Нефти – это маслянистые жидкости, чаще всего темные, практически не растворимые в воде.

Поскольку свойства нефти определяют направление её переработки и влияют на качество получаемых продуктов, необходимо классифицировать нефти относительно их свойств. На начальном этапе развития нефтяной промышленности основным показателем качества нефти была плотность. Нефти делили на лёгкие (ρ < 0,828), утяжелённые (ρ =0,828 – 0,884) и тяжёлые (ρ > 0,884). В лёгких нефтях содержится больше бензиновых и керосиновых фракций, и сравнительно мало серы и смол. Из таких нефтей вырабатывают смазочные масла высокого качества. Тяжёлые нефти характеризуются высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, гетероатомных соединений и поэтому мало пригодны для производства масел и топлив.

Грозненским нефтяным научно-исследовательским институтом (ГрозНИИ) предложена химическая классификация нефтей. За основу этой классификации принято преимущественное содержание в нефти одного или нескольких групп углеводородов. Различают шесть типов нефтей: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафиново-нафтеново-ароматические, нафтеново-ароматические и ароматические.

В парафиновых нефтях все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые – не менее 50 %, а масляные – 20 % и более. Количество асфальтенов и смол очень мало.

В парафиново-нафтеновых нефтях и их фракциях преобладают алканы и циклоалканы, содержание аренов и смолисто-асфальтеновых соединений мало. Таковы нефти Урало-Поволжья и Западной Сибири.

Для нафтеновых нефтей характерно высокое (до 60 % и более) содержание циклоалканов во всех фракциях. Они содержат минимальное количество твёрдых парафинов, смол и асфальтенов. К нафтеновым нефтям относятся азербайджанские нефти (балаханская, сураханская). В парафино-нафтено-ароматических нефтях содержится примерно равное количество углеводородов всех трёх групп, твёрдых парафинов не более 1,5 %. Количество смол и асфальтенов доходит до 10 %. Нафтено-ароматические нефти содержат преобладающее количество цикланов и аренов, особенно в тяжёлых фракциях. Алканы содержатся в лёгких фракциях в небольшом количестве, количество смол и асфальтенов около 15-20 %. Ароматические нефти характеризуются преобладанием аренов во всех фракциях и высокой плотностью. Такие нефти добываются в Казахстане и Татарстане.

**Основные физические свойства нефтей и нефтепродуктов**

К основным физическим характеристикам нефтей и нефтепродуктов относятся:

1. Плотность;
2. Молекулярная масса;
3. Вязкость;
4. Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения; температуры помутнения, замерзания;
5. Электрические свойства;
6. Оптические свойства;
7. Растворимость и растворяющая способность.

***Плотность*.** В практике нефтепереработки принято иметь дело с величинами относительной плотности. Это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта при температуре определения к массе чистой воды при 4 °С, взятой в том же объеме. В отличие от плотности относительным удельным весом называется отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу чистой воды при 4 °С в том же объеме. При одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны, так как вес вещества пропорционален его массе. В ряде стран, в том числе в России, принято определять плотность ρ и удельный вес d при 20 оС. Зависимость плотности нефтепродуктов от температуры имеет линейный характер:

******

где -относительная плотность воды при 4 оС нефтепродукта при 20 0С,

-относительная плотность нефтепродукта при температуре *t,*

γ *—* температурная поправка к плотности на 1 *град*, находится по таблицам или может быть рассчитана по формуле:

*γ = (18,310 - 13,233) ×10-4*

Плотность большинства нефтей в среднем колеблется от 0.80 до 0.90. Высоковязкие смолистые нефти имеют плотность, близкую к единице. На величину плотности нефти оказывает существенное влияние наличие растворенных газов, фракционный состав нефти и количество смолистых веществ в ней. В большинстве случаев, чем больше геологический возраст и соответственно больше глубина залегания пласта, тем меньшую плотность имеет нефть. Плотности последовательных фракций нефти плавно увеличиваются. Плотность узких фракций нефти зависит также от химического состава. Для углеводородов средних фракций нефти с одинаковым числом углеродных атомов плотность возрастает для представителей разных классов в следующем порядке:

Нормальные алканы < нормальные алкены < изоалканы < изоалкены < алкилциклопентаны < алкилциклогексаны < алкилбензолы < алкилнафталины.

