

**Г.М.Бутов,
О.М. Иванкина**

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КУРСУ «ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА»**

**Волжский
2021**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Бутов Г.М., Иванкина О.М.

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО КУРСУ «ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА»**

Электронное учебное пособие



2021

УДК. 665.6(07)
ББК 24я73
Б 934

Рецензенты:

научный сотрудник ЗАО ИКФ-СЕРВИС регионального научно-технического центра MISWASOaSchlumbergCompani, к.х.н., доцент
Паршин Г.Ю.;
доцент кафедры «Электроэнергетика и электротехника», филиал
ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в г. Волжском, к.т.н.
Байдакова Н.В.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Бутов Г.М.

Лабораторный практикум по курсу «Химии нефти и газа» [Электронный ресурс] : учебное пособие / Г.М. Бутов, О.М. Иванкина ; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон. текстовые дан. (1 файл: 1,14 МБ). – Волжский, 2021. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4061-0

В учебном пособии собраны лабораторные работы по курсу «Химия нефти и газа». Предназначено для студентов очной и очно-заочной формы обучения направлениям 18.03.01 «Химическая технология».

Илл. 10, табл. 5, библиограф.: 7 назв.

ISBN 978-5-9948-4061-0

© Волгоградский государственный
технический университет, 2021
© Волжский политехнический
институт, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
<i>Лабораторная работа № 1</i>	
Химический состав нефти. Химические свойства компонентов нефти и нефтепродуктов	5
<i>Лабораторная работа № 2</i>	
Фракционный состав нефти. Методы разделения и определения состава углеводородных смесей	19
<i>Лабораторная работа № 3</i>	
Определение физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов	32
<i>Лабораторная работа № 4</i>	
Многокомпонентный состав нефти	48
Список литературы	59

ВВЕДЕНИЕ

Предлагаемый лабораторный практикум предназначен для студентов направления «Химическая технология». Цель данного руководства – закрепление теоретических знаний по курсу «Химия нефти и газа».

Согласно требованиям Федерального государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования студент должен знать химический состав нефти и природного газа, зависимость его от давления и температуры, владеть методами проведения стандартных испытаний по определению физико-химических свойств углеводородов, основными методами переработки нефти, свойства компонентов нефти и нефтепродуктов. Эти требования обусловили содержания пособия.

Практикум посвящен экспериментальным методам определения состава и основных физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов, изучению химических свойств различных классов углеводородов, входящих в состав нефти и содержит описание четырех лабораторных работ.

В состав лабораторных работ входит теоретическая часть, порядок выполнения работы, обработки результатов и контрольные вопросы.

Лабораторная работа № 1

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Цель работы: Ознакомление с химическим составом нефти и нефтепродуктов и изучение химических свойств компонентов нефти и нефтепродуктов.

Задачи: Изучение химических свойства алканов, циклоалканов и аренов, входящих с состав нефти и нефтепродуктов.

Знания:

- групповой химический состав нефти: углеводороды (алканы, нафтены, арены);
- гетероатомные соединения (серосодержащие: меркаптаны, дисульфиды, кислородсодержащие: нефтяные кислоты, азотистые основания и нейтральные азотистые соединения);
- смолы и асфальтены.
- номенклатура и химические свойства компонентов нефти и нефтепродуктов.

2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений (около 1000 индивидуальных веществ):

- жидкие углеводороды (> 500 веществ, 80–90 %масс);
- гетероатомные соединения (4–5 %: сернистые (около 250 веществ), азотистые (> 30 веществ) и кислородные (около 85 веществ));
- металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые);
- растворённые углеводородные газы (C₁-C₄, от десятых долей до 4 %);
- вода (от следов до 10 %);
- минеральные соли (хлориды, 0,1–4000 мг);

- механические примеси.

В нефти обнаружены углеводороды почти всех гомологических рядов, за исключением алкенов. Нефти различных месторождений сильно различаются по содержанию углеводородов. Известны нефти с повышенным содержанием алканов, циклоалканов (нафтенов) и аренов.

