78) состоит в том, что на стандартную пластину ($41 \times 20 \times 0,15$ мм) наносят слой расплавленного битума, и после его отверждения пластину помещают в аппарат Фрааса. Этот аппарат включает в себя прозрачный сосуд Дьюара с охлаждающей смесью, в которую погружается пробирка с устройством для изгибания пластин с битумом (две концентрические трубки с захватами, между которыми укрепляется в пазах пластина). Изгиб пластины обеспечивается сближением захватов на 3,5 мм, за счет чего пластина изгибается дугообразно.

Медленно понижают температуру в аппарате со скоростью 1°C в минуту и за 10°C до ожидаемой температуры хрупкости равномерным вращением механизма изгиба пластины максимально изгибают пластину и затем обратным вращением выпрямляют (весь цикл совершают за 20 – 24 с). Операцию эту повторяют через каждую минуту и следят за состоянием поверхности битума на пластине. В момент появления первой трещины на пленке битума фиксируют искомую температуру хрупкости.

Для большинства битумов эта температура ниже нуля (минус $10 \div$ минус 30°C).

3.8.12. Температура полного растворения в анилине (“анилиновая точка”)

Анилиновой точкой называют минимальную температуру, при которой равные объемы анилина и испытуемого нефтепродукта полностью растворяются, превращаясь в однородный раствор. Известно, что растворимость различных групп углеводородов в анилине различна: в нем хорошо растворяются ароматические углеводороды и плохо – парафиновые. С повышением температуры растворимость растет, но опять же быстрее для ароматических и медленнее для парафиновых, т. е. анилиновая точка для первых ниже, чем для вторых.

Определяя температуру полного растворения какого-либо нефтепродукта (обычно это моторные топлива – бензин, керосин, дизельное топливо), мы характеризуем косвенно его групповой химический состав. Чем выше анилиновая точка, тем более парафинистым является нефтепродукт, и чем ниже эта точка, тем больше в нем ароматических углеводородов.

Стандартный метод определения анилиновой точки (ГОСТ 12329–77) состоит в следующем. В пробирку помещают по 3 мл анилина и испытуемого нефтепродукта. Пробирку закрывают пробкой с термометром и мешалкой и помещают в баню. Нагрев бани ведут со скоростью $1 - 3^\circ\text{C}/\text{мин}$ (перемешивая со-

держимое пробирки) до полной прозрачности содержимого пробирки, после чего охлаждают со скоростью $0,5 - 1,0^\circ\text{C}/\text{мин}$ до появления первых признаков мути. В момент распространения мути на все содержимое пробирки фиксируют температуру анилиновой точки.

Анилиновую точку широко используют для характеристики группового химического состава топлив и расчета по ней других, связанных с химическим составом физико-химических свойств.

Так, по ГОСТ 10245–62 с помощью анилиновой точки определяют содержание ароматических углеводородов в нефтяных парафинах.

3.8.13. Температура точки росы (“точка росы”)

Точка росы обычно характеризует влагосодержание природных и других газов. Присутствие влаги в них нежелательно как из-за выпадения ее в процессе сжатия, переработки и транспортировки газа, так и из-за образования гидратных соединений, забивающих транспортные коммуникации и запорную арматуру. Поэтому углеводородные и другие газы почти всегда подвергают осушке, и мерой глубины такой осушки является точка росы – температура, при которой в газе образуется капельная влага.

Для природных углеводородных газов, не содержащих капельных взвесей углеводородов и других веществ, температуру точки росы определяют по ГОСТ 20061–84 с помощью металлического охлаждаемого зеркала: газ пропускают над этим зеркалом при непрерывном его охлаждении (специальным охлаждающим газом с обратной стороны зеркала) со скоростью 1°C в минуту и следят за зеркалом. При первых признаках запотевания зеркальной поверхности фиксируют температуру точки росы при данном давлении. Давление в приборе обычно устанавливают равным давлению в точке отбора пробы газа.

Для более жирных углеводородных газов (попутные газы, газы с газоперерабатывающих заводов) существуют другие методы определения содержания влаги и точки росы по ГОСТ 20060–83 – конденсационный метод, электролитический и абсорбционный.

3.9. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТЕПРОДУКТОВ

Под электрическими свойствами нефтепродуктов обычно понимают явления, происходящие в них под воздействием электричества.

К важнейшим показателям, характеризующим эти свойства, относятся электропроводимость, электровозбудимость, диэлек-

трическая прочность и тангенс угла диэлектрических потерь. Все они являются показателями качества нефтепродуктов, обуславливающими их применение у потребителей (в трансформаторах, конденсаторах, выключателях высокого напряжения, маслонаполненных кабелях, при перекачках и т. д.).

Электропроводимость – величина, обратная электрическому сопротивлению; для нефтепродуктов это очень малая величина: для чистых и сухих нефтепродуктов лежит в интервале от $2 \cdot 10^{-10}$ до $3 \cdot 10^{-18}$ (Ом · см)⁻¹, т. е. нефтепродукты являются хорошими диэлектриками.

Это дает основание применять их в качестве изолирующей среды в самых различных электрических и электронных аппаратах высокого напряжения (трансформаторное и кабельное масла, парафин, битум).

Электропроводимость нефтепродуктов заметно снижается при наличии в них влаги или посторонних примесей. В такой же зависимости она меняется при повышении температуры.

Для определения электропроводимости, как и других электрических свойств, существуют специальные методики, входящие в комплекс методов квалификационной оценки топлив и масел.

Электровозбудимость – свойство нефтепродуктов (как и всех диэлектриков) накапливать и удерживать статический электрический заряд, возникающий от трения при их движении. Величина такого заряда может достигать сотни вольт, и это может стать причиной взрыва или пожара, если от этого заряда возникнет искра в паровоздушной среде.

Предотвращают такую опасность двумя путями – заземлением коммуникаций, по которым перекачивается нефтепродукт, или добавлением к нему антистатических (электропроводящих) присадок в небольших количествах (тысячные доли процента). Обычно это нафтенаты хрома и кобальта, а также хромовые соли синтетических жирных кислот.

Качество нефтепродукта с добавленным антистатиком характеризуют удельной электрической проводимостью. В частности, для реактивных топлив эта величина определяется стандартным методом по ГОСТ 25950–83.

Диэлектрическая прочность, или *пробивное напряжение*, – это то минимальное напряжение электрического тока, при котором между двумя дисками (диаметром 25 мм) электродов, помещенными в нефтепродукт на расстоянии 2,5 мм друг от друга, проскакивает электрическая искра. Этот показатель очень важен для всех электрических аппаратов высокого напряжения, заполненных нефтепродуктом, так как он определяет их безопасную и устойчивую работу.

Величина пробивного напряжения зависит от многих факторов, таких как химический состав нефтепродукта (наличие в нем полярных соединений), содержание влаги, содержание механических примесей (пыль, волокна и т. д.), температура, давление.

Наличие полярных соединений в масле (например, смол) снижает пробивное напряжение. Особенно резко оно снижается от присутствия влаги. Так, если для абсолютно сухого масла оно достигает значения 200 – 210 кВ/см, то при влажности масла 0,002% (мас.) оно снижается почти вдвое (120 кВ/см), а при влажности 0,01% (мас.) достигает 35 – 40 кВ/см и далее (до влажности 0,1%) меняется незначительно.

Влияние температуры нефтепродукта на пробивное напряжение имеет экстремальный характер: до температур 60 – 80 °С оно растет (например, для масла от 80 до 160 кВ/см), а при дальнейшем повышении температуры – медленно снижается (до 100 кВ/см при температуре 150 – 160 °С).

Повышение давления способствует увеличению пробивного напряжения, а под вакуумом оно ниже, чем при атмосферном давлении.

Для масел, используемых в трансформаторах, пробивное напряжение не должно быть ниже 40 кВ/см, а в маслонаполненных кабелях – не ниже 150 кВ/см.

Тангенс угла диэлектрических потерь (ТУДЭП) – показатель изоляционных свойств масел, используемых в трансформаторах, конденсаторах и кабелях высокого напряжения.

Известно, что при прохождении электрического тока по проводнику в среде диэлектрика происходит нагрев последнего за счет электрического поля вокруг проводника тока.

Электрическая энергия, затрачиваемая на нагрев окружающего диэлектрика (изоляции), называется диэлектрическими потерями. Эти потери зависят от электропроводных свойств масел и в частности от наличия в них полярных веществ, на поляризацию молекул которых в основном идут потери энергии. Чем глубже очищено масло от полярных соединений (смол, асфальтенов, высокомолекулярных ароматических гетероатомных веществ), тем меньше диэлектрические потери в масле. Мерой этих потерь является величина ТУДЭП, нормируемая для электроизоляционных масел и зависящая от температуры: она возрастает с ростом последней. Для трансформаторных масел ТУДЭП при 90 °С должен составлять не более 0,5, а для кабельных масел (разных марок) при 100 °С – от 0,01 до 0,003.

3.10. ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА

Тепловые свойства нефти имеют важное значение в технологии ее переработки, поскольку все технологические процессы связаны с процессами нагревания и охлаждения, а их расчет соответственно базируется на знании тепловых свойств. К ним относятся все известные тепловые физические величины (теплоемкость, теплопроводность, энтальпия и др.), но применительно к нефтяным фракциям, имеющим очень сложный химический состав, определение этих величин носит специфичный характер и требует специального рассмотрения.

3.10.1. Удельная теплоемкость

Удельная теплоемкость для жидких нефтепродуктов определяется как количество тепловой энергии в Дж, затрачиваемой на нагрев 1 кг нефтепродукта на 1 К:

$$C_t = dq/dT. \quad (3.68)$$

Поскольку C_t зависит от температуры, то в действительности ее определяют как среднюю величину в интервале температур T_1 и T_2 [в Дж/(кг · К)]:

$$C_{cp} = q/(T_2 - T_1), \quad (3.69)$$

где q – количество тепла, затраченное на нагрев 1 кг вещества от T_1 до T_2 , Дж.

Удельная теплоемкость углеводородов и нефтяных фракций существенно зависит от их химического строения и состава, и ее точное значение может быть получено только постановкой специального эксперимента.

Однако обобщение большого экспериментального материала позволило к сегодняшнему дню иметь серию графиков и справочных таблиц, которые нашли широкое применение в нефтепереработке. Наиболее полно этот материал собран в [59], куда вошли работы многих ученых-теплофизиков Киевского термодинамического центра, Грозненского нефтяного института и др.

Одними из первых в области **расчетных методов** определения тепловых свойств нефтяных фракций были работы американских ученых Крэга, Итона и др.

В частности, для определения удельной теплоемкости жидких нефтепродуктов широко известна формула Крэга:

$$C = (4,187/\sqrt{\rho_{15}^{15}})(0,403 + 0,00081t), \quad (3.70)$$

где t – температура, °С; C – удельная теплоемкость, кДж/(кг · К).

Впоследствии им же была получена уточненная зависимость, более полно учитывающая химический состав фракции путем ввода в расчет фактора парафинистости K .

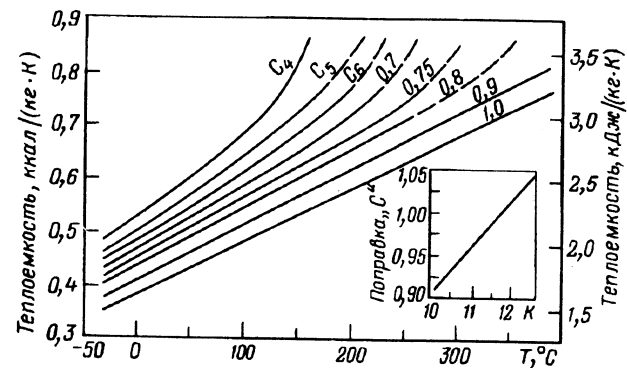


Рис. 3.24. Зависимость теплоемкости жидких углеводородов и нефтяных фракций от температуры (C_4 , C_5 , C_6 – соответственно n -бутан, n -пентан и n -гексан. Цифры на остальных кривых – относительная плотность фракций ρ_4^{20} ; K – фактор парафинистости)

Построенный по этой формуле график показан на рис. 3.24. Теплоемкость определяют при заданной температуре для чистых углеводородов нормального строения (C_4 , C_5 , C_6) и нефтяных фракций с различными относительными плотностями (цифры на кривых). Найденное значение теплоемкости умножают на поправочный коэффициент, определяемый в зависимости от фактора парафинистости по графику в правом нижнем углу этого рисунка. Основной график построен для $K = 11,8$, поэтому при таком значении K поправочный коэффициент равен единице.

Результаты последующих исследований позволили уточнить методы расчета теплоемкостей чистых углеводородов и нефтяных фракций.

Рис. 3.25 [59] позволяет найти удельную теплоемкость углеводорода любого типа, для каждого из которых в центре номограммы имеется самостоятельная шкала. На этих шкалах отложены приведенные температуры. Шкала n соответствует числу атомов углерода в молекуле углеводорода.

Теплоемкость определяют проведением луча через две точки: n и $T/T_{кр}$. Если луч (а) попадает на правую шкалу, то по ней отсчитывают теплоемкость (до $C_p = 0,74$). Если луч (б) выходит за верхний предел этой шкалы, то по верхней шкале находят коэффициент K и теплоемкость рассчитывают по формуле

$$C_p = 0,74 + K(0,02 - 0,1). \quad (3.71)$$

Для нефтяных фракций теплоемкость легко определяется по номограмме, приведенной на рис. 3.26 [59], по относительной плотности и фактору парафинистости (показано на рисунке пунктиром).

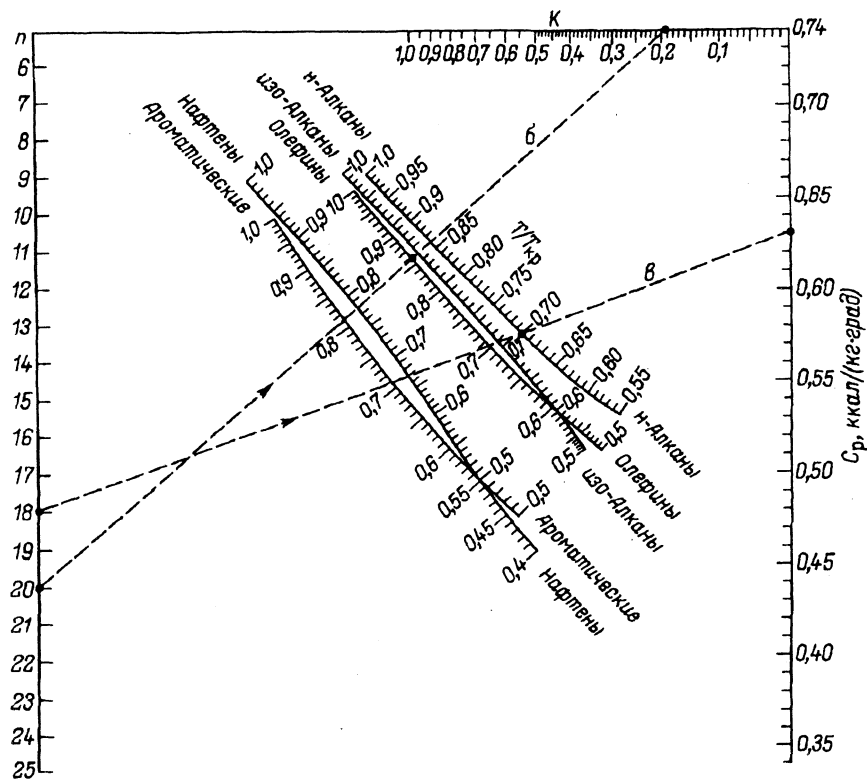


Рис. 3.25. Номограмма для определения удельной теплоемкости жидких углеводородов (K – фактор парафинистости; $T/T_{кр}$ – приведенная температура)

Теплоемкость веществ в паровой фазе зависит не только от их химического строения (или состава) и температуры, но и от давления. Кроме того, в этом случае различными по значениям являются теплоемкость при постоянном давлении (C_p) и теплоемкость при постоянном объеме (C_v), причем разность составит

$$C_p - C_v = R, \quad (3.72)$$

где R – газовая постоянная в $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

Такое же соотношение справедливо для мольных значений величин, входящих в формулу (3.71).