Для бензиновых фракций плотность заметно увеличивается с увеличением количества бензола и его гомологов. Знание плотности нефти и нефтепродуктов необходимо для всевозможных расчетов, связанных с выражением их количества в весовых единицах. Для некоторых нефтепродуктов плотность является нормируемым показателем качества.

Плотность смеси нефтепродуктов можно рассчитать по выражениям (1 – 3), если для *i-го* компонента известны: массовая доля *xi* – (уравнение (1)), объёмная доля – *Vi* (уравнение (2)) или масса компонентов – *Gi* (уравнение (3)).

**** (1);  (2);  (3).

Экспериментально плотность жидкостей определяется с помощью ареометров и пикнометров.

***2. Молекулярная масса*** нефтей и нефтепродуктов – это усредненная величина, поскольку нефти являются сложными смесями органических соединений различного строения и молекулярной массы. Молекулярная масса изменяется в широких пределах, но для большинства нефтей она колеблется в пределах 220 – 300. Она, как и плотность, возрастает для нефтяных фракций с повышением температуры кипения.

По мере увеличения пределов кипения нефтяных фракций молекулярная их масса (*Mср*) плавно увеличивается от 90 (для фракции, кипящей в пределах 50 – 100 °С) до 480 (для фракции, кипящей в пределах 550 – 600 °С). Для упрощенных расчетов можно пользоваться формулой Войнова:

*Мср. = 60 +0,3× Тср. м. + 0,001× Т2ср. м.*,

где *Мср.* – молекулярная масса фракции; *Тср. м. –* средняя молярная температура кипения, определяемая по данным стандартной разгонки или экспериментальными данными. Под средней молярной температурой кипения нефтепродукта (*Тср.м.*) понимают среднюю температуру между началом и концом кипения фракции. Литературные данные по значениям *Тср.м.* приведены в таблице 1.

**Таблица 1.**

Молекулярные массы нефтяных фракций (шаг фракционирования 50 оС)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Фракция | *Тср.м.* | Фракция | *Тср.м.* | Фракция | *Тср.м.* | Фракция | *Тср.м.* |
| 50 – 100 | 90 | 200 – 250 | 155 | 350 – 400 | 260 | 500 – 550 | 412 |
| 100 – 150 | 110 | 250 – 300 | 187 | 400 –450 | 305 | 550 –600 | 480 |
| 150 – 200 | 130 | 300 – 350 | 220 | 450 – 500 | 350 |  |  |

Была также выведена зависимость молекулярной массы от относительной плотности, которая выражается формулой Крэга:



где –относительная плотность воды и нефтепродукта при температуре 15 °С.

Более точные результаты дает формула Войнова – Эйгенсона, выведенная с учетом характеризующего фактора *К*:

*Мср. = 7К* – *21,5 + (0,76 – 0,04К)****×****Тср. м. + (0,0003К – 0,00245) Тср. м.*,

где *К* — характеризующий фактор, представляющий собой функцию плотности и средней молярной температуры кипения нефтепродукта (*Тср.м.*), отражающий его химическую природу:



Средние значения характеризующего фактора для некоторых нефтепродуктов:

Парафинистые нефтепродукты 12.5 *–* 13.0

Нафтеноароматические 10 *–* 11

Ароматизированные 10

Продукты крекинга 10 *–* 11

Формула Войнова применима только для нормальных алканов с числом углеродных атомов от 4 до 15. Формула Войнова *–* Эйгенсона более универсальна, поскольку содержит характеризующий химическую природу фактор *К*,однако обладает недостаточно высокой точностью.

Для расчетов *Mср* любых углеводородов и нефтяных фракций (с относительной погрешностью менее 1,5 %) С.А. Ахметовым была предложена следующая формула:



где , *Ткип* *–* температура кипения вещества; α0 = 3,1612; α1 = 1,3014; α2=*–*0,0287; α3 = *–*2,3986; α4 = 1,0844.

Молекулярные массы отдельных нефтяных фракций обладают свойством аддитивности. Поэтому для смесей нефтепродуктов можно рассчитать среднюю молекулярную массу, зная молекулярную массу отдельных компонентов и их содержание в смеси:



где *n –* мольная доля нефтяных фракций; *Mi –* молекулярная масса одной фракции, кг/кмоль.