Алканы (предельные, метановые, насыщенные, парафины) – это углеводороды, в состав молекул которых входят атомы углерода, связанные только одинарными связями. Общая формула алканов – C_nH_{2n+2} . Присутствуют во всех нефтях и являются одной из составных ее частей. Распределяются они по фракциям неравномерно, концентрируясь главным образом в нефтяных газах и бензино-керосиновых фракциях, в масляных их содержание резко падает. Алканы обычно представлены в нефти во всех трех агрегатных состояниях: газообразном, жидком и твердом.

Газообразные (C_1 - C_4 : метан, этан, пропан, бутан, изобутан, а также 2,2- диметилпропан – неопентан) образуют основную массу природного и попутного газа, сопровождающего нефть при добыче, находятся в нефти в растворенном состоянии.

Жидкие алканы (C_5 - C_{15} : все изомеры пентана, гексана, гептана, 17 из 18 изомеров октана, 34 из 35 изомеров нонана и др.). При переработке попадают в бензиновую и керосиновую фракции.

Твердые алканы (C_{16} и выше). При переработке попадают в состав нефтяного **парафина** и **церезина**. Парафин представляет собой смесь n-алканов и изоалканов (около 20%). Церезин – твердое воскообразное вещество с температурой плавления 60-85°C. Состоит из слаборазветвленных изоалканов, содержащих от 40 до 50 атомов углерода в цепи. Содержание твердых алканов в нефтях колеблется от десятых долей до 5%. Находятся в растворенном либо во взвешенном кристаллическом состоянии. Парафины легко кристаллизуются в виде пластинок, церезины – в виде мелких игл. На холоде растворимость их в нефти и нефтяных фракциях невелика, по-

этому при подъеме на поверхность парафины отлагаются в скважинах и промысловых и нефтесборных трубопроводах, затрудняя эксплуатацию и транспорт нефти.

Все атомы углерода находятся в состоянии гибридизации sp^3 , все связи в алканах равноценны и находятся под тетраэдрическим углом друг к другу. В химическом отношении при обычных условиях алканы менее реакционноспособны, чем углеводороды других типов. К настоящему времени известны следующие основные типы реакций, в которые вступают алканы: реакции замещения водорода (проходят по радикальному механизму, часто только при облучении), реакции окисления, дегидрирования, крекинга (т.е. идущие с расщеплением связей C-C).

Алкены (этиленовые, непредельные, ненасыщенные, олефины) – углеводороды, в молекулах которых между соседними атомами углерода имеется двойная связь.

Во многих сибирских нефтях с помощью современных методов анализа были обнаружены олефины с внутренней связью (не α -олефины) на уровне 2-3 % масс. и более, в некоторых случаях и до 10-20 %. Предположение о механизме появления олефинов в нефти связано с радиолизом алканов под действием радиоактивных элементов.

Газы и жидкие продукты термического крекинга и пиролиза нефтяного сырья содержат 40-50 % олефинов, а в продуктах каталитического крекинга олефинов содержится до 30-40 %.

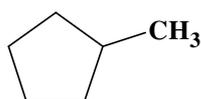
Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии гибридизации sp^2 . Двойная связь представляет собой сочетание одинарной σ -связи, образованной за счет осевого перекрывания гибридизованных sp^2 -орбиталей, и π -связи, образованной за счет бокового перекрывания негибридизованных p -орбиталей. Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

Алкены – это один из самых реакционноспособных типов углеводородов. В основном реакции идут по двойной π -связи под действием различ-

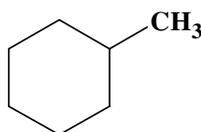
ных реагентов (поскольку π -связь намного слабее, чем σ -связь). Основные типы реакций алкенов – присоединение, полимеризация, окисление и т.д.

Циклоалканы (полиметиленовые, циклопарафины, нафтены) – являются, как и алканы, предельными, насыщенными углеводородами, все атомы углерода в которых находятся в состоянии гибридизации sp^3 .