Изобарную теплоемкость чистых углеводородов в паровой фазе рассчитывают по формуле [59] [в $\text{ккал}/(\text{кг} \cdot \text{град})$]:

$$C_p = C_p^0 - \Delta C_p, \quad (3.73)$$

где C_p^0 – теплоемкость идеального газа; ΔC_p – поправка на давление, определяемая по таблицам, приведенным в [59]. Значения ее лежат в пределах от 2 до 20 $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

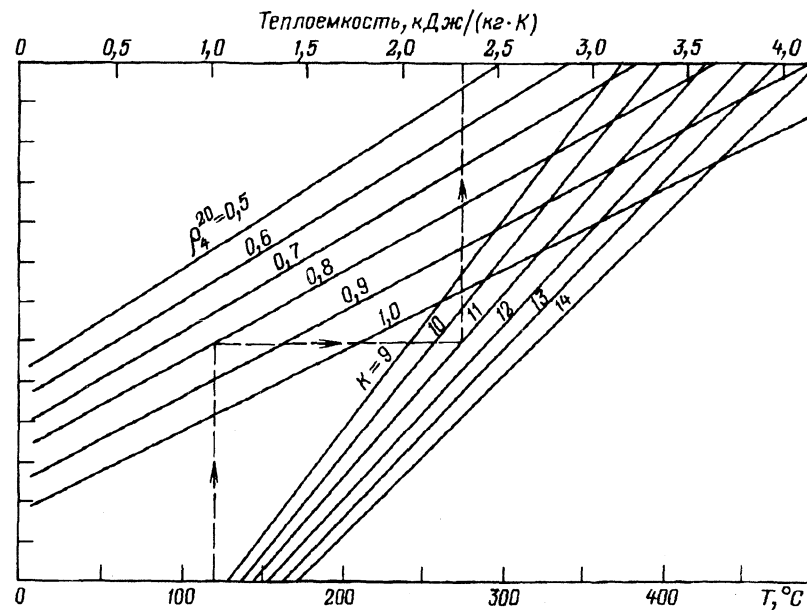


Рис. 3.26. Номограмма для определения теплоемкости жидких нефтяных фракций

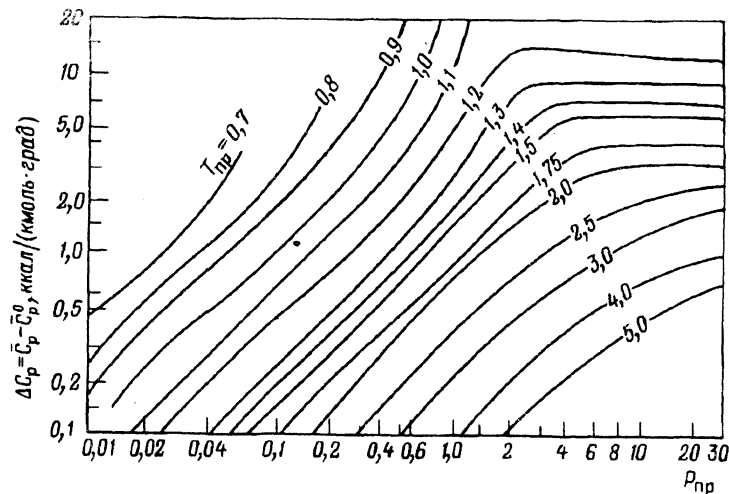


Рис. 3.27. Теплоемкость паров нефтяных фракций ($T_{пр}$ и $P_{пр}$ – приведенные температуры и давление)

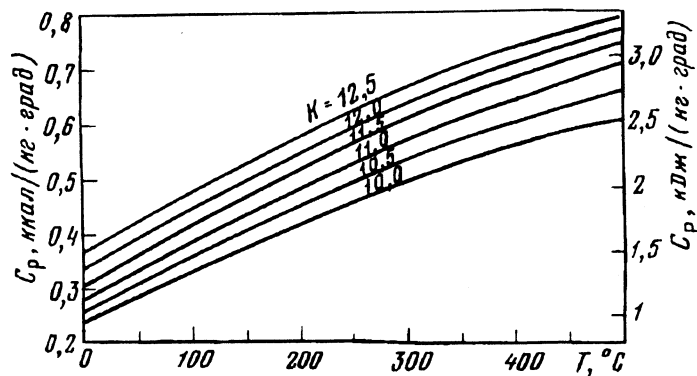


Рис. 3.28. Теплоемкость паров нефтяных фракций при давлениях не более 1,5 МПа

Для нефтяных паров зависимость изобарной мольной теплоемкости от температуры и давления показана на рис. 3.27, где оба этих параметра выражены приведенными значениями (по отношению к критическим).

При относительно небольшом (до 1,5 МПа) давлении массовую теплоемкость можно найти по упрощенному [59] графику (рис. 3.28).

В переработке нефти большая роль принадлежит водороду, который либо выделяется в технологическом процессе как побочный или конечный продукт, либо используется как реагент. По своим тепловым свойствам он существенно отличается от углеводородов, в частности, его теплоемкость в 5 – 6 раз выше, чем у последних.

Значения теплоемкости водорода C_p в интервале температур 0 – 500 °C и давлениях до 5 МПа составляют 13,5 – 15,0 кДж/(кг · К) [против 2,5 – 3,0 кДж/(кг · К) для углеводородов и нефтяных паров]. Точные значения можно найти в справочных таблицах [15].

Теплоемкость – аддитивная физическая величина, т. е. для смесей нефтепродуктов или их паров она может быть вычислена по правилу аддитивности по массовым долям компонентов смеси и их теплоемкостям.

3.10.2. Теплота парообразования

Для чистых углеводородов *теплота парообразования* – это количество энергии, затрачиваемое на превращение единицы их массы из жидкого состояния в парообразное.

Для неполярных веществ, какими являются углеводороды, это количество энергии зависит от температуры и их мольной

Рис. 3.29. График для определения зависимостей $\Delta S^{(0)}$ (1), $\Delta S^{(1)}$ (2) и $\Delta S^{(2)}$ (3) от приведенной температуры $T_{пр}$

массы и может быть вычислено по формуле

$$L = (T / M) [\Delta S^{(0)} + \omega \Delta S^{(1)} + \omega^2 \Delta S^{(2)}], \quad (3.74)$$

где L – теплота парообразования, кДж/кг; T – температура, К; M – мольная масса, кг/кмоль; ω – фактор ацентричности вещества; $\Delta S^{(0)}$ – энергия вещества, имеющего сферически симметричную молекулу, кДж/(кмоль · град); $\Delta S^{(1)}$ и $\Delta S^{(2)}$ – поправочные функции.

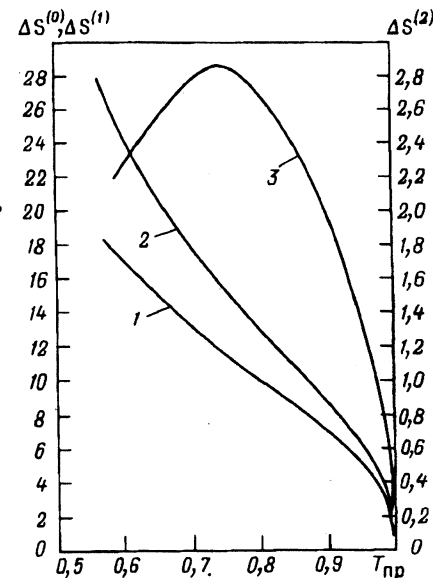
Значения функций ΔS в формуле (3.74) можно определить по графику на рис. 3.29, а фактор ацентричности – из справочных таблиц для углеводородов [59].

Численные значения теплот испарения $L_{исп}$ чистых углеводородов можно взять в справочниках [15], ниже приведены их значения для водорода и нескольких углеводородов различных типов:

	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$L_{исп}, \text{кДж/кг}$		$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	$L_{исп}, \text{кДж/кг}$
Водород	– 252,8	1,84	Циклогексан	69	365,5
Пропан	– 44	410,0	Метилциклогексан	98	317,0
Пентан	36	353,0	Диметилциклогексан	118,5	300,2
Гексан	68	332,4	Бензол	80,5	384,8
Гептан	98	309,8	Толуол	110,5	360,0
Октан	125	297,3	Нафталин	218	391,5

Теплота парообразования углеводородов с ростом температуры и давления в системе снижается и в критической точке становится равной нулю.

Для нефтяных фракций, кипящих не при строго определенной температуре, а выкипающих в некотором интервале температур, теплота парообразования становится понятием не совсем строгим: тепловая энергия затрачивается не только на испарение легких фракций, с которых начинается кипение, но и на разогрев до кипения последующих тяжелых фракций, испарение которых начинается при более высоких температурах. Тем не менее термином “теплота парообразования” пользуются и для



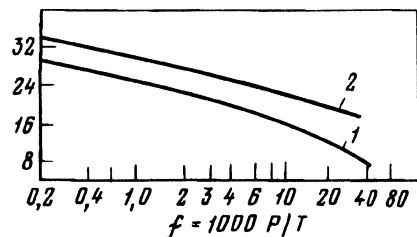


Рис. 3.30. График для нахождения величины n к формуле Трутона:
1 – углеводороды; 2 – вода

нефтепродуктов, несмотря на то что она – величина интегральная и зависит, кроме всего прочего, от химического и фракционного состава нефтепродуктов.

Эту теплоту (в кДж/кг) для нефтепродуктов можно вычислить по формуле Трутона:

$$L = n(T/M) \cdot 4,187, \quad (3.75)$$

где T – средняя молекулярная температура кипения нефтепродукта, К; M – молярная масса нефтепродукта; n – коэффициент, значение которого находится в пределах 10 – 30.

Для определения n можно воспользоваться формулой Кистяковского

$$n = 8,75 + 4,571 \lg T \quad (3.76)$$

или графиком, приведенным на рис. 3.30, – зависимостью n от функции Гильдебранда f , выраженной как отношение давления (в атм) к температуре.

Существует также другой способ определения теплоты парообразования нефтепродуктов – по разности энтальпий паровой и жидкой фаз при одинаковой температуре, о котором будет сказано ниже.

Теплота парообразования для легких нефтяных фракций наибольшая (бензины – 290–320 кДж/кг) и с утяжелением фракций она уменьшается (керосины 250 – 270, дизельные топлива 230 – 250 и тяжелые газойли 190 – 230 кДж/кг).

3.10.3. Энтальпия

Для жидких нефтепродуктов под *энтальпией* понимают суммарное количество тепла, которое затрачивается на нагрев единицы массы нефтепродукта от 0 °С (273 К) до данной температуры, т. е. это интегральная величина:

$$q_t^* = \int_0^t C_p dt, \quad (3.77)$$

где q_t^* – энтальпия жидкого нефтепродукта при данной температуре, кДж/кг; C_p – изобарная теплоемкость, кДж/кг · К.

Если теплоемкость выразить по формуле Крэга, получим

$$q_t^* = \frac{1}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} (0,403t + 0,000405t^2). \quad (3.78)$$

Значения энтальпий, вычисленные по этой формуле, приводятся обычно в справочниках в виде таблиц.

Несомненные удобства в определении энтальпий как жидкостей (нижний пучок кривых), так и паров (верхний пучок кривых) представляет номограмма Нельсона, показанная на рис. 3.31. Она построена для фактора парафинистости $K = 12$, и поэтому для значений K , отличных от 12, необходимо вводить поправку по вспомогательному графику (б) на том же рисунке. Поправка эта может быть положительной или отрицательной. Для паров предусматривается поправка на давление (рис. 3.31, в) по номограмме, приведенной в нижнем правом углу рис. 3.31 (порядок нахождения поправки показан стрелками на пунктирных линиях). Поправку на давление вычитают из значения энтальпии паров, полученного по основному графику.

Энтальпия нефтепродукта в паровой фазе определяется как сумма

$$q_t^n = q_{tk}^* + L + q_t^{nn}, \quad (3.79)$$

где q_t^n – энтальпия паров при данной температуре; q_{tk}^* – энтальпия жидкости при температуре кипения; L – теплота парообразования; q_t^{nn} – количество тепла, затрачиваемое на перегрев паров от температуры кипения до данной температуры.

Для фракции с плотностью $\rho_{15}^{15} = 0,8$ составляющие энтальпии при 133 °С показаны на рис. 3.31 отрезками q_{tk}^* , L_1 и q_t^{nn} .

Если при одной и той же температуре для одной и той же фракции взять по кривым на рис. 3.31 разность энтальпий паров и жидкости ($q_t^n - q_t^*$), то полученная величина будет равна теплоте парообразования, которая с увеличением температуры заметно уменьшается (сравните L_1 и L_2) и в критической точке становится равной нулю.

Для определения энтальпии нефтяных паров получила также известность эмпирическая формула Б.П. Воинова:

$$q_t^n = (50,2 + 0,109t + 0,00014t^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 73,8. \quad (3.80)$$

Формула удобна для использования в компьютерных расчетах технологических процессов.

3.10.4. Теплопроводность

Теплопроводностью характеризуют скорость распространения тепла в различных веществах.

По закону Фурье имеем

$$Q = -\lambda \text{grad} t, \quad (3.81)$$

где Q – тепловой поток, проходящий через единицу поверхности вещества (тела) в единицу времени, $\text{кДж}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$; $\text{grad} t$ – градиент температуры в направлении теплового потока; λ – коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Из этого закона следует, что коэффициент теплопроводности (часто именуемый кратко “теплопроводность”) это количество тепла, которое проходит в единицу времени через единицу поверхности при разности температур в 1 градус на единицу длины в направлении теплового потока.

Наибольшая теплопроводность у твердых веществ (в том числе твердых нефтепродуктов), жидкие занимают промежуточное положение, и наименьшая – у газов и паров.

Для жидких нефтепродуктов теплопроводность падает с повышением температуры (рис. 3.32) и их относительной плотности и составляет от 0,09 до 0,17 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

В противоположность этому для углеводородных газов и нефтяных паров теплопроводность растет с повышением температуры (рис. 3.33) и снижается с увеличением их молярной массы. Водород в отличие от n -алканов имеет теплопроводность почти на порядок выше, что видно из приведенных ниже данных (при $P = 0,1 \text{ МПа}$):

Температура, °С	0	30	50	100	150	200	300
λ , $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	0,169	0,184	0,193	0,214	0,236	0,256	0,294

Теплопроводность твердых нефтепродуктов (битумов, парафинов, церезинов) изучена значительно меньше, чем жидких и парообразных. Для парафина в интервале температур от нуля до 50 °С (плавление) теплопроводность равна 0,256 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, для битума – около 0,175 $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Часто для нестационарных тепловых процессов представляет интерес не сама теплопроводность, а скорость изменения температуры в веществе.

Величиной, характеризующей скорость изменения температуры, является коэффициент температуропроводности, представляющий комплексную величину:

$$a = \lambda / (C_p \rho), \quad (3.82)$$

где a – коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; C_p – изобарная теплоемкость, $\text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; λ – теплопроводность, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$.

Чем выше a , тем больше скорость роста (падения) температуры в веществе. На рис. 3.34 показана его зависимость от тем-

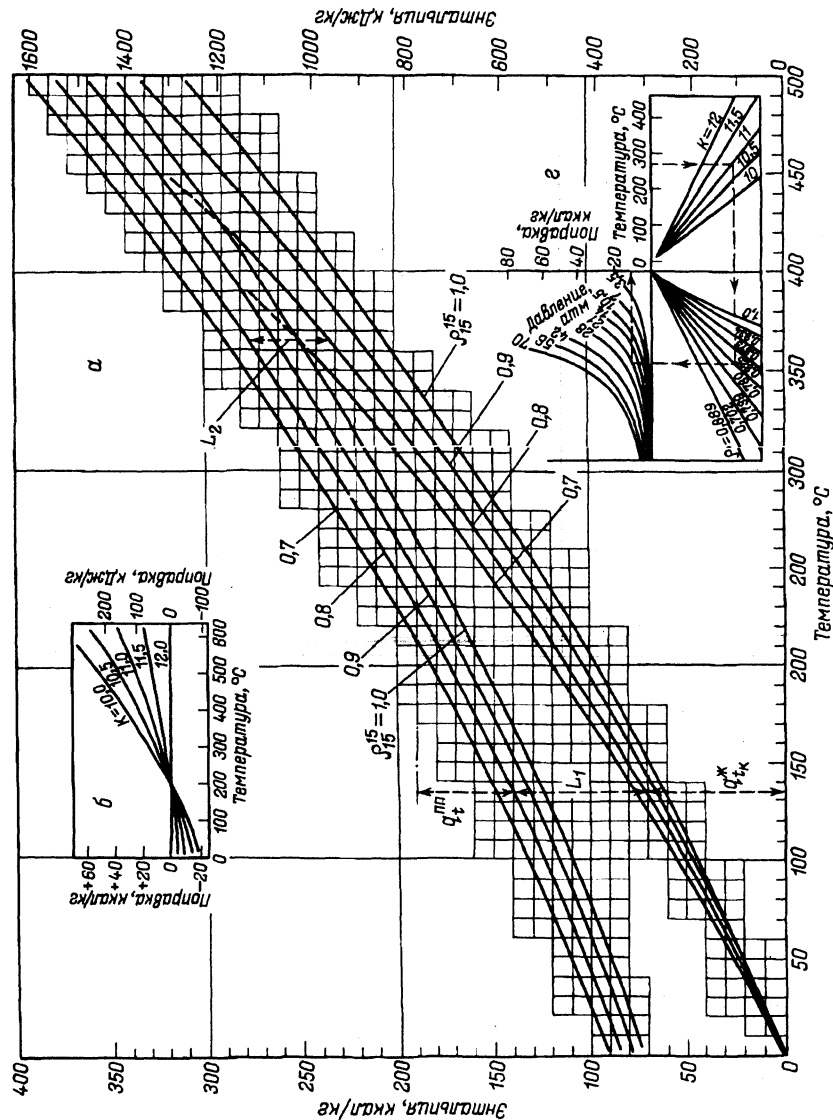


Рис. 3.31. Зависимость энthalпии (а) (верхний пучок кривых – для паров, нижний – для жидкого состояния), поправок на фактор парафинистости (б) и давления паров (з) от температуры