При экспериментальном определении молекулярной массы пользуются криоскопическим и эбулиоскопическим методами. *Криоскопический метод* определения молекулярной массы вещества основан на измерении понижения температуры замерзания раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя. В качестве чистого растворителя обычно используют бензол. *Эбулиоскопический метод* основан на превышении температуры кипения раствора в сравнении с температурой кипения чистого растворителя.

***3. Вязкость*** является важнейшей характеристикой нефтей, которая используется при подсчете запасов нефти, проектировании и разработке нефтяных месторождений, выборе способа транспорта и схемы переработки нефти.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью и наиболее пологой вязкостно-температурной кривой обладают алифатические углеводороды, а наибольшей *–* ароматические углеводороды (особенно ди- и полициклические).

Вязкость нефтепродуктов имеет большое практическое значение. От вязкости масла зависит ряд эксплуатационных свойств: износ трущихся деталей, отвод тепла от них и расход масла. С повышением температуры вязкость уменьшается и сильно возрастает при ее понижении. Эти изменения численно характеризуются индексом вязкости, представляющим собой температурный коэффициент вязкости.

Для оценки вязкостно-температурных свойств нефтяных масел предложен *индекс вязкости (ИВ):* отношение вязкостей при температурах 50 и 100 °С:

ИВ = 

ИВ *–* условный показатель, представляющий собой сравнительную характеристику испытуемого масла и эталонных масел. Значение ИВ рассчитывается по специальным таблицам на основании значений ν50 и νl00 масел. Чем меньше меняется вязкость масла с изменением температуры, тем выше его ИВ. Установлено, что ИВ зависит от химического состава масла и структуры углеводородов. Наибольшим значением ИВ обладают парафиновые углеводороды, наименьшим *–* полициклические ароматические с короткими боковыми цепями.

Различают три вида вязкости: динамическую, кинематическую и относительную.

*Динамическую,* или *абсолютную вязкость* определяют как силу, которая необходима для взаимного перемещения со скоростью 1 *см/с* двух слоев жидкости с поверхностью 1 *см2,* находящихся на расстоянии 1 *см* друг от друга. Единица динамической вязкости называется *пуазом (Пз).* В Международной системе (СИ) единица динамической вязкости *–* *ньютон-секунда на квадратный метр –* равна динамической вязкости такой жидкости, в которой при изменении скорости движения жидкости 1 *м/с* на расстоянии 1 *м* касательное напряжение равно силе в 1 ньютон на квадратный метр *н×с/м2.* Эта единица в 10 раз больше пуаза. Динамическую вязкость определяют при помощи вискозиметра Уббелоде *–* Голде или по времени истечения жидкости через капиллярные трубки и рассчитывают по формуле:

**,

где *η* *–* динамическая вязкость; *Р –* давление, при котором происходило истечение жидкости; τ *–* время истечения жидкостей в объеме *v; L –* длина капилляра; *r* *–* радиус капилляра.

Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью.

*Кинематической вязкостью* ν называют отношение динамической вязкости *η* при данной температуре к плотности *ρ* при той же температуре:

,

Единицу кинематической вязкости называют *стоксом (Cm),* 1 *Cт* = 100 *cСт* (сантистокс). Размерность кинематической вязкости выражается в *см2/с.* Практической единицей измерения кинематической вязкости является сантистокс. Единица кинематической вязкости в СИ имеет размерность *м2/с.* Она равна кинематической вязкости такой жидкости, динамическая вязкость которой составляет 1 *н×с/м2,* а плотность 1 *кг/м3.* Эта единица в 104 раз больше стокса.

*Относительная (условная) вязкость μ* не представляет собой физической характеристики нефтепродукта, так как она зависит от способа определения, конструкции прибора и других условий, но удобна как сравнительная величина. В расчетах, в технических нормах, при арбитражных и контрольных испытаниях используют только абсолютную (кинематическую и динамическую) вязкость. В нефтяной практике относительной вязкостью называют отношение вязкости данного нефтепродукта к вязкости воды при 0 °С:

,

где 1,789 *–* вязкость воды при 0 °C.