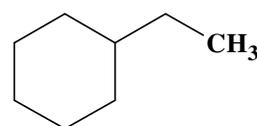
Простейшие циклоалканы – циклопропан, циклобутан и их гомологи – в нефтях не содержатся. В нефтях найдены циклические углеводороды с пятью и шестью атомами углерода в цикле, поэтому такие циклоалканы получили название нафтенных. Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} . Циклоалканы в различных нефтях содержатся в количестве от 40 до 70%. В бензиновые фракции попадают циклоалканы, имеющие в молекуле от 5 до 10 атомов углерода ($C_5 - C_{10}$), т.е. циклопентан, циклогексан и их гомологи, например:



метилциклопентан

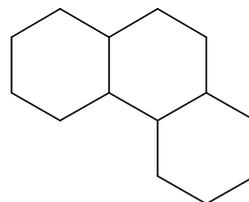
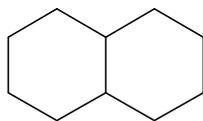
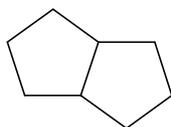


метилциклогексан



этилциклогексан

Во фракциях 200-350°C (керосино-газойлевых) значительную долю составляют бициклические и трициклические углеводороды:



В более высококипящих фракциях могут содержаться углеводороды, имеющие в молекуле 4 и 5 колец.

По химическим свойствам нафтены похожи на алканы, т.е. малореакционноспособны. Из реакций следует отметить реакцию дегидрирования ше-

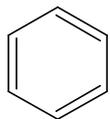
стичленных нафтен (реакция Зелинского), которая даёт возможность получать из низкооктановых нафтен высокооктановые арены.

Арены (ароматические углеводороды) – углеводороды, в состав молекул которых входит бензольное кольцо. Атомы углерода в бензольном кольце находятся в состоянии гибридизации sp^2 . Общая формула простейших аренов C_nH_{2n-6} .

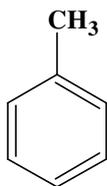
Арены вступают в реакции замещения в бензольном кольце (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование), в реакции окисления, присоединения, замещения водорода в боковых цепях (последние аналогичны реакциям алканов).

Наиболее характерными для аренов являются реакции замещения водорода в бензольном кольце. При наличии в бензольном кольце заместителей следующая группа встает в строго определенное положение по отношению к первой. Заместители, которые облегчают проведение реакций и направляют следующую группу в орто- и пара-положения по отношению к себе, называются заместителями (ориентантами) I рода. Это алкильные группы Alk- (CH_3- , C_2H_5- и т.п.), группы $-OH$, NH_2 , а также галогены (однако последние затрудняют протекание реакции). Заместители, которые затрудняют реакции и направляют следующую группу в мета-положение по отношению к себе, называются заместителями (ориентантами) II рода. К ним относятся: $-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-C\equiv N$, $-CHO$.

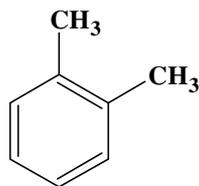
Ароматические углеводороды (арены) содержатся в различных нефтях в количестве от 5 до 35%. В бензиновую фракцию попадают ароматические углеводороды, имеющие от 6 до 9 углеродных атомов в молекуле (бензол и его гомологи). Например:



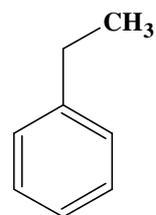
бензол



толуол

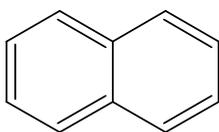


1,2-диметилбензол
(о-ксилол)

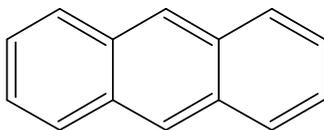


этилбензол

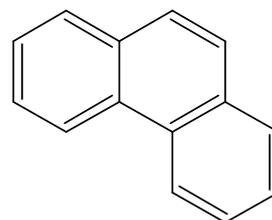
В керосино-газойлевых фракциях значительную долю составляют би- и трициклические структуры:



нафталин

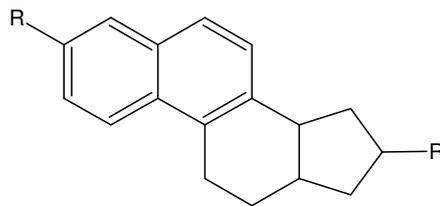
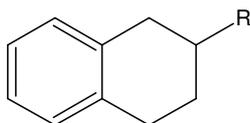


антрацен



фенантрен

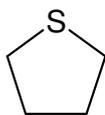
Во фракциях, выкипающих выше 350°C, в основном содержатся углеводороды смешанного строения. Это полициклические углеводороды, молекулы которых содержат ароматические кольца, нафтеновые кольца и парафиновые цепи:



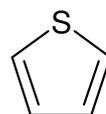
Арены являются высокооктановыми компонентами моторных топлив, содержание которых из-за токсичности ограничивается. Циклоалканы и нормальные (неразветвленные) алканы обладают низкими октановыми числами. Наиболее ценными компонентами бензинов являются разветвленные алканы.