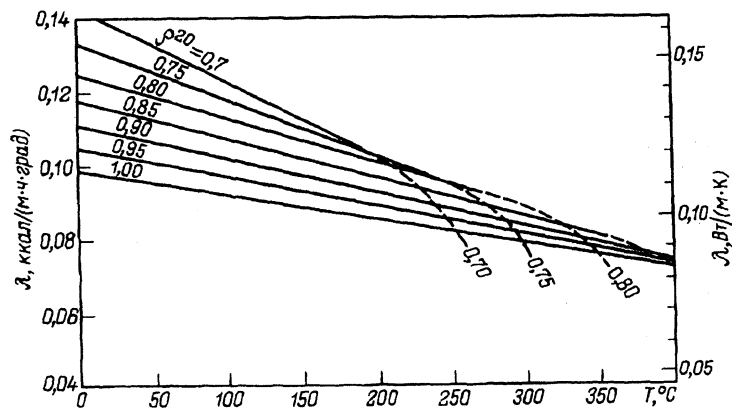


Рис. 3.32. Теплопроводность жидких нефтяных фракций при различных температурах

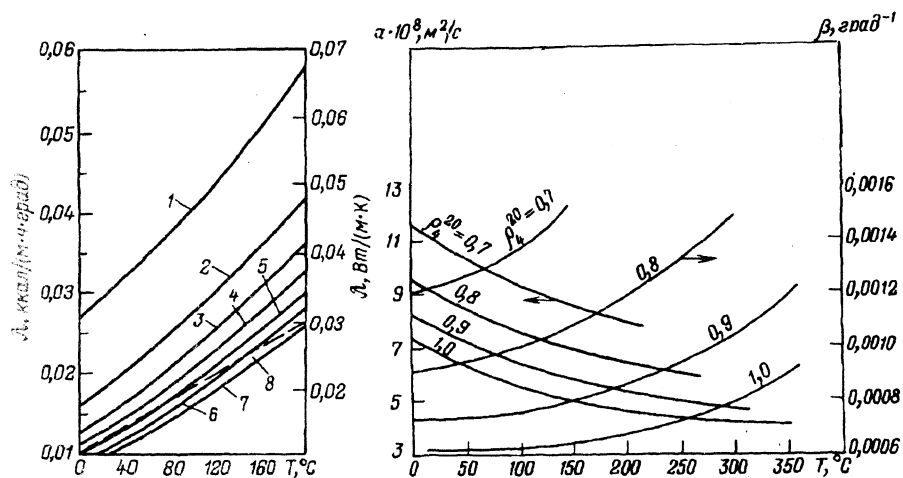


Рис. 3.33. Теплопроводность паров углеводородов при нормальном давлении:

1-7 – алканы от метана до гептана соответственно; 8 – бензиновая фракция со средней молярной массой 100

Рис. 3.34. Зависимость коэффициентов температуропроводности α и объемного расширения β нефтепродуктов различной плотности от температуры

пературы и относительной плотности для жидких нефтепродуктов. Там же показаны кривые изменения коэффициента объемного расширения β нефтепродуктов при их нагревании.

3.10.5. Теплота плавления

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

Строго говоря, теплоту плавления можно рассчитать из уравнения Клаузиуса–Клапейрона, если известна зависимость температуры от давления (обычно они связаны прямой пропорциональностью). Однако для технологических расчетов вполне приемлемой можно считать более простую формулу:

$$l_{пл} = 0,415 T_{пл} / \rho_{t_{пл}}, \quad (3.83)$$

где $l_{пл}$ – теплота плавления, кДж/кг; $T_{пл}$ – температура плавления, К; $\rho_{t_{пл}}$ – плотность при температуре плавления, т/м³.

Погрешность вычисления по этой формуле не превышает 5%.

Значения $l_{пл}$ для нескольких образцов парафина приводятся ниже:

Плотность при 70 К	Молярная масса	$T_{пл}$, °C	$l_{пл}$, кДж/кг
0,7735	326	52,2	163
0,7742	389	57,3	170
0,7746	427	60,9	175
0,7750	501	65,4	184

Известно, что некоторые вещества могут переходить из твердого состояния в парообразное, минуя жидкое состояние (явление сублимации). В этом случае теплота сублимации будет равна сумме теплот плавления и испарения. Так, для бензола теплота сублимации равна 590 кДж/кг, а для нафталина – 465 кДж/кг.

3.10.6. Теплоты взаимодействий

Под *теплотами взаимодействий* понимают тепло, выделяемое (или поглощаемое) при взаимодействии веществ в разной фазе: газ–жидкость, газ–твердое тело или жидкость–твердое тело.

При взаимодействии (смешении) углеводородных газов с жидким нефтепродуктом происходит растворение (абсорбция) наиболее тяжелых компонентов газов в жидкости. При этом выделяется тепловая энергия, равная по количеству теплоте конденсации растворенной массы углеводородов. Это количе-

ство тепла, отнесенное к единице массы поглощенных углеводородов, называют *теплотой абсорбции*.

Следует заметить, что в отличие от абсорбции при растворении в жидкостях твердых веществ (например, парафина в нефтепродукте) процесс сопровождается поглощением тепла в количестве 210 – 230 кДж на 1 кг растворенной массы. При взаимодействии углеводородных газов или нефтяных паров с твердыми пористыми поглотителями (адсорбентами) часть углеводородов или паров поглощается порами адсорбента и при этом также выделяется тепло. Количество этого тепла, называемое *теплотой адсорбции*, зависит от природы адсорбируемого вещества, химического состава и структуры адсорбента. Для углеводородов C_6 (гексан и бензол), поглощаемых синтетическими цеолитами типа X, теплота адсорбции составляет 61,5 и 75,4 кДж/моль соответственно.

Аналогичное явление происходит при взаимодействии твердого адсорбента с жидкостью при погружении в нее адсорбента. Часть компонентов жидкости поглощается порами адсорбента и при этом выделяется тепло, называемое *теплотой смачивания*. В зависимости от природы жидкости и пористой структуры адсорбента это количество тепла также различно. Так, при смачивании силикагеля в гексане выделяется 14 кДж/кг тепла, а при смачивании цеолита NaX в гексане это количество тепла составляет 134,8 кДж/кг, поскольку адсорбционная способность цеолита значительно выше, чем силикагеля.

Теплотами адсорбции и смачивания пользуются для оценки адсорбционных свойств различных адсорбентов.

3.10.7. Теплота сгорания

Количество тепла, выделяющегося при полном сгорании единицы массы нефти или нефтяного топлива, называют *теплотой сгорания*. Эта важнейшая величина характеризует потенциальный запас энергии в топливе и определяет во многом мощность двигателей (или других устройств), в которых топливо используется.

Наиболее точным методом определения этой величины является стандартный по ГОСТ 21261–75, сущность которого заключается в следующем.

Точно взятую навеску топлива (бензина, дизельного, реактивного или котельного топлива) в чашечке помещают в специальный герметично закрывающийся сосуд (калориметрическую бомбу), которую заполняют чистым кислородом до давления 3,0 МПа.

Бомбу с образцом устанавливают в специальный калориметрический сосуд (термостат), заполненный определенным количеством дистиллированной воды,

температура которой измеряется термометром Бекмана с ценой деления шкалы 0,01 °С в диапазоне измерения температуры 5 °С.

После стабилизации температуры системы через специальные тоководы, имеющиеся в бомбе, внутрь последней подают ток и навеску топлива сжигают. Начиная с этого момента ведут отсчет температуры воды по термометру через каждые 30 с. По полученным записям температуры системы калориметра с находящейся в ней бомбой и известным массам и другим калорическим свойствам системы вычисляют общее количество выделившегося тепла, т. е. теплоту сгорания топлива.

В качестве контрольного вещества для определения теплоемкости калориметра используют химически чистую бензойную кислоту, теплота сгорания которой точно известна.

Этим методом определяют высшую и низшую теплоту сгорания топлива.

Высшая теплота сгорания получается расчетом на основании результатов измерений в течение опыта, учитывая при этом все тепло, выделившееся в бомбе и отданное в систему калориметра, включая тепло конденсации образующихся при горении водяных паров.

В реальных условиях использования топлив водяные пары, образующиеся от окисления водорода, не конденсируются, и их тепло не используется. Поэтому *низшей теплотой сгорания* считают разницу между высшей теплотой сгорания и теплом конденсации образующихся при горении водяных паров:

$$Q_p^H = Q_p^B - 2500(9H + W), \quad (3.84)$$

где Q_p^H и Q_p^B – соответственно низшая и высшая теплоты сгорания, кДж/кг; H и W – содержание водорода и растворенной воды в испытуемом топливе, %(мас.).

Экспериментальное определение теплоты сгорания углеводородных газов также проводят с помощью калориметра, но методика опыта в этом случае отличается, и она рекомендована другим стандартом (ГОСТ 10062–75).

Экспериментальное определение теплоты сгорания топлив очень сложно и длительно, а для некоторых видов топлив (например, реактивных) теплота сгорания строго нормируется. Поэтому для оперативного определения теплоты сгорания топлив для реактивных двигателей существует расчетный стандартный метод (ГОСТ 10065–75), по которому низшую теплоту сгорания определяют по формуле

$$Q_p^H = [9940 + (t_A + 17,8)K] \cdot 4,1868, \quad (3.85)$$

где t_A – анилиновая точка топлива, °С; K – коэффициент, определяемый по прилагаемой к ГОСТ таблице и значения которого графически приведены на рис. 3.35.

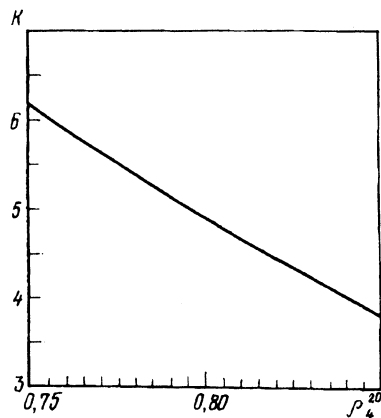


Рис. 3.35. График для определения коэффициента k формуле расчета теплоты сгорания

Если известен элементный химический состав топлива, то его высшую теплоту сгорания легко подсчитать по формуле Д. И. Менделеева:

$$Q_p^B = 33913 \cdot C + 102995 \cdot H - 10885 (S - O), \quad (3.86)$$

где C , H , S и O – массовые доли в топливе соответственно углерода, водорода, серы и кислорода (цифры перед ними – теплота сгорания этих элементов, кДж/кг).

Для вычисления низшей теплоты сгорания используют и в этом случае соотношение (3.84).

Теплота сгорания – величина аддитивная, поэтому если известен углеводородный состав (например, природного или попутного газа), теплоту сгорания можно найти как сумму теплот сгорания этих углеводородов (берутся по справочным таблицам), умноженных на их объемные доли в смеси. Ниже приведены значения теплот сгорания для наиболее употребляемых видов топлив:

	Q_p^H , кДж/кг	Q_p^H , кДж/м ³
Метан	52500	(37485)
Природный газ	46000	(35700)
Автомобильные бензины	44000	–
Реактивные топлива	43200	–
Дизельные топлива	42500	–
Котельные топлива	40500	–
Каменный уголь	33600	–

3.11. КОЛЛОИДНО-ДИСПЕРСНЫЕ СВОЙСТВА

Учение о дисперсном состоянии веществ берет свое начало от первых трудов (1955 – 58 гг.) акад. П.А.Ребиндера. Нефтяные дисперсные системы (НДС), изучение которых началось с 60-х годов проф. З.И.Сюняевым и сотр., относятся к разбавленным системам (в отличие от таких высококонцентрированных систем, как пасты, порошки, бетоны и др.).

В общей классификации дисперсных систем (табл. 3.2) НДС занимают существенное место и включают по крайней мере 8 типов.

Кроме перечисленных двойных НДС могут существовать также тройные, например газ–твердое тело–жидкость в добываемой из недр нефти или газ–жидкость–твердое тело в добываемом из недр попутном газе.

НДС могут существовать в природных условиях (нефть и газ в пластах) или образовываться в технологических процессах добычи нефти и газа (эмульсии “вода в нефти”, “газ в нефти”), при их транспорте и переработке (выпадение кристаллов парафина, кипение, коксование и т. д.). Первыми среди НДС были изучены коллоидно-дисперсные свойства битумов (1923 г.), впервые была показана их коллоидная структура. В дальнейшем

Таблица 3.2. Типы нефтяных дисперсных систем

Компоненты НДС		Тип НДС	Примеры
дисперсная фаза	дисперсионная среда		
Жидкость	Газ	Аэрозоли	Капли бензина (или влаги) в попутном или природном газе
Твердое тело	Газ	Аэрозоли	Механические примеси (пылинки) в природном газе; дымовые газы из печей
Газ	Жидкость	Газовая эмульсия	Газонасыщенная нефть из скважин; жидкость, насыщенная газом при барботаже (пены)
Жидкость	Жидкость	Жидкостная эмульсия	Эмульсии “вода в нефти” или “нефть в воде”
Твердое тело	Жидкость	Золи, суспензии, гели	Механические примеси в нефти из скважин; кристаллы углеводородов в топливах; нефтяные остатки, богатые асфальтенами
Газ	Твердое тело	Отвержденные пены	Нефтяной кокс
Жидкость	Твердое тело	Твердые эмульсии	Нефтяной кокс
Твердое тело	Твердое тело	Твердые НДС	Смесь углерода разной структуры (анизотропной и изотропной) в нефтяных коксах

это направление развивалось, и в настоящее время природа различных НДС серьезно изучается в непосредственной взаимосвязи с технологией переработки нефти.

По степени устойчивости все НДС делят на две группы – обратимые и необратимые.

Обратимые НДС – это системы, образующиеся в результате физических превращений (образование кристаллов парафина, пузырьков пара при кипении, ассоциатов смол и асфальтенов), которые путем внешних воздействий (изменением температуры, давления или добавкой растворителя) можно вернуть в первоначальное состояние растворов.

Необратимые НДС – это системы, образующиеся в результате химических превращений с образованием дисперсной фазы, которую внешними воздействиями вернуть в растворенное состояние нельзя (выпадение карбоидов, образование кокса или сажи).

Формирование дисперсной фазы в НДС обусловлено различной склонностью углеводородов к межмолекулярным взаимодействиям.

Все углеводородные и гетероатомные соединения нефти могут находиться в молекулярном и ассоциированном состоянии.

В молекулярном состоянии (истинные растворы) они характеризуются только химическими связями атомов в молекуле, которые зависят от расстояний между атомами в молекуле. Энергия этих связей составляет примерно 330 – 800 кДж/моль для различных типов углеводородов и связей.

В ассоциированном состоянии молекулы подвержены суммарному воздействию химических и физических взаимодействий. Природа физических межмолекулярных взаимодействий (ММВ) – это силы Ван-дер-Ваальса, образование комплексов и радикально-молекулярное взаимодействие. Основные из них: силы Ван-дер-Ваальса – взаимодействие между двумя полярными молекулами, т. е. ориентационные силы (энергия такого взаимодействия снижается с ростом температуры), и взаимодействие между дипольной молекулой и другой, в которой диполь наводится первой, т. е. индукционные силы (это взаимодействие не зависит от температуры).

К основным особенностям ММВ можно отнести следующие: энергия их связей на 2 порядка меньше (3,4 – 4,2 кДж/моль) энергии химической связи из-за разного расстояния между атомами взаимодействующих молекул (330 – 600 пм и 120 – 160 пм соответственно);

энергия химической связи не зависит от молекулярной массы, а энергия физической связи с ростом молекулярной массы

возрастает: при большом числе атомов в молекуле энергия ММВ может превышать энергию химической связи и образующиеся при этом ассоциаты обладают очень высокой прочностью;

энергия притяжения больших молекул (потенциальная) при ММВ в равновесном состоянии уравнивается силами отталкивания за счет теплового движения (кинетические), поэтому ассоциированное состояние зависит от соотношения этих энергий, что для обратимых НДС имеет решающее значение.

Из сказанного можно заключить, что в создании дисперсной фазы (ассоциатов) решающая роль принадлежит высокомолекулярным соединениям, энергия взаимодействия которых на 1 – 2 порядка выше, чем у низкомолекулярных.