Условная вязкость представляет собой отношение времени истечения определенного объема исследуемого продукта ко времени истечения такого же объема стандартной жидкости при определенно установленной температуре. В качестве стандартной жидкости используют дистиллированную воду при температуре +20 °C. Условную вязкость выражают условными единицами, градусами или секундами. В различных странах, в зависимости от выбора стандартной аппаратуры для определения условной вязкости, приняты различные единицы условной вязкости. Чаще всего условная вязкость выражается градусами Энглера. *Числом градусов Энглера* называют отношение времени истечения из вискозиметра Энглера 200 *мл* испытуемого продукта при данной температуре ко времени истечения 200 *мл* дистиллированной воды при 20 °С. Ее обозначают знаком *ВУ* или *Еt*. Для пересчета кинематической вязкости в условную и обратно используют специальные таблицы или эмпирические формулы, например:

,

Для высоких значений вязкости используют следующие формулы:

 (*сСт*) и 

Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (через трубку с диаметром отверстия 5 мм) под влиянием силы тяжести. Условную вязкость определяют для нефтяных топлив (мазутов).

***4. Температуры вспышки, воспламенения, самовоспламенения, застывания, помутнения.***

Указанные характеристики не являются физическими константами, однако достаточно четко определяют диапазон практического применения соответствующих нефтепродуктов.

**Температура вспышки** – это минимальная температура, при которой пары нефтепродукта (или нефти) образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в нее внешнего источника воспламенения (пламени, искры). Она зависит от фракционного состава нефти или нефтепродукта.

**Температура воспламенения** *–* температура, при которой нагреваемый в определенных условиях нефтепродукт загорается при поднесении к нему пламени и горит при этом не менее 5 сек. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки.

**Температура самовоспламенения** *–* температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно, без внешнего пламени.

**Температура застывания** *–* это температура, при которой нефть или нефтепродукт в стандартных условиях теряют подвижность. Температура застывания нефти и нефтепродуктов зависит от их химического состава. Она изменяется от –62º до +35 °С. Малопарафиновые нефти имеют низкие температуры застывания, а высокопарафиновые *–* высокие.

Кристаллизация парафина сопровождается помутнением нефти или нефтепродукта. Появление мелких кристаллов в массе нефтепродукта считается моментом помутнения. Температура, зафиксированная при этом, называется **температурой помутнения**. Ее определяют визуально, сравнивая охлаждаемый нефтепродукт с эталоном.

***5. Электрические свойства нефти.***

Основными электрическими свойствами нефтепродуктов являются электропроводность и диэлектрическая проницаемость.

Чистые (безводные) нефть и нефтепродукты являются диэлектриками (т.е. изоляторами) *–* веществами не проводящими электрический ток. Их применяют в качестве электроизолирующих материалов для кабелей, для заливки трансформаторов и т.д. Проводимость жидких диэлектриков зависит от содержания влаги и температуры.

Нефтепродукты способны аккумулировать электрический заряд, который возникает при трении их о стенки трубопровода. При некоторых условиях электрические заряды могут образовывать искры и вызывать воспламенение нефтепродукта, что приводит к пожарам и взрывам. Надежным методом борьбы с накоплением статического электричества является заземление всех металлических частей аппаратуры, насосов, трубопроводов и т.п.

***6. Оптические свойства.***

К оптическим свойствам относятся такие характеристики нефти, как цвет, показатель преломления, оптическая активность, флюоресценция и пр. По оптическим показателям можно судить о глубине очистки нефтепродуктов, о возрасте и происхождении нефти.

***Цвет нефтей***меняется в пределах одного месторождения. Вопреки общераспространенному мнению нефть не всегда бывает черного цвета. Существуют «белые» и «красные» нефти. Цвет нефтям и нефтепродуктам придают содержащиеся в них высокомолекулярные вещества, в состав которых одновременно входят углерод, водород, кислород, сера, часто азот и металлы. Обычно чем тяжелее нефть и нефтепродукты, тем больше содержится в них таких веществ и тем они темнее. Осветление нефти в природных условиях происходит при ее миграции в недрах Земли. Известняки, песчаники и глинистые пласты в этом случае выступают как огромные сита, удерживающие тяжелые углеводороды. Эти выводы подкрепляются фактом нахождения конденсированных ароматических веществ в глиняных пластах нефтяных месторождений. При нефтепереработке получить бесцветные нефтепродукты можно благодаря глубокой термической, термокаталитической и гидрогенизационной очистке нефтяных дистиллятов.