Серо- и азотсодержащие соединения нефти

Более 60% нефтей, добываемых в настоящее время, – это сернистые и высокосернистые нефти с содержанием общей серы более 1%. Сернистые соединения, входящие в состав нефти – это меркаптаны (RSH), сульфиды (R-S-R), дисульфиды (R-S-S-R), циклические сернистые соединения (тиофаны и тиофены). Кроме того содержатся и неорганические сернистые соединения (элементарная сера S и сероводород H₂S).

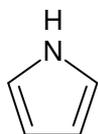


тиофан

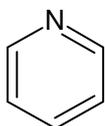


тиофен

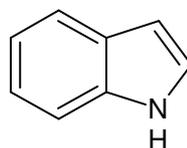
Азотистые соединения нефти – это пиридин, хинолин, составляющие группу азотистых оснований, а также пиррол, индол, которые условно относят к нейтральным азотистым соединениям:



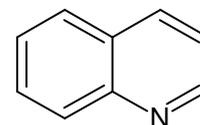
пиррол



пиридин



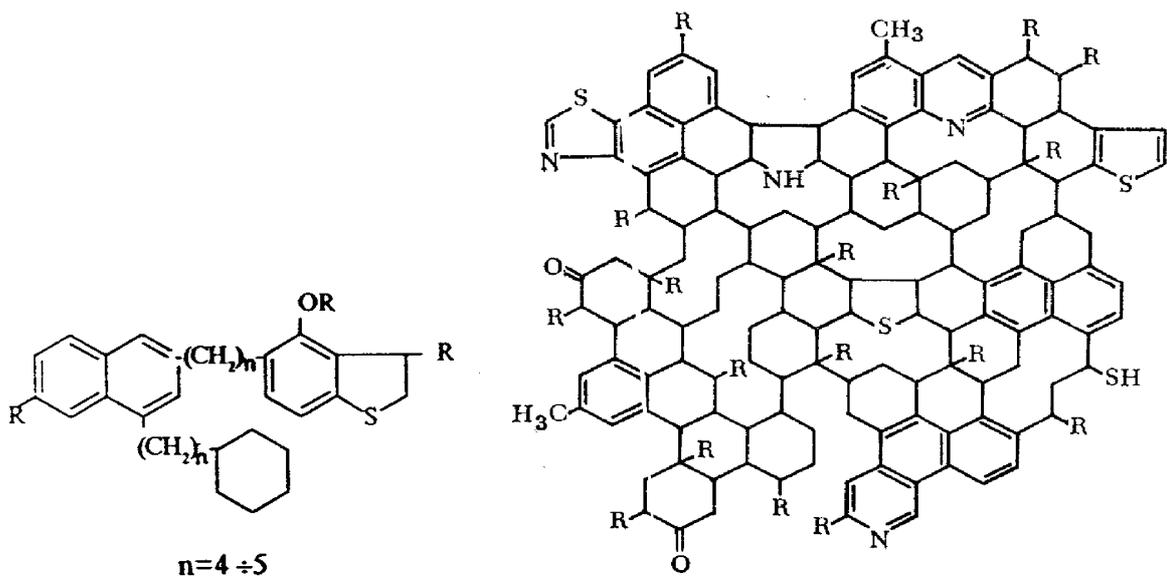
индол



хинолин

Смолисто-асфальтеновые вещества

В зависимости от месторождения в нефти может содержаться от 10 до 20 % смолисто-асфальтеновых веществ. Эти компоненты нефти представляют собой полициклические системы с числом колец в молекуле 4-6 и более. В составе этой полициклической системы содержатся нафтеновые и ароматические кольца, а также гетероциклические системы с атомами O, S и N в кольцах, структуры типа представленных ниже и более конденсированные системы:



При добыче нефти её часто сопровождают попутные газы. В основном это также углеводороды (низкомолекулярные алканы).