К высокомолекулярным относят обычно парафиновые углеводороды с числом атомов углерода выше 30, способные к образованию ассоциатов (кристаллов) при обычных температурах (0 – 40 °С). Кроме того, к высокомолекулярным относят полициклические, ароматические и нафтеноароматические соединения, смолы и асфальтены.

При концентрациях выше концентраций насыщения высокомолекулярные соединения нефти образуют ассоциаты, являющиеся первой стадией структур, называемых надмолекулярными. Это первичные единицы НДС. Они могут быть упорядоченными (кристаллы парафина) или неупорядоченными (ассоциаты асфальтенов и карбоидов).

Формирование надмолекулярных структур связано с условиями системы. Так, при относительно низких (до 300 °С) температурах формируются физические ассоциаты, как упорядоченные (кристаллические), так и неупорядоченные (пузырьки пара, асфальтеновые ассоциаты).

При температурах 300–450 °С формируются физико-химические ассоциаты, в образовании которых большая роль принадлежит смолам и асфальтенам (физические асфальтеновые ассоциаты, химические ассоциаты типа карбенов и карбоидов).

При температурах выше 450 °С формируются только химические комплексы типа пеков, кокса, сажи.

Изменение внешних условий способно менять степень дисперсности НДС.

Наименьшее количество надмолекулярной структуры, которое при данных условиях способно к самостоятельному существованию, называют зародышем или ядром. Вокруг зародышей всегда существует определенный переходный слой между ними и дисперсионной средой, который называют сольватной оболочкой.

По мере роста зародыша, за счет сил ММВ, формируется единица дисперсной фазы, называемая сложной структурной

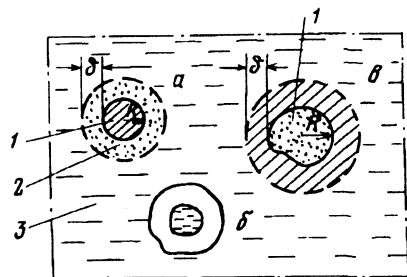


Рис. 3.36. Схема моделей ССЕ нефтяных дисперсных систем с ядром из твердых (а), жидких (б) и газообразных (в) веществ:

1 – ядро (зародыш) радиусом R ; 2 – сольватная оболочка толщиной δ ; 3 – дисперсионная среда

единицей (ССЕ), модели которой схематично показаны на рис. 3.36. Ядро ССЕ может быть образовано твердым веществом (а), нерастворимой жидкостью (б) или газом (в). Особенностью ССЕ является то, что по мере изменения ММВ среды в них изменяется отношение объемной энергии к поверхностной и соответственно – их диаметр и толщина сольватной оболочки δ .

Формирование ССЕ придает НДС новые свойства, влияющие на технологию добычи и переработки нефти. При добыче нефти нерегулируемые процессы формирования ССЕ (за счет выпадения кристаллов парафина, образования ассоциатов асфальтенов, выделения газовых пузырьков) снижают нефтеотдачу пласта.

При транспорте и хранении нефти те же процессы ведут к выпадению осадков и забивке труб и резервуаров, а при переработке нефти – к расслоениям, отложениям на теплопередающих поверхностях и на катализаторах.

На различных стадиях наполнения нефтяной дисперсной системы сложными структурными единицами могут формироваться золи (свободнодисперсные системы), студни и гели (связнодисперсные системы). В зависимости от типа образовавшейся НДС различна и ее прочность. НДС обладают способностью сопротивляться расслоению под влиянием гравитации, т. е. обладают устойчивостью. Внешние силы их деформируют, а внутренние силы упругости (силы сцепления) стремятся сохранить ее форму, обуславливая их прочность. Структура ССЕ определяет также механические свойства НДС – вязкость, упругость, пластичность, – и потому эти свойства часто называют структурно-механическими свойствами.

Под устойчивостью ССЕ понимают обычно время τ , в течение которого ССЕ проходит определенный путь под действием разности силы тяжести и сопротивления среды. Чем больше время τ , тем более устойчива НДС, т. е. менее склонна к расслоению.

Для определения прочности и устойчивости НДС существует множество методов, из которых наибольшее применение получили методы структурной вискозиметрии.

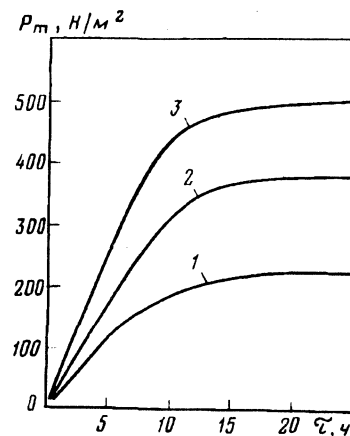


Рис. 3.37. Изменение предельного напряжения сдвига P_m от времени:

1, 2, 3 – соответственно гудроны ромашкинской, арланской и магнетиловской нефтей

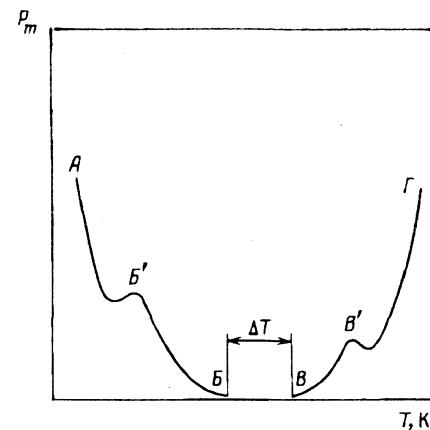


Рис. 3.38. Общая зависимость фазовых изменений в НДС от температуры

Так, по методу Вейлера – Ребиндера в испытуемый нефтепродукт помещают специальную рифленую пластинку (гофры расположены по горизонтали), подвешенную на нити, к противоположному концу которой через блок подвешен груз. Под действием этого груза пластинка медленно поднимается из нефтепродукта, и это движение отмечается на микрофотошкале. Система помещена в термостат, и испытание проводится при определенной температуре. Более точные данные по прочности могут быть получены с помощью ротационного вискозиметра (см. разд. 3.5), с помощью которого для структурированных сред (НДС) определяют предельное напряжение сдвига.

В качестве примера на рис. 3.37 показаны зависимости предельного напряжения сдвига P_m для гудронов трех различных нефтей от времени. Кривые показывают, что образование структуры завершается через 8 – 12 ч и далее P_m становится независимым от времени. Для дистиллятных продуктов этот период становления структурированной системы меньше, так как у них ниже вязкость.

Фазовые переходы в нефтяных системах, как уже отмечалось, сопровождают все технологические стадии – от добычи нефти до ее переработки, и поэтому представляет определенный интерес общая схематичная диаграмма фазовых изменений НДС, предложенная проф. З.И.Сюняевым (рис. 3.38). Здесь на участке А – Б' существует связнодисперсная система (студень), которая при повышении температуры переходит (участок Б' – Б) в сво-

боднодисперсную систему (золь). Вся зона AB – это область низкотемпературных обратимых НДС, где ССЕ представлены кристаллами парафина и ассоциатами асфальтенов.

Область температур ΔT на участке $B - B'$ – это существование молекулярного раствора (отсутствие дисперсной фазы). Размер этой области зависит от химического состава нефти, и для высоковязких нефтей и нефтепродуктов с высокой концентрацией асфальтенов и смол (например, битумы и пеки) эта зона может вообще отсутствовать, т. е. $T = 0$.

Участок диаграммы $B-B'$ – это также образование свободно-дисперсной системы (золя), но уже необратимого типа, где ССЕ представлены твердыми частичками уплотнения, полученными в результате химических реакций. Здесь асфальтены, образуя крупные ассоциаты, насыщают раствор и выпадают в осадок – образуют отдельную фазу (карбены). В конце участка (вблизи точки B') карбены переходят в карбоиды и образуется типично коллоидная система, переходящая далее (участок $B' - \Gamma$) в гелеобразное, т. е. в связнодисперсное состояние. При очень высоких ($500 - 550^\circ\text{C}$) температурах эта система переходит в сплошную твердую фазу (точка Γ), так называемую твердую пену (кокс).

Таким образом, знание и учет коллоидно-дисперсных свойств нефтепродуктов и особенно межфазных переходов является очень важным для выбора оптимальных параметров технологии переработки нефти.

3.12. ПЛАСТИЧНЫЕ СВОЙСТВА

Пластичными свойствами характеризуют потребительские показатели качества нефтепродуктов, находящихся в кристаллическом (парафины, церезины, воски) или коллоидном (пластичные смазки, битумы, гудроны, пеки) состоянии.

Кроме уже рассмотренных выше характерных температур размягчения, плавления, каплепадения и хрупкости, а также структурной и условной вязкости к специфичным пластичным свойствам относят глубину проникновения иглы, растяжимость, сцепление с мрамором и песком, содержание водорастворимых соединений и др.

3.12.1. Глубина проникновения иглы

Этот показатель характеризует структурно-прочностные свойства и определяется как для парафинов и церезинов (ГОСТ 25771–83), так и для битумов (ГОСТ 11501–78).

Сущность методов в каждом из этих стандартов состоит в следующем. Латунные цилиндры определенных размеров (диа-

метр 25, 45 и 60 мм, высота 32 и 50 мм) заполняют испытуемым продуктом на полированных латунных пластинках, чтобы получить гладкую поверхность. Заполненные цилиндры термостатируют при температуре, требуемой по ГОСТ на соответствующий продукт (25°C или 0°C), и затем переносят в пенетрометр.

Пенетрометр состоит из горизонтального столика, вертикального штока со стандартной иглой (или конусом) на конце (общей массой 100 г) и системы шкалы и спуска плунжера. Цилиндр с пробой (гладкой поверхностью кверху) устанавливают на столике пенетromетра в малой водяной бане, где поддерживают заданную температуру. Подводят конец иглы до соприкосновения с поверхностью испытуемого продукта и нажатием кнопки “Спуск” отпускают систему, удерживающую шток, и включают секундомер. В таком состоянии отсчитывают время (5 с) и снова фиксируют шток. По шкале определяют высоту, на которую спустился шток (глубина погружения иглы). Каждая 0,1 мм считается за единицу глубины погружения. Для парафинов она обычно составляет от 5 до 50 ед., а для битумов и подобных им продуктов – от 10–20 ед. до 300 ед. Проводят обычно 4 определения в 4-х разных точках образца, отстоящих от стенок цилиндра на 3 – 5 мм.

3.12.2. Растяжимость (дуктильность)

Растяжимость – показатель эластичности битума, т. е. способности его вытягиваться в нить до ее разрыва. Чем больше растяжимость, тем эластичнее битум. Определяют ее стандартным методом (ГОСТ 11505–75) следующим образом (рис. 3.39).

Расплавленный образец битума заливают в стандартную раздвижную форму (рис. 3.39, а) дают застыть и выдерживают в водяной бане при 25°C в течение 1 ч. После этого форму устанавливают и закрепляют в дуктилометре – приборе,

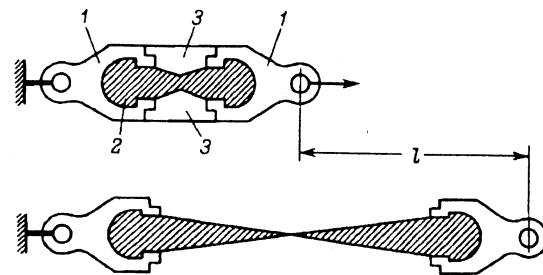


Рис. 3.39. Схема определения растяжимости битумов:
а – исходное положение; б – положение в момент разрыва нити битума; 1 – формы для заливки битума; 2 – испытуемый образец; 3 – съемные боковины

на котором обе половинки формы могут раздвигаться со строго постоянной скоростью (5 см/мин). Включают дуктилометр и следят за состоянием образца битума, вытягивающегося между половинками форм. В момент, когда вытянутая нить битума разорвется, отмечают по шкале дуктилометра расстояние l (в см) (рис. 3.39, б), которое и является показателем растяжимости битума.

Для высокоплавких твердых битумов растяжимость обычно невелика (20 – 50 мм), а для легких она достигает 300 и более миллиметров. Чем больше растяжимость у битума, тем выше его эластичные и склеивающие свойства (когезия). Когезию определяют как усилие (в Па), необходимое для отрыва двух стандартных пластин, склеенных между собой пленкой битума, друг от друга (при 25 °С). С повышением содержания асфальтенов в битумах вдвое [от 20 до 40%(мас.)] когезия увеличивается в 4 раза (от 0,5 до 2,0 кг/см²; $4,9 \cdot 10^4$ – $19,6 \cdot 10^4$ Па).

3.12.3. Сцепление битума с мрамором и песком

Этот показатель качества битумов определяют по ГОСТ 11508–74 двумя способами. По первому из них (“пассивное сцепление”) навеску фракции мраморной крошки или песка (2 – 5 мм) смешивают с предварительно расплавленным и термостатированным (при 130 – 140 °С) битумом. Смесь выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин и переносят равномерным слоем на металлическую сетку. Последнюю помещают в стакан с водой и кипятят в течение 30 мин, отделяя фильтровальной бумагой всплывший на поверхность битум.

После кипячения образец битумоминеральной смеси сравнивают по внешнему виду с фотографией контрольного образца, приведенной в ГОСТ. Если наблюдается идентичность, то битум считается выдержавшим испытание.

Второй метод (“активное сцепление”) заключается в определении способности жидкого или вязкого битума сцепляться с мраморной крошкой или песком в присутствии воды. По этому методу навеску (8 г) указанной выше фракции мраморной крошки смешивают в пробирке с 10 г дистиллированной воды и сверху на эту смесь добавляют 0,32 г испытуемого битума. Пробирку с такой смесью 10 мин выдерживают в водяной бане при температуре 60 или 100 °С. Затем извлекают из бани и встряхивают в течение 1 мин. После этого смесь переносят из пробирки на стеклянную пластину и сравнивают с изображением контрольного образца по ГОСТ.

3.13. МОТОРНЫЕ СВОЙСТВА

Под моторными свойствами нефтяных топлив понимают физические величины, характеризующие особенности их горения внутри соответствующего типа двигателя внутреннего сгорания. В связи с тем, что моторные свойства неразрывно связаны с типом двигателей внутреннего сгорания, необходимо предварительно ознакомиться с некоторыми принципиальными моментами их работы, определяющими характер горения топлива.

3.13.1. Общие сведения о двигателях внутреннего сгорания

На рис. 3.40 – 3.42 показаны принципы работы трех основных типов двигателей внутреннего сгорания (ДВС), применяемых на транспорте. Первые два (рис. 3.40 и 3.41) относятся к группе ДВС с циклической подачей топлива (топливо подается периодически определенной порцией в каждом рабочем цикле), а третий – к ДВС с непрерывной подачей топлива (рис. 3.42).

Группа ДВС с циклической подачей топлива в свою очередь делится на две подгруппы – карбюраторные ДВС и дизельные, различающиеся принципом работы – характером образования топливовоздушной смеси (ТВС), называемой иногда горючей смесью.

У карбюраторных ДВС (рис. 3.40) при засасывании поршнем воздуха в цилиндр (стадия II) во всасывающем патрубке двигателя с помощью специального устройства – карбюратора – определенная порция топлива распыляется в потоке засасываемого воздуха (I), испаряется, и образующаяся ТВС заполняет цилиндр. Далее эта горючая смесь сжимается поршнем при движении его вверх (III) до давления не более 1,0 МПа. Такое ограничение связано с тем, что при большем повышении давления смесь разогревается, и наличие в ней горючего (пары топлива) и окислителя (воздух) могут привести к самопроизвольному ее возгоранию (взрыву).

В конце хода сжатия до указанного выше давления ТВС принудительно зажигается с помощью электрической искры, образуемой между электродами свечи (IV), и ТВС начинает гореть. При этом начинает быстро расти давление газов над поршнем, и за счет этого они, расширяясь, давят на поршень и совершается рабочий ход последнего вниз (V) с отдачей полезной работы на валу ДВС. После этого поршень вновь движется вверх и выталкивает отработанные продукты сгорания топлива (VI).

У дизельных ДВС (рис. 3.41) в отличие от карбюраторных вначале цилиндр заполняется только окислителем – воздухом (I), который сжимается до 6 – 8 МПа (II), так как здесь нет других ограничений, кроме прочности цилиндра, и только после этого в сжатый и сильно разогретый воздух дозировочным насосом высокого давления (ДНВД) впрыскивается через форсунку (Ф) мелко распыленная доза топлива (III). В этот момент топливо испаряется (образуя ТВС) и сразу же воспламеняется от контакта с сильно разогретым окислителем. Далее, как и у карбюраторных ДВС, совершается рабочий ход поршня (IV) и выхлоп отработанных газов (V).