***Оптическая активность****.* Оптическая активность *–* способность веществ вызывать поворот плоскости поляризации проходящего через них плоскополяризованного света. Нефть и ее фракции являются оптически активными веществами. Тщательное исследование нефти и ее фракций показало, что оптическое вращение меняет знак при переходе от фракции к фракции. Также было показано, что углеводороды фракций с температурами выкипания до 200 °С (парафины, нафтеновые кислоты, высокомолекулярные ароматические углеводороды) не вращают плоскости поляризации, так как оптическая активность характерна для органических веществ, имеющих асимметричный атом углерода, т.е. атом, соединенный с четырьмя различными группами атомов. Способность большинства нефтей вращать плоскость поляризации лишний раз доказывает органическое происхождение нефти, так как оптическая активность присуща только органическим веществам.

***Показатель преломления.*** Показатель преломления является характерной константой вещества. При переходе светового луча А (рис. 1) из воздуха на поверхность какого-либо тела он частично отражается (луч Б), а частично проходит внутрь тела (луч В); при этом он изменяет свое направление, т.е. преломляется.

|  |
| --- |
|  |
| **Рис.1.** Переход светового луча Аиз воздуха на поверхность |

Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления называется показателем преломления **:



Показатель преломления зависит от длины волны падающего луча. Чаще всего определяют показатель преломления для желтой линии натрия (*D*) с длиной волны λ = 589 нм. Кроме того, он зависит от температуры. С повышением температуры показатель преломления понижается. Поэтому необходимо указывать температуру, при которой проводилось определение *().*

По показателю преломления можно оценить чистоту индивидуального углеводорода, углеводородный состав нефтяной фракции. Из углеводородов наименьшее значение показателя преломления имеют *н*-алканы. С утяжелением фракционного состава нефтяной фракции повышается ее показатель преломления. Например, чем больше плотность нефтепродукта, тем выше его показатель преломления. При близкой молекулярной массе показатель преломления возрастает в следующем ряду:

Алканы < циклоалканы < ароматические углеводороды.

Показатель преломления определяют с помощью прибора, который называется рефрактометр.

Для смесей углеводородов показатель преломления подчиняется правилу аддитивности.

***Флюоресценцией*** называют свечение вещества под действием внешнего освещения. Причины флюоресценции нефти и ряда нефтепродуктов пока точно не известны. Существует точка зрения, что связана с наличием конденсированных углеводородов и их производных в нефтях. Следует отметить, что очищенные нефтепродукты флуоресценцией не обладают.

**8. Растворимость и растворяющая способность.**

Важное свойство нефти и нефтепродуктов *–* растворимость. Сами нефти и нефтепродукты хорошо растворяют различные неорганические и органические вещества. Например, из неорганических веществ *–* это сера, сернистые соединения и другие. Из органических *–* канцерогенные углеводороды и многие другие токсичные и ядовитые вещества.

Нефть и нефтепродукты при комнатных и более низких температурах в воде практически не растворяются. В среднем их растворимость составляет сотые доли процента. Но уже этого достаточно, чтобы резко ухудшить качество воды. Обычно нефтяные компоненты образуют с водой эмульсию, которую трудно разрушить. Чаще всего нефть плавает на поверхности воды в виде пленки, обволакивает взвешенные частицы и оседает с ними на дно.

Из отдельных классов углеводородов лучше в воде растворяются ароматические, хуже *–* алифатические. Растворимость углеводородов в воде снижается от низкомолекулярных к высокомолекулярным соединениям.

Нефть и нефтепродукты хорошо растворяются в малополярных органических растворителях. Практически все нефтяные компоненты полностью растворимы в бензоле, хлороформе, диэтиловом эфире, сероуглероде, четыреххлористом углероде.

Неполярные органические растворители *–* петролейный эфир, гексан *–* растворяют всю углеводородную часть нефти, но не растворяют входящие в ее состав асфальтены и высокомолекулярные смолы. Поскольку содержание асфальтенов в неизменной нефти обычно мало (1 *–* 2 %), то этими растворителями часто пользуются для диагностики загрязнений: они не растворяют полярные органические соединения, не имеющие отношения к нефти и нефтепродуктам.