В результате различных процессов нефтепереработки и нефтехимии получают товарные продукты, содержащие наряду с насыщенными, также непредельные углеводороды – алкены, алкадиены, алкины.

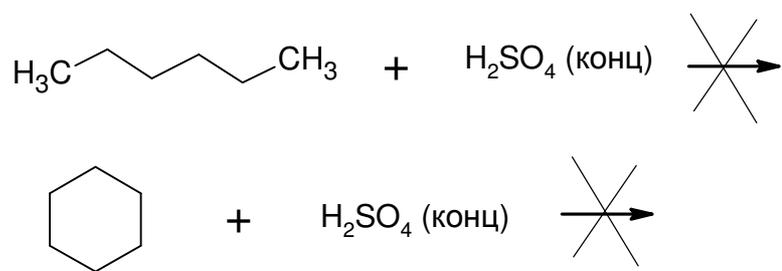
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОНЕНТОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Опыт 1. Химические свойства алканов и циклоалканов

Гексан и циклогексан представляют собой бесцветные прозрачные жидкости с характерным запахом. Температуры их кипения $68,7^{\circ}\text{C}$ и $81,4^{\circ}\text{C}$ соответственно, плотности $0,6548$ и $0,7786 \text{ г/см}^3$.

а) отношение к кислотам

В две пробирки наливают по 1 мл гексана и циклогексана, затем в каждую добавляют по 1 мл конц. H_2SO_4 . Встряхивают пробирки, отмечают отсутствие каких-либо изменений содержимого.



б) отношение к щелочам

Повторяют опыт а), но вместо кислоты в пробирки добавляют раствор щелочи NaOH. Реакции также не идут.

в) отношение к окислителям

В качестве окислителя используют раствор перманганата калия, однако обесцвечивание раствора KMnO_4 не происходит даже при встряхивании и нагревании.

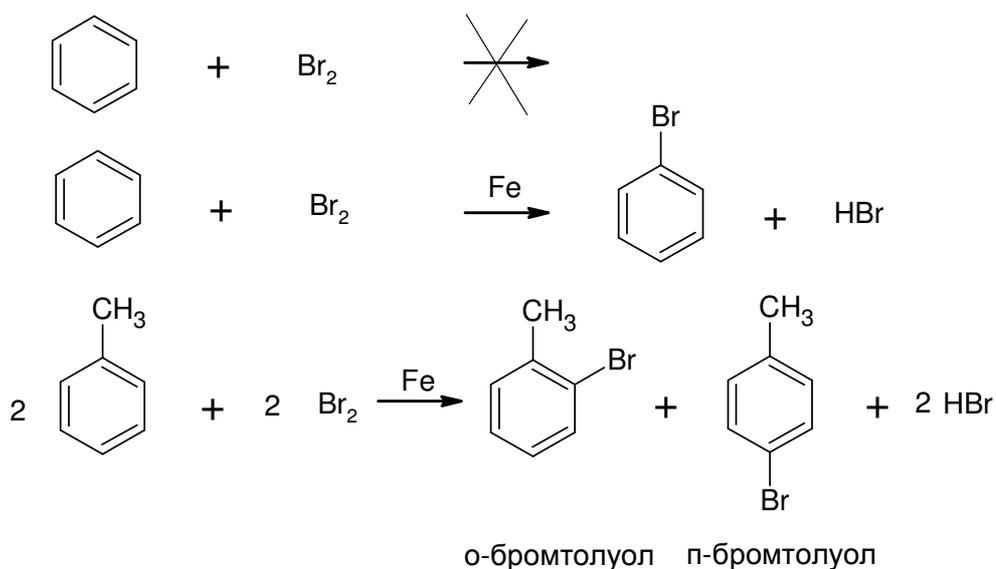
г) отношение к галогенам

В две пробирки, содержащие по 1 мл гексана и циклогексана, добавляют по несколько капель бромной воды желтого цвета. Обесцвечивания растворов не происходит.