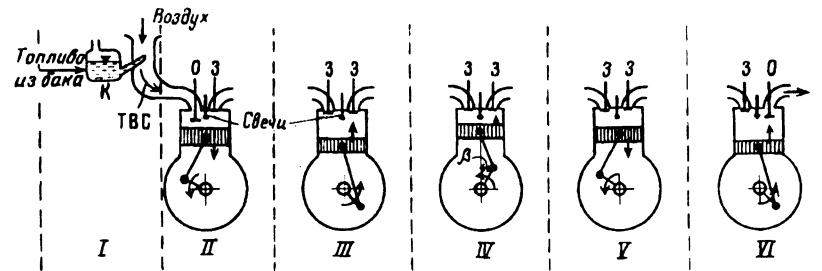


Рис. 3.40. Принцип работы карбюраторных 4-тактных ДВС:

I – распыление топлива в карбюраторе (К) и образование ТВС; II – засасывание ТВС в цилиндр поршнем; III – сжатие ТВС поршнем до 0,7–1,0 МПа; IV – зажигание свечей сжатой ТВС и ее горение; V – расширение продуктов горения (рабочий ход поршня); VI – выхлоп обработанных продуктов горения в атмосферу; О и З – открытое и закрытое положение всасывающего и выхлопного клапанов

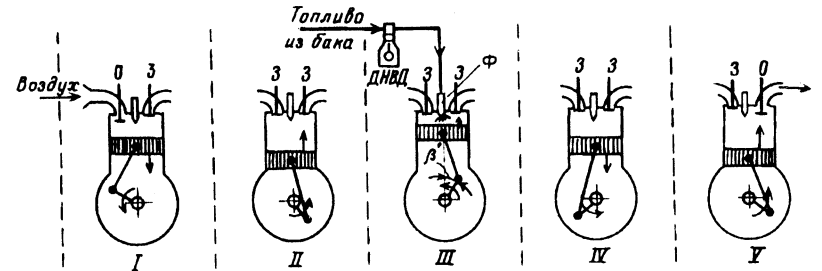


Рис. 3.41. Принцип работы дизельного ДВС (ДНВД – дозировочный топливный насос высокого давления; I – всасывание воздуха в цилиндр поршнем; II – сжатие воздуха поршнем до 6–80 МПа; III – впрыск порции топлива с помощью ДНВД и образование ТВС и ее воспламенение; IV – расширение продуктов горения (рабочий ход поршня); V – выхлоп отработанных продуктов горения в атмосферу)

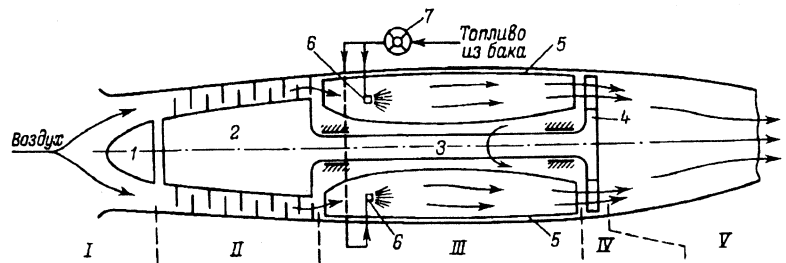
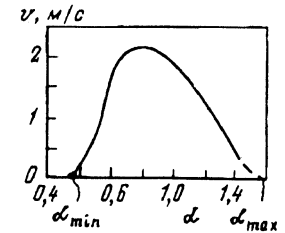


Рис. 3.42. Принцип работы турбокомпрессорного воздушно-реактивного двигателя:

I – всасывание воздуха в компрессор; II – сжатие воздуха осевым компрессором до 0,8–1,2 МПа; III – непрерывное распыление топлива в поток сжатого воздуха и его горение в камере сгорания; IV – вращение газовой турбины энергией газов; V – окончательное расширение продуктов горения и создание реактивной тяги; 1 – обтекатель; 2 – осевой компрессор; 3 – вал; 4 – газовая турбина; 5 – камера сгорания; 6 – топливные форсунки; 7 – топливный насос

Рис. 3.43. Зависимость скорости горения v бензиновой топливно-воздушной смеси от коэффициента избытка воздуха в ней α ($P = 0,1$ МПа; $T = 293$ К)



Работу описанных ДВС с циклической подачей топлива характеризуют следующие параметры.

Качество ТВС, характеризуемое коэффициентом избытка воздуха

$$\alpha = L/L_0, \quad (3.87)$$

где L_0 – теоретическое количество воздуха, необходимое для полного сгорания данного количества топлива, кг/кг; L – фактическое количество воздуха в ТВС, смешанное с данным количеством топлива, кг/кг.

При $\alpha > 1$ ТВС называют бедной (топливом), а при $\alpha < 1$ – богатой. От значения α существенно зависит скорость горения ТВС, иллюстрируемая для паров бензина рис. 3.43. Видно, что максимум скорости соответствует $\alpha = 0,9$ и резко падает как при уменьшении α (обогащении смеси), так и при увеличении (обеднении смеси). Значения α при скорости горения, близкой к нулю (на левой и правой ветвях кривой), называют *концентрационными пределами воспламенения ТВС* ($\alpha_{\min}$ и $\alpha_{\max}$).

Для нескольких видов горючих веществ их значения приводятся ниже:

	$\alpha_{\min}$	$\alpha_{\max}$
Автомобильный бензин.....	0,65	1,10
Дизельное топливо	0,82	1,05
Бензол	0,80	1,11
Водород	0,32	8,70

Степень сжатия – это отношение объема цилиндра над поршнем в крайнем нижнем положении (НМТ) последнего к объему цилиндра над поршнем в его крайнем верхнем положении (ВМТ).

Для карбюраторных ДВС эта величина обычно 8 – 12, а для дизельных – 40–60, причем чем выше степень сжатия, тем экономичнее ДВС. Ограничение степени сжатия у карбюраторных двигателей связано, как уже упоминалось, с тем, что сжатию подвергается горючая смесь, разогревающаяся в процессе сжатия, и степень ее разогрева определяет возможность самовозгорания смеси.

У дизельных двигателей сжимается только воздух и степень сжатия ограничивается прочностью стенок цилиндра. По этой причине дизельные ДВС значительно экономичнее, они расходуют на единицу мощности двигателя на 20 – 30% меньше топлива, чем карбюраторные [200 – 250 г/(кВт · ч) против 300 – 400 г/(кВт · ч)].

Угол опережения зажигания – это угол (β на рис. 3.40, IV) между осью цилиндра и кривошипом в момент подачи искры свечой. Смесь в цилиндре зажигается не тогда, когда поршень находится в крайнем верхнем положении, а несколько раньше, с тем чтобы начало активного горения ТВС пришлось на верхнее положение поршня. Этот угол определяется качеством ТВС, числом оборотов вала двигателя и др. и является важным параметром в установлении экономичного режима работы ДВС.

У дизельного двигателя начало впрыска топлива также происходит с некоторым углом опережения (β' на рис. 3.41, III).

Третий тип ДВС – с непрерывной подачей топлива – используется в авиации (турбокомпрессорный воздушно-реактивный двигатель – ТК ВРД) или в стационарных газотурбинных установках (ГТУ) для сжатия газов (газотурбокомпрессоры), выработки электроэнергии (газотурбинные электростанции), на транспорте (газотурбовозы).

У этих ДВС цикл работает не во времени, а по длине двигателя, т. е. отдельные стадии передаются в двигателе по его длине и за счет этого обеспечивается непрерывность подачи топлива и достигается значительно большая мощность в единице объема двигателя.

Здесь так же, как у дизельного ДВС, засасывается воздух и осевым компрессором 2 сжимается до 0,8 – 1,2 МПа. (Компрессор вращается с частотой 15000 – 30000 об/мин.) Сжатый и разогретый воздух поступает в камеры сгорания 5 из жаропрочной стали, расположенные вокруг вала 3 двигателя (6 – 8 шт.). По оси этих камер имеются форсунки 6, в которые подается под большим давлением насосом 7 топливо; оно, мелко распыляясь, горит в потоке сжатого воздуха (при этом обычно $\alpha > 1$). Образовавшиеся продукты сгорания под большим давлением и с температурой 1000 – 1100 К выходят из камер через лопатки газовой турбины 4 и, расширяясь, вращают последнюю. Мощность этой газовой турбины рассчитывается такой, чтобы она была достаточной для вращения компрессора 2 и сжатия воздуха до заданного давления. После газовой турбины продукты сгорания имеют еще высокое давление; расширяясь, они выходят с большой скоростью из сопла двигателя и создают за счет этого реактивную тягу, двигающую самолет.

У стационарных ГТУ или вертолетных ТК ВРД, где реактивная тяга не нужна, всю энергию продуктов сгорания срывают на газовой турбине (в этом случае она многоступенчатая), причем газовая турбина вращает не только свой воздушный компрессор, но и внешнюю нагрузку (электрогенератор, газовый компрессор, винт вертолета).

Авиационные ТК ВРД могут развивать осевую тягу до 200 – 300 кН (20 – 30 тс) и расходуют при этом топлива от 35 до 75 кг на 1 кН тяги.

Различие принципов работы трех описанных выше типов ДВС, естественно, предопределяет различие используемых в них

топлив и соответственно их моторные свойства. В карбюраторных двигателях, где ТВС образуется вне цилиндра при относительно низких температурах, топливом являются низкокипящие, легко испаряющиеся фракции нефти – бензины, выкипающие в интервале 35 – 190 °С. Свойством бензинов, определяющим характер горения их ТВС, является детонационная стойкость.

Топливом для дизельных двигателей, где оно самовоспламеняется при непосредственном впрыске в цилиндр с сжатым горячим воздухом, является более тяжелая фракция нефти 180 – 360 °С – дизельное топливо. Показателем, определяющим горение такого топлива, является его воспламеняемость от контакта с разогретым воздухом.

Наконец, для ТК ВРД топливом служит керосиновая фракция 130 – 240 °С, но специальных показателей по его горению не предусматривается, поскольку при запуске двигателя ТВС в потоке зажигается принудительно, а при работе двигателя горение топлива устойчиво обеспечивается высокой теплонапряженностью камер сгорания. Моторные свойства авиационного керосина поэтому косвенно характеризуются другими его физическими свойствами (вязкостью, химическим составом, теплотой сгорания).

3.13.2. Детонационная стойкость

Под *детонационной стойкостью* понимают способность топлива сгорать в цилиндре двигателя с принудительным зажиганием без детонации (detono по латыни – “греметь”). Явление детонации – следствие аномального горения ТВС в цилиндре.

Характер горения топлива, пары которого сжаты в смеси с воздухом, определяют три группы факторов:

химический состав топлива (бензина), т. е. соотношение в нем различных групп углеводородов;

испаряемость бензина, т. е. его фракционный состав по точкам выкипания 50% (об.) и 90% (об.);

качество ТВС по величине α .

Нормальным считается горение, когда от точки зажигания (свечи) фронт пламени в цилиндре распространяется по радиусам сферы во все стороны со скоростью порядка 20 – 50 м/с. На рис. 3.44 характер изменения давления в цилиндре при таком горении показан кривой I.

Аномальное горение – это горение, когда одновременно с фронтом нормального горения, распространяющимся от свечи, в объеме ТВС, отдаленном от этого фронта, возникают множественные очаги самовозгорания (микровзрывы), от которых ударная волна распространяется со сверхзвуковой скоростью (до

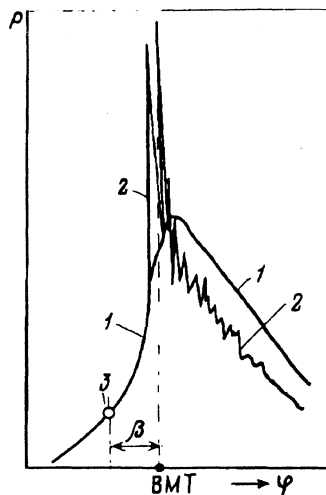


Рис. 3.44. Индикаторная диаграмма карбюраторного ДВС (P — давление в цилиндре; φ — угол поворота кривошипа; ВМТ — верхняя мертвая точка положения поршня; β — угол опережения зажигания):

1 — нормальное горение; 2 — детонационное горение; 3 — момент зажигания смеси

200 м/с) во все стороны по несгоревшей части ТВС и многократно отражается от стенок цилиндра. Ударное действие этих волн проявляется в виде слышимого металлического стука.

Причиной возникновения очагов микровзрывов в несгоревшей части ТВС является следующее. После момента зажигания (точка 3 на рис. 3.44) давление в цилиндре начинает резко расти и соответственно на-

растает парциальное давление кислорода в еще не сгоревшей части ТВС. Это способствует интенсивному окислению углеводородов и в том числе образованию пероксидов (ROO-R' или ROO-H) — неустойчивых соединений, содержащих в составе своих молекул горючие элементы (водород и углерод) и окислитель (кислород). Распадаясь, эти соединения создают множество очагов самовоспламенения по всему объему, что приводит к резкому всплеску давления в цилиндре (кривая 2 на рис. 3.44), колебания которого не затухают (из-за ударных волн) даже после того, как поршень идет вниз от ВМТ.

Благоприятным условием для детонационного горения является богатая ТВС при наддуве двигателя (т. е. всасывании ТВС под избыточным давлением).

С другой стороны, детонационное горение определяет химический состав топлива, т. е. склонность его к образованию пероксидов.

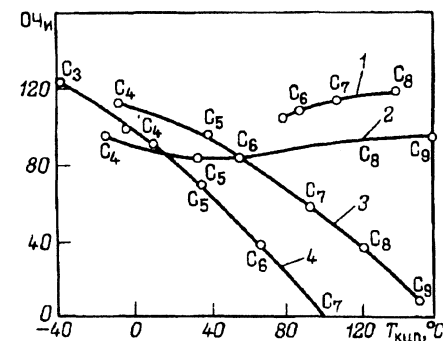
Наиболее детонационно стойкими (т. е. наименее склонными к образованию пероксидов) являются ароматические углеводороды, причем с увеличением длины боковых алкильных цепей у них снижается детонационная стойкость.

К ароматическим по детонационной стойкости приближаются изоалканы, причем чем выше у них степень разветвленности, тем выше эта стойкость.

Нафтоновые углеводороды занимают промежуточное положение, и для них, как и для ароматических, увеличение длины алкильных цепей уменьшает детонационную стойкость, а рост

Рис. 3.45. Октановое число исследователским методом ($\text{ОЧ}_и$) различных углеводородов в зависимости от температуры кипения:

1–4 — соответственно ароматические, изопарафиновые, олефиновые и нормальные парафиновые углеводороды



разветвленности этих цепей — увеличивает. Олефины по детонационной стойкости близки к нафтенам. Уменьшение длины цепи увеличивает их стойкость.

Влияет на нее и положение двойной связи: чем ближе она к краю цепи, тем выше стойкость. Наименьшей детонационной стойкостью обладают нормальные алканы, причем увеличение длины цепи ее снижает.

Мерой детонационной стойкости топлива является октановое число (ОЧ) по условно принятой шкале. В этой шкале за 100 единиц принята детонационная стойкость изооктана (2,2,4-триметилпентана) C_8H_{18} , а за нуль принята детонационная стойкость n -гептана C_7H_{16} .

Октановым числом испытываемого бензина называют количество изооктана [в % (об.)] в его смеси с n -гептаном (эталонная смесь), при котором детонационная стойкость такой смеси эквивалентна детонационной стойкости испытываемого бензина в стандартных условиях испытания.

Зависимость октанового числа различных углеводородов от числа атомов углерода в их молекуле (температуры кипения) иллюстрирует рис. 3.45. Так, для ароматических C_6 — C_8 и изоалканов C_4 — C_8 октановое число мало меняется и является наибольшим. Для олефинов и алканов зависимость более резкая, и уже для углеводородов C_7 — C_9 она близка к нулю, хотя углеводороды C_3 и C_4 по октановому числу близки к ароматическим.

Соответственно октановое число бензинов зависит от соотношения в них групп углеводородов, и изменением этого соотношения подбирают нужное октановое число. С другой стороны, октановое число бензина находится в прямой зависимости от параметров двигателя, определяющих условия, благоприятствующие детонации, — степени сжатия, диаметра цилиндра и угла опережения зажигания. Если исходить из того, что последний параметр регулируем у каждого ДВС и может быть подобрано оптимальное его значение для каждого топлива, то зависимость требуемого для данного ДВС октанового числа бензина

от первых двух выражается, например, следующим соотношением:

$$ОЧ = 125,4 - 413/\epsilon + 0,183 d_{ц}, \quad (3.88)$$

где ϵ – степень сжатия; $d_{ц}$ – диаметр цилиндра, мм.

Из него следует, что чем выше степень сжатия (выше температура ТВС и парциальное давление в ней кислорода), тем больше должно быть октановое число бензина, и чем больше диаметр цилиндра (дальше от точки зажигания периферийная часть несгоревшей ТВС, где резко растет давление), тем более высокое октановое число бензина требуется для такого двигателя. Иными словами, если бензин с определенным октановым числом, рассчитанный на применение в двигателе с определенной степенью сжатия и диаметром цилиндра, применить в другом двигателе – с большими значениями ϵ и $d_{ц}$, то в последнем он будет сгорать с заметной детонацией (и соответственно потерей мощности двигателя).