**Химический и фракционный (групповой) состав нефтей**

Химический и фракционный состав нефтей необходимо знать для выбора наиболее рационального комплекса процессов нефтепереработки, их моделирования, обоснования мощности нефтеперерабатывающих установок, а также для развития представлений о генезисе нефти и решения задач нефтяной геологии.

Различают несколько видов анализа нефтей и нефтяных фракций: элементный, индивидуальный, групповой, структурно-групповой. Развитие техники современных физико-химических методов анализа смесей позволило перейти от определения элементного состава нефтей к исследованиям группового и индивидуального состава нефтяных фракций. Разработаны методы изучения индивидуального состава газа и бензиновых фракций (до С10), группового состава и идентификации ряда индивидуальных компонентов керосино-газой­левых фракций (до С20). При анализе масляных фракций и смолисто-асфальтеновых составляющих нефтей удается идентифицировать пока лишь некоторые индивидуальные соединения. Групповое разделение этих фракций, включающих гибридные структуры, *–* также достаточно сложная и не вполне решенная задача. С использованием масс-спектрометрии, ЯМР-спектроскопии и других современных методов проводят структурно-групповой анализ высокомолекулярных нефтяных фракций: определяют содержание углерода в алифатических, ациклических и ароматических структурах, содержание водорода в водородсодержащих фрагментах, среднее число ароматических и насыщенных колец и т. д.

***Определение элементного состава нефтей.***

Для правильного выбора метода переработки нефти, составления материальных балансов некоторых процессов необходимо знать элементный состав нефти.

Наличие в нефти серо- и кислородсодержащих соединений требует сооружения специальных установок очистки. Для этого необходимы сведения о содержании в нефти серы и кислорода. Серосодержащие соединения наиболее вредны как при переработке нефти, так и при использовании нефтепродуктов; поэтому содержание серы входит как показатель в ГОСТ на нефть. Массовое содержание серы, кислорода и азота в нефти невелико и в сумме редко превышает 3 – 4 %. Однако на каждую единицу массы этих элементов приходится 15 – 20 единиц массы углеводородных радикалов, откуда на долю углеводородной части нефти приходится только 40 – 50 % от общей массы нефти.

Основную часть нефти и нефтепродуктов составляют углерод (83-87 %) и водород (12-14 %). Их содержание, а иногда и соотношение полезно знать для расчетов некоторых процессов. Например, процентное отношение массового содержания водорода к содержанию углерода (100 Н/С) показывает, сколько необходимо добавить водорода к сырью в процессе гидрогенизации (гидрокрекинга), чтобы получить желаемые продукты. Отношение 100 Н/С в бензине равно 17-18, в нефти 13-15, в тяжёлых фракциях 9-12.

При каталитическом крекинге происходит диспропорционирование водорода между продуктами реакции. В идеальном процессе крекинга (когда весь водород сырья переходит в бензин) из нефти можно получить 75-80 % бензина. На самом деле в промышленных условиях за счёт газообразования и реакций уплотнения выход бензина снижается до 40-50 %.

Данные об элементном составе нефти и нефтепродуктов необходимы для расчёта таких процессов, как горение, газификация, гидрогенизация, коксование и др. Данные элементного и структурно-группового состава узких фракций масел и тяжёлых остатков, из которых выделение индивидуальных соединений практически невозможно, позволяет значительно расширить представления о структуре веществ, входящих в эти фракции, и построить модель их «средней» молекулы.

Элементный анализ на углерод и водород основан на безостаточном сжигании органической массы нефтепродукта в токе кислорода до диоксида углерода и воды. Последние улавливают, и по их количеству рассчитывают содержание указанных элементов. Необходимо, чтобы горение было полным (образующийся СО окисляют до СО2), а продукты сгорания были очищены от оксидов серы, галогенов и других примесей.

Определение серы можно проводить различными методами. Для лёгких нефтепродуктов применяют ламповый метод или сжигание в кварцевой трубке. Для средних и тяжёлых нефтепродуктов пригоден метод смыва конденсата при сжигании образца в калориметрической бомбе.