Опыт 2. Химические свойства аренов

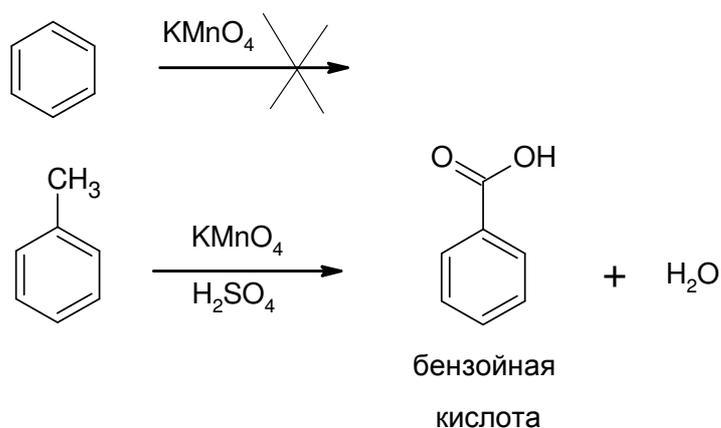
а) Бромирование бензола и толуола

В две пробирки наливают по 1 мл бензола, в третью – 1 мл толуола. В одну из пробирок с бензолом и с толуолом добавляют 0,5 г катализатора – железной стружки. Приливают во все три пробирки по 0,5 мл р-ра брома в тетрахлорметане (CCl_4). Нагревают пробирки при встряхивании на водяной бане. Наблюдают, что в пробирке с бензолом без катализатора изменений не происходит, реакция не идет. В остальных случаях происходит постепенное исчезновение окраски брома.



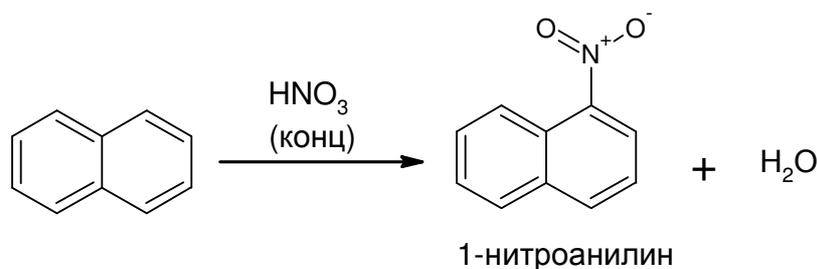
б) Окисление толуола

В две пробирки помещают по несколько капель (3-4 капли) раствора перманганата калия и разбавленной серной кислоты и затем добавляют в одну пробирку 0,5 мл бензола, а в другую – такое же количество толуола. Сильно встряхивают обе пробирки. Наблюдают, что смесь, содержащая бензол, не изменяет окраски, а в пробирке с толуолом розовая окраска постепенно исчезает. Бензол весьма устойчив к действию окислителей, а гомологи бензола окисляются сравнительно легко с образованием бензойной кислоты:



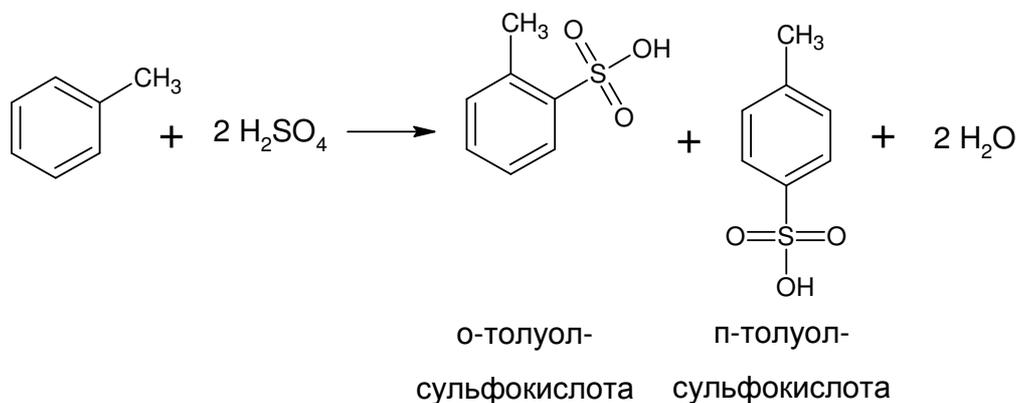
в) Нитрование нафталина

В пробирку с 0,5 г нафталина добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты. При встряхивании смесь начинает желтеть уже при комнатной температуре. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 5 мин и выливают в пробирку с холодной водой, α -нитронафталин выделяется в виде оранжевого масла, быстро твердеющего при встряхивании:



г) Сульфирование толуола

В пробирку наливают 1 мл толуола и добавляют такой же объем (1мл) концентрированной серной кислоты. Нагревают пробирку на водяной бане, постепенно встряхивая. Наблюдают увеличение кислотного слоя за счет растворившихся в нем орто- и пара-толуолсульфокислот:

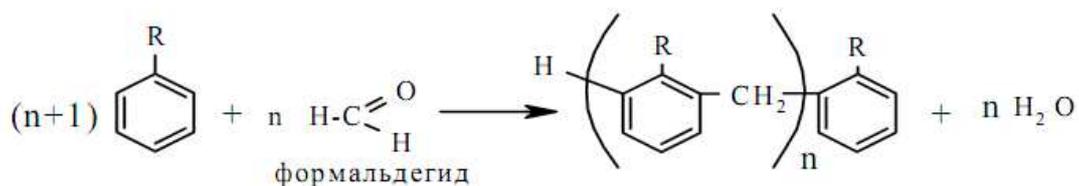


д) Конденсация с формалином (формалитовая реакция – качественная проба на присутствие ароматических соединений)

В маленькую фарфоровую чашечку наливают 4 капли чистой концентрированной серной кислоты, затем прибавляют 2 капли формалина и 2-3 капли испытуемого продукта (сначала гексана, затем толуола). При от-

сутствии ароматических углеводородов смесь остается бесцветной или слегка желтеет.

Яркое окрашивание, а часто выделение осадков указывает на наличие ароматических углеводородов. Если реакция получилась неясной, в конце нужно добавить еще 2-3 капли серной кислоты:



Опыт 3. Контрольная задача

Получают у лаборанта 3 пробирки с веществами. В одной находится гексан, в другой – бензол, в третьей – толуол.

Учитывая разницу в химических свойствах углеводородов различных рядов, определяют, какое вещество находится в каждой пробирке. Записывают соответствующие реакции. Результат проверяют у лаборанта.

4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Реагируют ли пентан и циклопентан с бромной водой и с раствором перманганата калия?
2. Напишите схемы реакций бромирования: а) этилена; б) пропилена; в) ацетилена; г) метилацетилена; д) стирола. Нужен ли в данных реакциях катализатор?
3. Напишите схемы реакций гидробромирования: а) этилена; б) пропилена; в) ацетилена; г) метилацетилена.
4. Сформулируйте правило Марковникова и правило Зайцева.
5. Напишите схемы реакций дегидратации, протекающих при нагревании с серной кислотой: а) этанола; б) 2-бутанола; в) 2-метил-2-пропанола.

Назовите образующиеся соединения.

6. Напишите схему получения ацетилена из карбида кальция.

7. Напишите схему реакций окисления раствором перманганата калия:

а) этилена (на холоду); б) пропилена (на холоду); в) 2-пентена (при добавлении конц. серной кислоты и нагревании); г) ацетилена; д) толуола (при нагревании); е) этилбензола (при нагревании).

8. Напишите структурные формулы:

а) бензола; б) этилбензола; в) толуола; г) орто-, мета- и пара-ксилолов; д) нафталина.

9. Получите реакцией Фриделя-Крафтса:

а) толуол; б) этилбензол.

10. Какие вещества образуются при каталитическом гидрировании:

а) бензола; б) этилбензола; в) толуола?

11. Напишите реакции бромирования, нитрования, сульфирования:

а) толуола; б) этилбензола; в) нитробензола.

12. Напишите структурные формулы всех изомерных углеводородов бензольного ряда состава C_8H_{10} . Назовите их.

13. Напишите структурные формулы: а) 2-метил-3-этилбензола; б) 1,3,5-три-метилбензола; в) 1-метил-4-изобутилбензола; г) 1,4-диизопропилбензола.

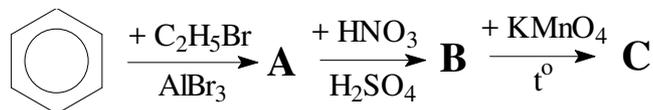
14. Напишите структурные формулы: а) о-метилэтилбензола; б) п-диэтилбензола; в) м-метилизопропилбензола.