Как уже отмечалось, изменить (например, повысить) октановое число бензина можно, регулируя в нем соотношение групп углеводородов (например, добавив в него ароматические или изоалкановые углеводороды $C_6 - C_8$). Такой путь как экологически наиболее предпочтительный принят сейчас во многих странах при получении высокооктановых бензинов. Кроме того, возможны добавки химических веществ, подавляющих образование пероксидных соединений. Такие вещества называют “антидетонационными присадками”.

Наибольшее распространение из них в свое время получил тетраэтилсвинец – $Pb(C_2H_5)_4$, механизм действия которого состоит в следующем. При повышенной температуре в условиях цилиндра это соединение, распадаясь, образует радикалы свинца и этильный. Последний является ингибитором пероксидообразования, а радикал свинца в атмосфере кислорода окисляется до диоксида свинца, реагирующего с уже образовавшимися пероксидами углеводородов и восстанавливающего их до оксидов, более стойких к самовозгоранию. В этой реакции образуются молекула воды и оксид свинца, который является нелетучим соединением и может отлагаться внутри цилиндра. Чтобы вынести из цилиндра двигателя с выхлопными газами оксид свинца, вместе с тетраэтилсвинцом в бензин можно вводить соединение-выноситель (например, дибромэтан $C_2H_4Br_2$), образующий с оксидом свинца летучее соединение, выбрасываемое вместе с выхлопными газами.

Смесь тетраэтилсвинца с дибромэтаном называют этиловой жидкостью. При добавлении ее в бензины в количестве от 1,5 до 4,0 мл на 1 кг бензина октановое число бензина в зависимо-

сти от его химического состава может быть увеличено на 5 – 15 единиц.

Разность октановых чисел бензина с добавкой тетраэтилсвинца и без добавки называют приемистостью бензина к тетраэтилсвинцу.

Существует несколько стандартных и нестандартных методов определения детонационной стойкости бензинов.

Стандартных методов четыре.

Исследовательский метод определения октанового числа (ГОСТ 8226–82) состоит в том, что детонационную стойкость испытуемого бензина сравнивают с детонационной стойкостью эталонной смеси подбором соотношения в ней изооктана с гептаном. Сравнительное испытание проводят на стандартной одноцилиндровой установке УИТ-65, позволяющей изменять степень сжатия, а начало детонации фиксировать электронным датчиком. Испытание проводят с частотой вращения вала двигателя 600 ± 6 об/мин с постоянным углом опережения зажигания 13° , при температуре воздуха, поступающего в карбюратор, $52 \pm 1^\circ C$. Получаемое исследовательским методом октановое число ($ОЧ_{и}$) соответствует относительно мягким условиям работы двигателя (городская езда автомобилей с небольшими нагрузками).

Моторный метод определения октанового числа (ГОСТ 511–82) реализуют на той же установке УИТ-65 и так же определяют сравнением детонационных стойкостей бензина с эталонной смесью, состав которой подбирают в процессе испытания; по содержанию в ней изооктана находят искомое октановое число. Однако условия испытания в этом случае жестче: частота вращения вала 900 ± 9 об/мин, угол опережения зажигания переменный (от 26° до 15°), температура воздуха на входе в карбюратор $50 \pm 5^\circ C$, а температура ТВС на входе в цилиндр – $149 \pm 1^\circ C$.

Полученное этим методом значение октанового числа ($ОЧ_{м}$) соответствует работе двигателей с повышенной нагрузкой (загородная езда нагруженных автомобилей) и всегда ниже, чем $ОЧ_{и}$. Разность $ОЧ_{и} - ОЧ_{м}$ называют чувствительностью бензина (к методу испытания), в зависимости от химического состава бензинов она составляет от 1 – 2 единиц до 8 – 12 единиц.

Методы детонационных испытаний полноразмерных серийных двигателей в стендовых и дорожных условиях по ГОСТ 10373–75. Эти методы значительно сложнее двух описанных на УИТ-65, требуют больших трудозатрат и расхода эталонных смесей, поэтому они предназначены для квалификационной оценки серийных двигателей или для определенных исследований параметров их работы.

По результатам этих методов строят серию графиков зависимости октанового числа от важнейших параметров двигателя –

угла опережения зажигания, частоты вращения вала, мощности двигателя и др.

Метод определения сортности на богатой смеси (ГОСТ 3338–68) предназначен только для **авиационных бензинов**. Он заключается в сравнении мощности стандартного ДВС, ограниченной начальной детонацией при работе на испытуемом и эталонном топливах. В качестве эталонного топлива применяют изоктан с добавкой к нему *n*-гептана (для низких мощностей) или тетраэтилсвинца (для повышенных мощностей).

Испытания бензина проводят на стандартной установке ИТ-9-1 с одноцилиндровым карбюраторным ДВС, режим работы которого следующий: частота вращения вала – 1800 об/мин, степень сжатия – 7, угол опережения зажигания – 45°.

Сущность испытания состоит в том, что определяют индикаторное давление в цилиндре при начальной детонации P_n в зависимости от отношения расхода топлива к расходу воздуха G_T/G_B для 6 – 7 значений последнего (в интервале от 0,08 до 0,12). Такую зависимость снимают для эталонного и испытуемого топлива и для них по этим 6 – 7 точкам строят две кривые в координатах $P_n = f(G_T/G_B)$. Затем по значениям средних индикаторных давлений эталонного и испытуемого топлива при $G_T/G_B = 0,112$ находят сортность бензина по таблице, приложенной к ГОСТ. Сортность автомобильных бензинов лежит в пределах 90 – 160 единиц.

Из нестандартных методов определения октанового числа можно выделить следующие два метода.

Косвенный метод, сущность которого состоит в определении окислительной способности паров испытуемого топлива.

Схема одного из таких приборов, основанного на реакции холоднопламенного окисления (РХПО), показана на рис. 3.46.

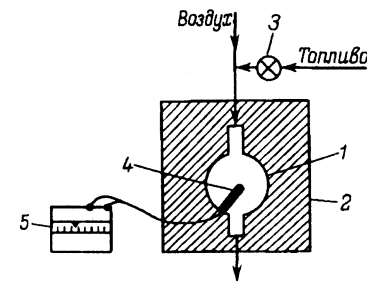
Через реактор, термостатированный при 300 °С, пропускают поток воздуха, в который периодически краном-дозатором впрыскивается доза (12 мкл) бензина. В образовавшийся ТВС при температуре реактора начинают образовываться оксиды и пероксиды, что проявляется скачком температуры, фиксируемым потенциометром. Потенциометр предварительно градуируют в значениях октанового числа в зависимости от скачка температуры.

Метод дает ошибку в сравнении с моторным не более 1 – 2 ед., если химический состав бензина колеблется в небольших пределах, и поэтому он очень удобен для контроля качества вырабатываемого по определенной технологии бензина непосредственно в потоке.

Расчетные методы определения октанового числа основаны на его зависимости от группового химического состава. Напри-

Рис. 3.46. Схема прибора для косвенного определения октанового числа:

1 – реактор; 2 – термостат; 3 – кран-дозатор; 4 – термопара; 5 – потенциометр



мер, для прямогонных бензинов БашНИИ НП предложена формула

$$ОЧ_M = 250,9 - 281\rho_4^{20}, \quad (3.89)$$

где ρ_4^{20} – относительная плотность бензина.

Для таких же прямогонных бензинов с концом кипения до 200 °С:

$$ОЧ_M = 100 А + 70 Н + 50 ИП - 12 НП, \quad (3.90)$$

где А, Н, ИП и НП – массовые доли ароматических, нафтеновых, изопарафиновых и *n*-парафиновых углеводородов в бензине.

Существует также расчетный метод ВНИИ НП, основанный на хроматографическом анализе бензина.

Достоинство расчетных методов в том, что они не требуют для анализа больших количеств бензина, что важно при проведении лабораторных исследовательских работ. Недостаток же их в большой погрешности, достигающей иногда 10 и более процентов.

3.13.3. Воспламеняемость

Свойством воспламеняться от контакта с горячим воздухом характеризуются дизельные топлива.

В момент начала распыления дозы топлива в цилиндр двигателя протекают следующие процессы: испарения мельчайших капелек топлива в атмосфере разогретого до 500 – 600 °С воздуха, образования смеси паров топлива с воздухом, интенсивное окисление углеводородов и, наконец, воспламенение смеси.

Чем короче во времени все процессы до воспламенения (задержка воспламенения, или индукционный период), тем лучше моторное свойство дизельного топлива – воспламеняемость.

Воспламеняемость, как и детонационную стойкость, оценивают по условной шкале **цетановым числом**. По этой шкале за эталон воспламеняемости (100 пунктов) принят *n*-гексадекан – $C_{16}H_{34}$ (техническое название – цетан), а за нуль принята воспламеняемость α -метилнафталина – $C_{11}H_{10}$.

По этой шкале цетановым числом дизельного топлива называют количество цетана [в %(об.)] в смеси с α -метилнафталином, при котором воспламеняемость такой эталонной смеси идентична воспламеняемости дизельного топлива.

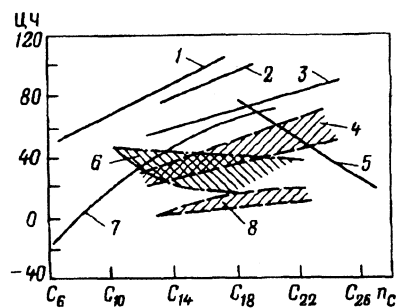


Рис. 3.47. Цетановое число (ЦЧ) различных групп углеводородов:
1 – алканы; 2 – олефины; 3 – моноалкилалканы; 4 – диалкилалканы; 5 – моноцикланы; 6 – декалиновые; 7 – моноалкилбензолы; 8 – нафталиновые

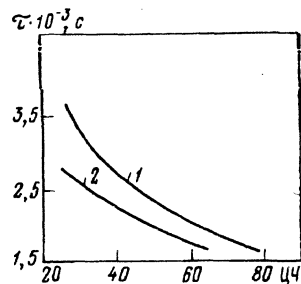


Рис. 3.48. Зависимость задержки воспламенения τ от цетанового числа топлива:
1 – ДВС при степени сжатия $\epsilon = 16$, частотой вращения вала 900 мин^{-1} и температуре $t_0 = 85^\circ \text{C}$; 2 – то же при $t_0 = 100^\circ \text{C}$

Цетановое число (ЦЧ) зависит от соотношения Н : С в молекуле углеводорода (чем оно выше, тем выше цетановое число) и строения молекул углеводородов (рис. 3.47). Наибольшие значения ЦЧ у алканов (1), причем с ростом длины их цепи оно растет. Такая же зависимость наблюдается у олефинов 2 и изоалканов 3, 4, но, как видно, наличие разветвлений в структуре молекулы снижает ЦЧ. Моно- и бициклические нафтенy 5, 6 имеют обратную зависимость, т. е. рост молярной массы уменьшает ЦЧ. Для моноциклических ароматических углеводородов (7) зависимость подобна зависимости для алканов, а у бициклических ЦЧ близко к нулю (α -метилнафталин принят за нуль шкалы).

Влияние ЦЧ на работу дизельного двигателя проявляется в следующем. Чем ниже цетановое число топлива, тем больше задержка его воспламенения (рис. 3.48), причем эта задержка определяется также температурным уровнем в цилиндре, зависящим от температуры охлаждающей цилиндры воды t_0 . Так, для $t_0 = 85^\circ \text{C}$ задержка снижается от 0,00035 с при ЦЧ = 25 до 0,00020 при ЦЧ = 60, а при $t_0 = 100^\circ \text{C}$ – от 0,00028 до 0,00017 с.

Таким образом, при низком цетановом числе топлива возникает большая задержка воспламенения, к моменту воспламенения в цилиндр поступает почти вся доза топлива и ТВС образуется почти по всему объему сжатого воздуха. В результате этого сокращается время на процесс сгорания ТВС, что обуславливает неполное сгорание топлива (и соответственно снижение мощности). Отчасти по этой причине при низком ЦЧ ухудшается запуск двигателя.

Наибольшее влияние на снижение задержки воспламенения оказывает ЦЧ в пределах 45 – 50, и поэтому в нормах на товарное дизельное топливо цетановое число нормируется не ниже 45. При ЦЧ > 50 влияние его на задержку воспламенения невелико, потому что для процесса горения лимитирующим фактором становится не задержка воспламенения, а время, необходимое на испарение и смешение паров топлива с воздухом.

При ЦЧ > 70 вновь наблюдается неполное сгорание с соответствующей потерей мощности из-за того, что, обладая очень малой задержкой, топливо вспыхивает и горит у самого устья форсунки, и продолжая поступать через форсунку остальная часть топлива попадает не в воздух, а в продукты горения. В результате этого в области форсунки оказываются избыток топлива и малое количество окислителя (в результате неполного сгорания), а в отдаленных зонах цилиндра ТВС топливом обеднена (недоиспользован запас кислорода).

Экспериментально цетановое число определяют стандартным методом (ГОСТ 3122–67), сущность которого состоит в сравнении воспламеняемости испытуемого топлива с воспламеняемостью эталонного топлива, состоящего из цетана и α -метилнафталина. Сравнение ведется при этом методом совпадения вспышек, которые фиксируются специальным электронным индикатором, встроенным в цилиндр. Испытание топлива ведется на установке ИТ-9-3М с одноцилиндровым дизельным ДВС при следующих параметрах его работы: частота вращения вала 900 об/мин, угол опережения впрыска топлива 13° , давление впрыскиваемого топлива 10,4 МПа, доза впрыскиваемого топлива $0,22 \pm 0,08 \text{ мл/с}$. Степень сжатия (переменная) – от 7 до 23.

Во время опыта на испытуемом топливе подбирают такую степень сжатия ϵ_T , чтобы момент воспламенения происходил при угле опережения зажигания 13° (при этом совпадают моменты вспышки неоновых ламп индикаторов впрыска и воспламенения). Затем подбирают два таких состава эталонного топлива, один из которых дает совпадение вспышек при $\epsilon'_3 > \epsilon_T$, а другой при $\epsilon''_3 < \epsilon_T$.

Эталонные смеси при этом должны различаться по содержанию цетана не больше, чем на 4%(об.).

В результате трехкратных подобных опытов находят искомое цетановое число.

Сложность и трудоемкость экспериментального определения ЦЧ побудили исследователей искать более простые расчетные способы оценки воспламеняемости. В основу всех способов положена зависимость ЦЧ от группового химического состава топ-

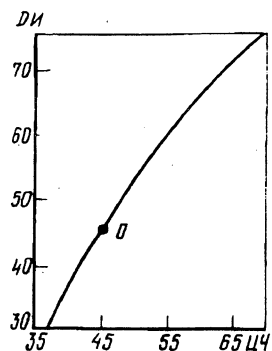


Рис. 3.49. Зависимость между дизельным индексом и цетановым числом (0 – точка совпадения: ДИ = ЦЧ)

лива или величин, его выражающих. В частности, для расчета цетанового числа известна формула

$$\text{ЦЧ} = 0,85\text{П} + 0,1\text{Н} - 0,2\text{А}, \quad (3.91)$$

где П, Н и А – содержание парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, % (мас.).

Или более простая формула

$$\text{ЦЧ} = t_A - 15,5, \quad (3.92)$$

где t_A – температура анилиновой точки, °С.

Воспламеняемость дизельных топлив принято характеризовать также *дизельным индексом* (ДИ), определяемым расчетным путем в зависимости от параметров, отражающих групповой химический состав, например

$$\text{ДИ} = (1,8t_A + 32[(141,5/\rho_{15}^{15}) - 131,5]/100\rho_{15}^{15}) \quad (3.93)$$

или

$$\text{ДИ} = 2,367(t_A + 17,8)\{1,076/(\rho_4^{20} + 0,004) - 1\}. \quad (3.94)$$

Связь между ДИ и ЦЧ иллюстрирует рис. 3.49: эти значения совпадают при ДИ = ЦЧ = 45, при больших значениях ЦЧ ДИ > ЦЧ, а при меньших – ДИ < ЦЧ.

Нередки случаи, когда химический состав дизельного топлива не обеспечивает нормы по цетановому числу – не менее 45 (недостаточное содержание парафиновых углеводородов или очень высокое – ароматических). В таких случаях цетановое число может быть повышено добавкой горючих присадок [1 – 2% (мас.)] – этилнитрата, тетралинпероксида и др.

3.14. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

3.14.1. Растворимость и растворяющая способность

В общем случае растворение одного вещества (А) в другом (Б) возможно, если силы межмолекулярных взаимодействий между А – А и Б – Б меньше, чем взаимодействий молекул А – Б. В свою очередь межмолекулярные взаимодействия включают две группы сил – неспецифичные и ненасыщенные (ориентационные, индукционные и дисперсионные) и направленные, специфические и насыщенные силы (образование водородных связей и перенос заряда).