Сущность лампового метода заключается в сжигании нефтепродукта некоптящим пламенем в специальной лампе и улавливании образовавшегося сернистого газа в абсорберах с раствором соды. Последующим титрованием избытка соды определяют её количество, пошедшее на связывание сернистого газа, и вычисляют количество серы.

Метод сжигания в трубке принципиально ничем не отличается от лампового метода, только образовавшийся в процессе горения сернистый газ окисляют пероксидом водорода до серного ангидрида; дальнейшее определение ведут, как в предыдущем методе.

Принцип метода смыва бомбы заключается в сжигании нефтепродукта в калориметрической бомбе, в которую предварительно залито 10 см3 дистиллированной воды. После сжигания воду из бомбы и смывы её со стенок и других деталей переносят в колбу, подкисляют, кипятят для удаления СО2, затем добавляют хлорид бария. Выпавший осадок сульфата бария выделяют, сушат, и по его массе вычисляют содержание серы.

Содержание азота определяют методом Дюма или Кьельдаля. Метод Дюма основан на окислении нефтепродукта твердым окислителем — оксид меди (II) — в токе диоксида углерода. Образовавшиеся в процессе окисления оксиды азота восстанавливают медью до азота, который улавливают после поглощения СО2, и по его объёму определяют количество азота в нефтепродукте. По методу Кьельдаля нефтепродукт окисляют концентрированной серной кислотой. Из образующегося сульфата аммония азот выделяют при обработке щёлочью в виде аммиака, который улавливают титрованным раствором кислоты.

Процентное содержание кислорода чаще всего определяют по разности между ста и суммарным содержанием всех остальных элементов в процентах. Это неточный метод, так как на его результатах сказываются погрешности определения всех остальных элементов. Имеются прямые методы определения кислорода, например, гравиметрический метод пиролиза нефтепродуктов в токе инертного газа в присутствии платинированного графита и оксида меди. О содержании кислорода судят по массе выделившегося СО2.

***Определение группового состава нефтепродуктов.***

Даже узкие фракции нефти представляют собой сложные смеси углеводородов и гетероатомных соединений.

Узкие бензиновые и даже керосиновые фракции можно разделить на индивидуальные углеводороды с помощью газожидкостной хроматографии. Несмотря на относительную быстроту хроматографического анализа, расшифровка и расчёт хроматограмм таких сложных смесей очень трудоемки. Для технических целей часто нет необходимости в таком детальном анализе. Достаточно знать суммарное содержание углеводородов по классам.

Уже сравнительно давно в нефтехимии существуют методы определения состава нефтепродуктов по содержанию в них тех или иных классов углеводородов (групповой состав для бензинов и структурно-групповой состав для масел и тяжёлых остатков нефти). Эти методы можно подразделить на следующие типы: химические, физико-химические, комбинированные и физические.

Химические методы предусматривают взаимодействие реагента с углеводородами определенного класса (аренами или алкенами), о наличии которых судят по изменению объёма или количеству образовавшихся продуктов реакции. К ним относятся, например, нитрование и сульфирование.

Физико-химические методы включают экстракцию и адсорбцию, например, экстракцию аренов сернистым газом, диметилсульфатом, анилином и т. п. и адсорбцию этих углеводородов на силикагеле.

Комбинированные методы наиболее точны и широко распространены. Они основаны на совместном использовании каких-либо двух методов: удаляют арены химическим или физико-химическим методом и измеряют физические свойства нефтепродукта (плотность, показатель преломления, изменение критических температур растворения в других жидкостях и др.) до и после удаления аренов.

Физические методы основаны главным образом на определении оптических свойств.

Анализ группового состава масляных фракций несколько сложнее. С повышением молекулярной массы нефтепродуктов в них все большую долю составляют гибридные структуры, и различия между классами углеводородов стираются. В этом случае задачей анализа является не только определение количества аренов, циклоалканов и алканов в продукте, но и изучение гибридных соединений по содержанию в них различных структурных единиц (ароматических и алициклических колец, алкильных заместителей).

Приемы для таких анализов используются те же *–* комбинированное применение физико-химических, химических и физических методов исследования, а также использование эмпирических уравнений и номограмм.