Вначале рассмотрим водно-углеводородные среды (малорастворимые друг в друге). Растворимость углеводородов в воде очень низка и составляет для метана и этана 0,05 и 0,09 м³/м³ при 0 °С и уменьшается до 0,02 м³/м³ при 100 °С (при атмосферном давлении). Обратное растворение – растворяющая способность воды в углеводородной среде – составляет также ничтожную величину 0,004 – 0,008% (мас.) для бензина и керосина в воде. Оба этих свойства имеют важное значение в технологии нефти. Растворимость воды важна для оценки содержания влаги в нефтепродуктах при контакте их с водяным паром или водой, осушки их путем отстоя и т. д. Растворяющая способность воды важна для оценки потерь растворенных в ней нефтепродуктов и очистки сточных вод.

Другой случай – это взаиморастворяющиеся близкие по химической природе среды. Здесь сложно выделить две группы растворителей.

Первая группа – это растворители, в которых жидкие углеводороды нефти растворяются во всех соотношениях. К ним относятся все неполярные растворители типа низкомолекулярных жидких (или сжиженных) углеводородов парафинового ряда (пропан, бутан, пентан и т. д.), а также соединения, молекулы которых имеют небольшой дипольный момент (тетрахлорид углерода, этиловый эфир и др.).

Ко второй группе растворителей относят полярные органические растворители с высоким дипольным моментом молекул (фенол, фурфурол, алифатические кетоны, диэтиленгликоль, N-метилпирролидон и др.).

Растворимость компонентов или групп углеводородов в таких растворителях подчиняется законам, справедливым для веществ с ограниченной растворимостью, и зависит от температуры, соотношения растворителя и растворяемого вещества, природы растворителя, химического состава нефтепродукта и др. Такие растворители называют поэтому селективными или избирательными растворителями. Так, при постоянной температуре увеличение соотношения растворитель – нефтепродукт влияет следующим образом. Вначале малое количество растворителя полностью растворяется в нефтепродукте, при увеличении количества растворителя образуется двухфазная система, одна из фаз которой – растворитель с частью растворенного в нем нефтепродукта, а другая – нефтепродукт с небольшим количеством растворителя. При значительном избытке растворителя по отношению к нефтепродукту последний полностью в нем растворяется, и система вновь становится однофазной.

При неизменной кратности растворителя к нефтепродукту и повышении температуры нефтепродукт растворяется все больше

и при достижении определенной температуры – полностью. Эта температура называется критической температурой растворения (КТР), и частным ее примером является анилиновая точка (см. разд. 3.8.12).

КТР, конечно, зависит от кратности растворителя и, в частности, для системы фурфурол – нефтяное масло изменяется следующим образом:

Состав смеси, %(мас.):

фурфурол	10	20	40	60	80	90
масло	90	80	60	40	20	10
КТР, °С	83	120	140	145	138	122

Растворимость (и соответственно КТР) можно изменять, используя смеси растворителей (например, метилэтилкетон – толуол).

Селективное растворение – это основа всей технологии получения нефтяных масел, парафинов и церезинов, более детально физико-химические основы этих технологий рассматриваются в соответствующих курсах.

3.14.2. Фильтруемость

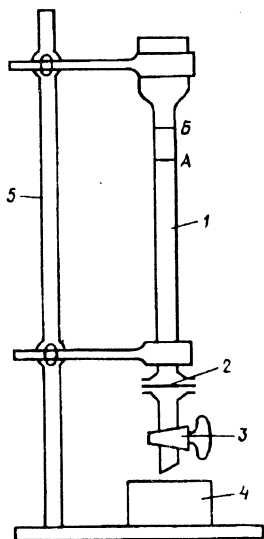
Все топлива современных ДВС перед тем, как поступают в топливную аппаратуру (насосы, форсунки, карбюратор), подвергаются тщательной фильтрации, и стабильная нормальная работа двигателя зависит от того, насколько долго работает фильтрующий элемент фильтра до забивки. В свою очередь, фильтр забивается примесями, имеющимися в топливах (капельная влага, соли органических кислот, частички окарины или катализаторная пыль и т. д.).

Для оценки качества топлива по этому важному свойству стандартным методом (ГОСТ 19006–73) определяют коэффициент его фильтруемости на аппарате, показанном схематично на рис. 3.50.

Для этого при закрытом кране 3 в бюретку 1 заливают испытуемое топливо несколько выше метки Б и открывают кран. В момент прохождения уровня топлива у метки Б включают секундомер и останавливают его в момент прохождения метки А (от Б до А – 2 мл). Затраченное время τ_1 записывают. Затем в бюретку постепенно доливают 45 мл

Рис. 3.50. Схема аппарата для определения коэффициента фильтруемости:

1 – бюретка с контрольными метками А и Б; 2 – стандартный бумажный фильтр; 3 – кран; 4 – приемный стакан



испытуемого топлива так, чтобы все время его уровень был на 2 – 3 мл выше точки Б. Когда все 45 мл будут залиты, вновь фиксируют время τ_2 , которое затрачивается при опускании уровня топлива от метки Б до метки А. Всегда $\tau_2 > \tau_1$, так как стандартный бумажный фильтр 2 диаметром 17 мм в процессе прохождения топлива забивается его примесями.

Коэффициент фильтруемости определяют как отношение

$$K_{\phi} = \tau_2 / \tau_1. \quad (3.95)$$

Значения K_{ϕ} обычно лежат в пределах 1,5 – 3,5, а нормой для большинства дизельных топлив является $K_{\phi} < 3$.

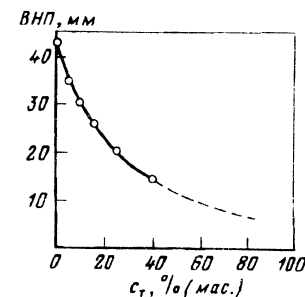
3.14.3. Высота неkotящего пламени

Этот показатель нормируется и определяется для авиационных и осветительных керосинов, для которых возникновение нагароотложений имеет существенное потребительское значение. Полное сгорание нефтепродукта без копоти зависит от многих факторов, но один из основных – его химический состав. Чем больше в топливе ароматических углеводородов, склонных больше других к нагарообразованию при горении, тем хуже горение (рис. 3.51).

Высоту неkotящего пламени (ВНП) указанных выше керосинов определяют по ГОСТ 4338–74 с помощью стандартной фитильной лампы, против пламени которой помещена градуированная в миллиметрах шкала. Контрольные измерения проводят на смеси толуол – изооктан, зависимость ВНП для которой известна (см. рис. 3.51).

Для испытуемого топлива ВНП определяют трижды, среднее значение принимают за искомую величину. ВНП для керосинов обычно составляет от 20 до 35 мм.

Рис. 3.51. Зависимость высоты неkotящего пламени ВНП от содержания толуола в смеси с изооктаном



3.14.4. Коксуемость

Это важное свойство характеризует коксообразующие (коксогенные) свойства нефтепродуктов (обычно тяжелых газойлей, мазутов и гудронов) в процессе их нагревания без доступа воздуха при высоких температурах (500 – 520 °С). Коксуемость – технологическая характеристика, по которой оценивают возможное коксообразование в процессах термодеструктивных превращений нефтяных продуктов (термокрекинг, коксование) или

коксоотложение на катализаторах (каталитический крекинг, гидрокрекинг).

Определяют коксуемость (по Конрадсону) прокаливанием навески (1 – 10 г) нефтепродукта в стандартном тигле, закрытом крышкой, в муфельной печи при 520 °С (ГОСТ 8852-74 или ГОСТ 19932-74). Образующиеся при этом пары выходят из-под крышки и сгорают, а остаток выдерживается при указанной температуре 30 мин. Количество образовавшегося кокса определяют по разности масс тигля с коксом и исходного тигля до заполнения его навеской, а коксуемость находят как отношение количества кокса к массе исходной навески [в %(мас.)]. Коксуемость составляет от 0,2 – 0,5% (газойли) до 15 – 20% (гудроны).

Для оценки значения коксуемости нефтяной фракции, не прибегая к лабораторному анализу, можно использовать эмпирическое уравнение, полученное как результат обобщения экспериментальных данных по коксуемости более 50 различных по составу образцов нефтепродуктов [66]:

$$C_K = A \exp(B\rho_4^{20}), \quad (3.96)$$

где C_K – коксуемость по Конрадсону, %(мас.); A и B – эмпирические коэффициенты ($A = 0,0058$, $B = 7,8499$).

3.14.5. Термическая стабильность

При нагреве топлив до высоких температур 100 – 150 °С (в топливоподающих системах ДВС или в баках самолета при полетах с большими скоростями) за счет окисления и образования при этом смолистых веществ они склонны к образованию твердых нерастворимых осадков. Эти вещества, осаждаясь в фильтрах топливной системы, могут их быстро забить и вывести тем самым ДВС из режима нормальной работы (что для самолетов особо опасно).

Для оценки склонности топлив к образованию таких веществ существуют методы оценки термостабильности топлив в статических (ГОСТ 9144-79) и динамических (ГОСТ 17751-72) условиях.

Сущность статического метода состоит в том, что в два металлических сосуда (бомбочки) заливают по 50 мл топлива и туда же помещают полированные медные пластинки. Бомбочки герметично закрывают крышками, устанавливают в гнезда специального прибора-нагревателя и при 150 °С выдерживают 4 ч, затем снимают, охлаждают и топливо фильтруют через доведенный до постоянной массы обеззоленный бумажный фильтр.

Последний затем высушивают при 105 °С, охлаждают и взвешивают. По приросту массы фильтра (в мг) определяют термическую стабильность:

$$X = 2(m_2 - m_1), \quad (3.97)$$

где m_1 и m_2 – масса фильтра до и после фильтрования топлива; X – термическая стабильность, мг/100 мл.

Динамическую стабильность определяют прямым способом, т. е. прокачивают топливо с температурой 150 °С в течение 5 ч через фильтр со скоростью 5,6 л/ч и по величине перепада давления на фильтре в конце испытания оценивают термическую стабильность топлива. Такому испытанию обычно подвергают наиболее ответственные топлива, например авиационный керосин для сверхзвуковых самолетов.

3.14.6. Коррозионная активность

Этим свойством обычно характеризуют взаимодействие топлива с цветным металлом (проба на медную пластинку) и на основании этого косвенно судят о наличии в топливе коррозионно-активных веществ (органических кислот и щелочей).

Сущность методов определения коррозионного воздействия на металлы (ГОСТ 18598-73) состоит в том, что в испытуемое топливо (в пробирке или другом сосуде) погружается тщательно отполированная со всех сторон медная пластинка. Пластинка в топливе термостатируется в течение 120 мин (авиационный бензин) или 180 мин (остальные виды топлив и масла) при температуре 50 – 100 °С (для каждого топлива стандарт указывает свою температуру). По истечении этого времени пробу извлекают из термостата, вынимают пластинку, промокают ее фильтровальной бумагой и сравнивают цвет ее поверхности с эталонами по таблице стандарта. Стандарт предусматривает 4 класса степени коррозионной активности – легкое, умеренное и сильное потускнение и коррозия. В каждом из этих классов цвет пластинки оценивается от 2 до 5 баллов.

3.14.7. Кислотность

Это прямой показатель содержания органических кислот в нефтепродуктах, выраженный количеством щелочи, пошедшей на их нейтрализацию.

Методика определения (ГОСТ 5985-79) предусматривает определение кислотности (в мг КОН на 100 мл) для светлых нефтепродуктов и кислотного числа (в мг КОН на 1 г) – для масел и смазок. Содержание органических кислот определяют их

титрованием, раствором гидроксида калия в присутствии цветного индикатора.

Кислотность и кислотное число нормируются, как правило, для всех видов товарных топлив и масел, поскольку определяют их коррозионные свойства при хранении, перекачке и в топливоподающих системах ДВС.

Глава 4
МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ НЕФТИ НА ФРАКЦИИ И ИХ МЕСТО В ТЕХНОЛОГИИ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

Под разделением нефти понимают выделение из нее отдельных фракций по температурам кипения, отдельных химических групп углеводородов, а также диспергированных компонентов.

Необходимость такого разделения обусловлена как проведением анализа состава нефти как вещества, так и технологиями ее промышленной переработки. Не вдаваясь в детали каждого из методов разделения (и тем более технологии), представляется целесообразным вкратце ознакомиться со всей системой методов разделения, с тем чтобы иметь представление об их основах и назначении.

Весь комплекс методов разделения нефти или ее фрагментов с некоторой долей условности можно сгруппировать по принципам, которые приведены ниже:

Разделение нефти как истинного раствора с изменением агрегатного состояния	Разделение нефти как дисперсной системы	
	без изменения агрегатного состояния физические методы	химическое разделение химические методы
Перегонка и ректификация	Экстракция (селективное растворение)	Хемосорбция
Абсорбция	Мембранное разделение	Ионный обмен
Кристаллизация	Термодиффузия	Отделение газа от жидкости
Комплексообразование	Адсорбция	Отделение твердых частиц от газа и жидкости
	Хроматография	Отделение жидкости от газа и жидкости

Условность этой классификации заключается в том, что методы разделения с изменением агрегатного состояния в процессе реализации проходят стадию образования дисперсной фазы (пузырьков пара в жидкости при перегонке и абсорбции, кри-

сталлов парафина в жидкости при кристаллизации). Однако разделение истинных растворов этими методами включает дисперсное состояние как промежуточную стадию, в то время как для четвертой группы методов это состояние исходное. Поэтому, в частности, разделение кристаллизацией и комплексообразование до выделения кристаллических фаз относят к первой группе методов, а на стадии выделения твердой фазы – к четвертой группе.

4.1. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ С ИЗМЕНЕНИЕМ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

4.1.1. Перегонка и ректификация

В основе теории разделения нефти этими методами лежит закон Рауля, устанавливающий, что для идеального жидкого раствора парциальное давление i -го компонента p_i равно произведению давления насыщенных паров того же компонента при заданной температуре P_i на его мольную концентрацию в жидкой фазе x_i' :

$$p_i = P_i x_i'. \tag{4.1}$$

С учетом закона Дальтона, согласно которому общее давление системы равно сумме парциальных давлений компонентов, входящих в эту систему, объединенный закон Рауля – Дальтона записывается уравнением

$$y_i' = P_i x_i' / P = P_i x_i' / \sum_{i=1}^n P_i x_i = K_i x_i, \tag{4.2}$$

где P – общее давление в системе; y_i – мольная концентрация i -го компонента в парах; K_i – константа фазового равновесия i -го компонента при данной температуре.

Для сложных многокомпонентных систем состав паровой и жидкой фаз в состоянии равновесия при данной температуре определяется системой уравнений (2.7) – (2.10).

Общий принцип перегонки и ректификации (дистилляции) описан в разд. 2.2, а схематически он иллюстрируется рис. 4.1.

Перегонка и ректификация – метод разделения, наиболее широко используемый как в аналитической практике, так и в промышленности при переработке нефти.

Методы определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов путем лабораторной перегонки были описаны в гл. 2.

В промышленной технологии методы ректификационного разделения используются в следующих пяти группах технологических процессов.

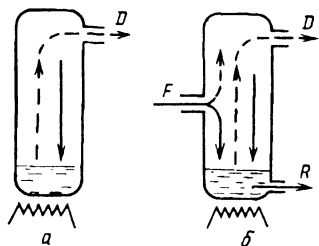


Рис. 4.1. Принципы периодической (а) и непрерывной (б) перегонки и ректификации [F – исходное сырье (нефть); D – дистиллят; R – остаток. Потoki жидкости – сплошные линии, паров – пунктирные]

Первичная дистилляция нефти – разделение нефти на фракции топлив и масел с последующим направлением их на облагораживание (очистку от примесей) или термока-

талитическую переработку (подробно изложены в гл. 8, 9, 12).

Термокаталитические и термодеструктивные вторичные процессы, в которых продукты реакции подвергаются разделению на газовую головку, фракции топлив или масел и тяжелого остатка.

Процессы получения масел и парафинов селективной очисткой первичных масляных дистиллятов и остатков (гудронов), в которых из рафинатного (очищенного) и экстрактного (остаточного) растворов выделяют селективный растворитель и возвращают его в процесс.

Разделение углеводородных газов четкой ректификацией (газофракционирующие установки) с получением фракций с высокой (85 – 98%) концентрацией отдельных углеводородов или смесей нескольких углеводородов.

Получение высококонцентрированных ароматических углеводородов C_6 – C_8 из продуктов каталитического превращения бензиновых фракций с целью использования их как исходных мономеров в нефтехимическом синтезе.

В каждой из этих групп существует много вариантов ректификационного разделения как по месту их в конкретной технологии, так и по принципу действия (азеотропная или экстрактивная ректификация и др.).

4.1.2. Абсорбция

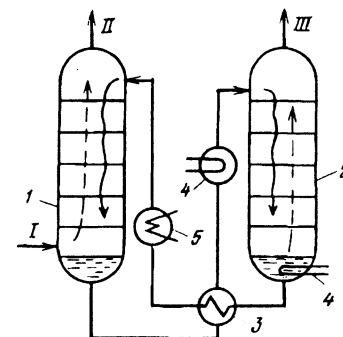
Абсорбция – процесс избирательного поглощения (растворения) компонентов газовой смеси жидким поглотителем (абсорбентом). Он служит для разделения газовых смесей на легкие и тяжелые компоненты.

Такое разделение возможно осуществить благодаря тому, что процесс абсорбции неразрывно связан с процессом десорбции, т. е. выделением поглощенных компонентов газа из поглотителя и повторным возвращением последнего на абсорбцию.

В отличие от ректификации процесс разделения при абсорбции – десорбции ведется не совмещенно, а в две самостоятель-

Рис. 4.2. Схема адсорбционно-десорбционной установки:

1 – абсорбер; 2 – десорбер; 3 – теплообменник; 4 – подогреватель; 5 – холодильник; I – исходный (жирный) газ; II, III – легкие и тяжелые компоненты газа



ные стадии: на стадии абсорбции из газа извлекаются (растворяются в поглотителе) тяжелые компоненты газа, а на стадии десорбции они из поглотителя отгоняются (рис. 4.2).

Условием абсорбционного поглощения является превышение парциального давления извлекаемого компонента в газовой фазе p_T при данной температуре над давлением того же компонента в жидкой фазе p_K , т. е. в абсорбенте. Разность $(p_T - p_K) = \Delta p$ называют *движущей силой абсорбции*.

На стадии десорбции создаются условия (температура, давление), при которых $\Delta p < 0$, т. е. $p_K > p_T$ и поглощенные компоненты переходят в паровую фазу.

С учетом того, что парциальные давления компонентов пропорциональны их концентрациям, движущую силу абсорбции (десорбции) можно выразить также через концентрации в газовой и жидкой фазах:

$$\Delta y' = y' - y'^*, \quad (4.6)$$

$$\Delta x' = x'^* - x', \quad (4.7)$$

где y' и x' – фактические концентрации компонента в газовой и жидкой фазах; y'^* и x'^* – концентрации компонента, равновесные с жидкой (паровой) фазами.

Важными параметрами абсорбции являются *фактор абсорбции A* и *кратность абсорбента l*:

$$A_i = L_i / (K_i G_i); \quad (4.8)$$

$$l = L_0 / G_0, \quad (4.9)$$

где L_0 и L_i – количество абсорбента на входе в абсорбер и на i -й ступени контакта; G_0 и G_i – количество газа на входе в абсорбер и на i -й ступени контакта; K_i – константа фазового равновесия.

Чем выше фактор абсорбции и кратность абсорбента, тем меньше будет количество извлекаемого компонента на выходе газа из абсорбера, т. е. выше глубина его извлечения из газа. Последняя растет также при снижении концентрации извлекаемого компонента в свежем (регенерированном) абсорбенте.

Процесс абсорбции широко используется в технологических процессах очистки и разделения газа, таких как:

- очистка природного газа от сероводорода и углекислоты; осушка природного газа от влаги диэтиленгликолем (абсорбент);
- извлечение углеводородов от пропана и выше из природных и попутных газов абсорбцией их керосиновой фракцией нефти;
- извлечение пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций из газа каталитического крекинга.

Абсорбционное разделение используется и в случаях очистки технологических инертных газов от углеводородных или других примесей, попадающих в них в основном технологическом процессе.

4.1.3. Кристаллизация

Кристаллизационное разделение – это процесс разделения растворов, при котором в определенных условиях (температура, концентрация растворенного вещества) один из компонентов раствора выпадает в осадок, образуя твердую (кристаллическую) фазу, с последующим отделением последней из суспензии. При этом кристаллы обычно представляют собой твердые химически однородные тела, т. е. кристаллизационное разделение позволяет получить один из компонентов смеси в достаточно чистом виде.

Кристаллизация – процесс, обратный растворению твердых веществ, подчиняющийся, так же как и растворение, законам фазового равновесия.

Если записать правило Дюринга для растворения, то

$$(t_1 - t'_1)/(t_2 - t'_2) = K, \quad (4.10)$$

где $t_1 - t'_1$ – разность температур при двух молярных растворимостях данного вещества; $t_2 - t'_2$ – разность температур при тех же молярных растворимостях стандартного вещества; K – постоянная величина.

Уравнение (4.10) позволяет вычислять растворимость вещества при любой температуре t_1 , если известна растворимость стандартного вещества при температуре t_2 .

Раствор, который при данной температуре содержит максимально возможное количество растворенного вещества, называется насыщенным. При незначительном уменьшении температуры в таком растворе начинается процесс кристаллизации.

Механизм начала кристаллизации, т. е. образования центров кристаллов, теоретически недостаточно изучен. Считается, что при снижении температуры насыщенного раствора ниже температуры насыщения в таком растворе образуется большое число микроско-

пических ядер – центров образования кристаллов. На число таких ядер влияют скорость охлаждения раствора и его чистота.

Наличие в растворе даже микроскопических примесей нерастворенных частиц (пылинки, пузырьки газа и др.) обычно провоцирует кристаллизацию, а эти частицы служат своего рода зародышами образования центров кристаллизации.

Дальнейший рост кристалла на центре кристаллизации связан с доставкой молекул кристаллизующегося вещества к поверхности растущего кристалла.

Если раствор неподвижен, то у поверхности кристалла образуется оболочка, где концентрация кристаллизующегося вещества понижена, и наступает равновесие на поверхности кристалл – раствор. Для того чтобы рост кристалла продолжался, из общей массы раствора кристаллизующееся вещество должно доставляться через указанную оболочку к поверхности кристалла. Если раствор неподвижен, это реализуется за счет диффузии (диффузионный рост кристаллов), при перемешивании раствора – за счет конвективных или турбулентных потоков, выравнивающих концентрации по всему объему.

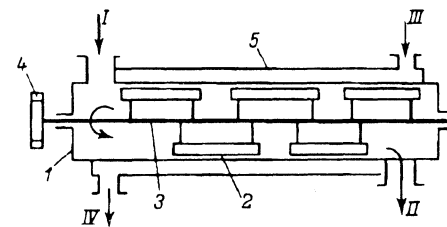
Все существующие методы кристаллизации можно отнести к двум группам – кристаллизация с удалением части растворителя и без такого удаления. В первом случае по мере увеличения доли кристаллической фазы в растворе поддерживается близкая к исходной концентрация кристаллизующегося вещества (за счет выпаривания части растворителя), во втором случае эта концентрация в растворе непрерывно снижается, и скорость кристаллообразования также падает.

В каждой из этих групп существуют варианты процессов – периодические и непрерывные, с перемешиванием массы раствора и без перемешивания, различающиеся по способам отделения кристаллической фазы и т. д. Соответственно существует множество типов кристаллизаторов:

- вакуумные выпарные кристаллизаторы;
- башенные распылительные кристаллизаторы;
- трубчатые скребковые кристаллизаторы (рис. 4.3);
- кристаллизаторы смешения (с подачей в маточный раствор охлажденного растворителя);
- чаны-кристаллизаторы.

Рис. 4.3. Схема устройства ячейки трубчатого скребкового кристаллизатора:

1 – корпус ячейки; 2 – скребки; 3 – вал; 4 – привод вала; 5 – кожух; I – вход исходной смеси; II – выход суспензии кристаллов; III, IV – вход и выход хладагента



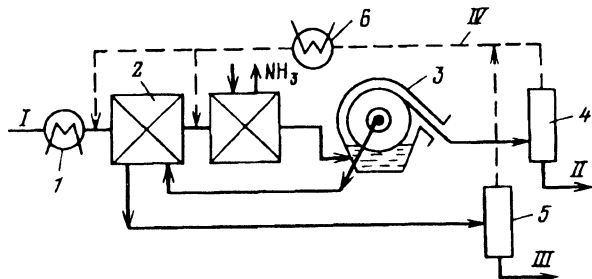


Рис. 4.4. Принципиальная схема получения твердого парафина:

1 – предварительный холодильник; 2 – кристаллизаторы; 3 – барабанный вакуумный фильтр; 4, 5 – блоки отгонки растворителя от суспензии парафина и фильтрата; 6 – доохладитель растворителя; I – газ; II – парафин; III – фильтрат; IV – растворитель

Для выделения кристаллической фазы из раствора используют обычно фильтры (вакуумные или под давлением), центрифуги или отстойники.

В технологии переработки нефти кристаллизация нашла широкое применение в следующих процессах.

Депарафинизация масел – удаление из масляных фракций нефти, кипящих выше 350 °С, высокоплавких парафиновых углеводородов с целью снижения температуры застывания масел. Процесс основан на охлаждении раствора масла в растворителе (смесь метилэтилкетона с толуолом) до температуры от минус 30 до минус 60 °С. Выпавшие при этом кристаллы (парафиновые углеводороды нормального и частично изостроения от $C_{20}H_{42}$ до $C_{50}H_{102}$) отделяются от суспензии на матерчатых барабанных вакуумных фильтрах в виде твердой лепешки (концентрат парафина – гач, в смеси с небольшим количеством растворителя), а отфильтрованный раствор масла идет на разделение масла от растворителя. Лепешка гача после отделения подогревается (расплавляется), и от нее также отгоняется растворитель.

Обезмасливание гача, полученного при депарафинизации масел (рис. 4.4). Процесс предназначен для отделения более высокоплавких нормальных алканов от алканов изостроения путем их кристаллизации в смеси метилэтилкетон – толуол при умеренных температурах – от минус 10 до плюс 5 °С. Кристаллы твердого парафина отделяют на аналогичных барабанных фильтрах.

Разделение ксилолов. Три изомера ксилолов (*пара*-, *орто*- и *мета*-) и этилбензол имеют очень близкие температуры кипения (соответственно 138,4, 144,4, 139,1 и 136,2 °С), но существенно различающиеся температуры кристаллизации (+13,3, –25,2, –47,9 и –95,0 °С).

В связи с этим для разделения этих изомеров непригодна ректификация и более выгодна технология кристаллизационного разделения.

Процесс ведут при низких температурах (–50 ÷ –65 °С) в трубчатых кристаллизаторах с последующим отделением кристаллической фазы на тканевых фильтрах.

4.1.4. Комплексообразование

Явление комплексообразования в нефтепереработке используется главным образом для выделения *n*-алканов от C_8H_{18} до $C_{20}H_{42}$. Сущность такого избирательного разделения (выделения) состоит в том, что карбамид ($H_2N-CO-NH_2$) образует с *n*-алканами твердое комплексное соединение, выпадающее в осадок (см. свойства *n*-алканов в разд. 2.4.1) и отделяемое затем от раствора.

Чистый карбамид в обычных условиях – кристаллическое вещество, кристаллическая ячейка которого состоит из четырех молекул, не образующих между собой свободного пространства (тетрагональная структура). При смешении с нефтепродуктом, содержащим *n*-алканы, переходит перестройка кристалла карбамида из тетрагональной в гексагональную. В этом случае кристаллическую ячейку карбамида образуют шесть молекул, расположенных по спирали и повернутых друг относительно друга на 120°, т. е. в такой спиралевидной ячейке образуется свободное пространство – канал диаметром 0,49 нм* (4,9 Å) в узкой части и 0,6 нм – в широкой. В этот канал могут войти молекулы другого вещества, размеры поперечника молекулы которого не превышают 0,49 нм, например *n*-алканы, имеющие этот размер в поперечнике (0,38 × 0,42 нм).

Следовательно, для образования комплекса с карбамидом важна не химическая природа вещества, а конфигурация и размеры его молекулы.

В процессе образования комплекса, как и в химических реакциях, устанавливается равновесное состояние (хотя химических превращений при этом не происходит).

Величину отношения *m* числа молей карбамида к числу молей *n*-алкана, вступившего в комплекс, можно вычислить из соотношения

$$m = 0,65n + 1,51, \quad (4.11)$$

где *n* – число атомов углерода в молекуле *n*-алкана.

* 1 Å = 0,1 нм; 1 нм = 10 Å.

Константа равновесия K_p процесса комплексообразования выражается соотношением

$$K_p = a_{\text{км}} / (a_{\text{кб}}^m a_{\text{на}}), \quad (4.12)$$

где $a_{\text{км}}$, $a_{\text{кб}}$ и $a_{\text{на}}$ – активности комплекса, карбамида и n -алкана.

Константа равновесия существенно зависит от m (а значит, и n), а также от температуры (рис. 4.5).

Для наиболее типичной температуры процесса комплексообразования (25 °С) получено уравнение

$$\lg K_p = 2,2 - 0,404m, \quad (4.13)$$

удобное для применения на практике.

Образование комплекса сопровождается выделением тепла (6,7 кДж на один атом углерода в молекуле n -алкана, вступившего в комплекс), количество которого (тепловой эффект) можно вычислить (при 25 °С) из уравнения

$$\Delta q_k = 27,2 + 9,93m. \quad (4.14)$$

Для того чтобы улучшить массоперенос в процессе комплексообразования, обычно процесс ведут в среде растворителя с добавкой активаторов, снижающих вязкость среды. В качестве растворителей используют метиленхлорид или спирты. Карбамид в систему вводится либо в водном растворе, либо в кристаллическом виде.

Метод комплексообразования нашел широкое применение для избирательного извлечения n -алканов (депарафинизации) в лабораторной практике при количественном анализе содержания n -алканов в средних фракциях нефти (200 – 400 °С). Образующийся при этом комплекс (белый пастообразный осадок) отделяют от нефтепродукта в фильтрующей вакуумной воронке, промывают чистым растворителем и сушат. После этого просушенный комплекс разлагают нагреванием до 80 – 90 °С (горячей водой), в результате чего образуются слой парафина и карбамидный раствор. Чистота слоя парафина по сумме алканов составляет обычно 95 – 97% (мас.).

В промышленности процесс карбамидной депарафинизации дизельных топлив раствором карбамида (рис. 4.6) получил ограниченное применение из-за предпочтительности адсорбционно-го выделения жидкого парафина более высокой чистоты.

В реакторе 1 происходит смешение всех компонентов (исходного топлива I, растворителя II и водного раствора карбамида III) и при непрерывном перемешивании в течение 30–40 мин при 25 °С идет формирование комплекса. Избыточное тепло из реактора отводится отсосом 7 и за счет конденсации паров растворителя 8. Последующие операции (отфильтровывание комплекса, его разложение, упаривание раствора карбамида и отгон растворителя) были описаны выше.

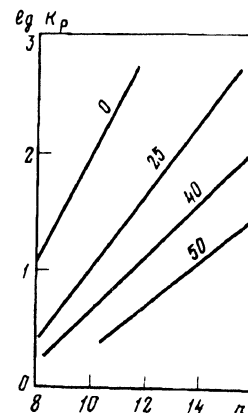


Рис. 4.5. Константы равновесия комплексообразования n -алканов от C_8 до C_{16} (n – число атомов углерода; цифры на кривых – температура, °С)

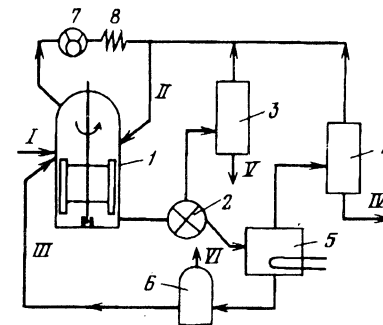


Рис. 4.6. Схема депарафинизации дизельных топлив карбамидом:

1 – реактор с мешалкой; 2 – фильтр; 3, 4 – колонны регенерации растворителя из фильтрата и раствора парафина; 5 – блок разложения комплекса; 6 – колонна упаривания раствора карбамида; 7 – отсасывающий компрессор; 8 – конденсатор-холодильник; I – дизельное топливо; II – растворитель; III – насыщенный раствор карбамида; IV – жидкий парафин; V – депарафинированное дизельное топливо; VI – пары воды

Кроме карбамида комплексные соединения с n -алканами образует также вода, но в этом случае в комплекс вступают только легкие алканы – метан, этан и пропан (см. также свойства n -алканов в разд. 2.4.1).

4.2. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ АГРЕГАТНОГО СОСТОЯНИЯ

4.2.1. Экстракция

Экстракцией называют процесс извлечения из какой-либо жидкости (раствора) или твердого тела веществ растворителем, избирательно растворяющим эти вещества. Поэтому такой процесс часто называют также селективной очисткой, а растворители называют избирательными (селективными).

Экстракция подчиняется известному закону распределения Нернста, согласно которому отношение концентраций растворенного вещества в двух соприкасающихся средах (A и B) постоянно, т. е.:

$$C_A / C_B = K, \quad (4.15)$$

где C_A и C_B – концентрации вещества в средах A и B ; K – коэффициент распределения.