15. Напишите структурные формулы: а) фенилпропана; б) фенилгексана; в) фенилэтана; г) фенилбутана.

16. Напишите для бензола реакции (с образованием однозамещенных производных): а) бромирования; б) нитрования; в) сульфирования. Назовите образующиеся соединения.

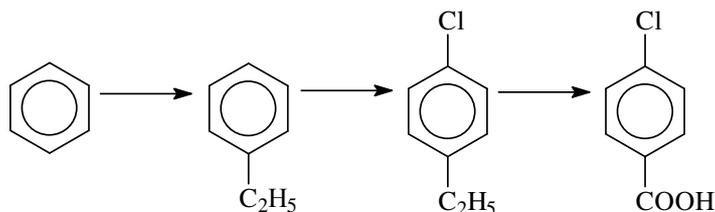
17. Сколько бромбензола можно получить при бромировании бензола массой 117 г бромом массой 316 г? Какое из исходных веществ останется в избытке?

18. Напишите формулы строения промежуточных и конечных продуктов в следующих схемах:



19. Установите строение ароматического углеводорода C_8H_{10} , при окислении которого получается фенилендикарбоновая кислота, а при нитровании – только одно мононитропроизводное.

20. С помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить следующие превращения:



21. Охарактеризуйте распределение различных классов углеводородов по фракциям при перегонке нефти.

ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ НЕФТИ.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА

УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Цель работы: Ознакомление с фракционным составом нефти, способами его определения. Знакомство с хроматографическими методами анализа и разделения углеводородов нефти.

Задачи:

- экспериментальное определение состава образцов нефти, составление материального баланса перегонки нефти,
- разделение бензиновой фракции методом жидкостно-адсорбционной хроматографии,
- анализ смеси углеводородов методом газо-жидкостной хроматографии.

Знания: Знать содержание соединений, выкипающих в определенных интервалах температур; температурные интервалы нефтяных дистиллятов: бензина, керосина, газойля, вакуумных фракций, мазута, гудрона; методы первичной и вторичной переработки нефти; хроматографические методы анализа, принципиальное устройство газожидкостного хроматографа, качественный и количественный анализ смеси компонентов методом газо-жидкостной хроматографии.

2. ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

Фракционным составом нефти называют процентное содержание в ней фракций, выкипающих в определенных температурных интервалах. Знание фракционного состава необходимо для квалифицированного выбора направления переработки нефтяного сырья.

Фракционный состав нефти определяют методами перегонки или ректификации. В основе всех методов определения фракционного состава лежит *дистилляция* – физический метод разделения сложной смеси углеводородов нефти на отдельные фракции с различными температурными интервалами кипения путем испарения и последующей дробной конденсацией образовавшихся паров. Различают три варианта дистилляции нефти:

- перегонка (простая дистилляция) – образующиеся при испарении нефти пары полностью конденсируются;
- дистилляция с дефлегмацией – образовавшиеся при кипении нефти пары конденсируют и часть конденсата возвращают в перегонную колбу;
- ректификация – дистилляция с многократно повторяющейся дефлегмацией паров.

Перегонкой можно разделить смесь компонентов, температуры кипения которых отличаются более чем на 50°C. Ректификацией – всего на 0,5°C.

Из-за сложного состава нефть не имеет определенной температуры кипения, поэтому ее перегонка осуществляется при переменных непрерывно повышающихся температурах.

Перегонка нефти лежит в основе её переработки и получения при этом моторного топлива, смазочных масел и различных других ценных химических продуктов. Первичная перегонка нефти является первой стадией изучения ее химического состава.

При перегонке нефти и нефтепродуктов различают несколько температурных точек:

- температура начала кипения (н.к.), т.е. та температура, при которой падает первая капля дистиллята;
- температуру конца кипения (к.к.), т.е. та максимальная температура, при которой прекращают перегонку;

- температурные интервалы, в которых испаряются собираемые фракции.

Основные фракции, выделяемые при первичной перегонке нефти:

1. Бензиновая фракция – нефтяной погон с температурой кипения от н.к. (начала кипения, индивидуального для каждой нефти) до 150-205 °С (в зависимости от технологической цели получения авто-, авиа- или другого специального бензина). Эта фракция представляет собой смесь алканов, нафтенов и ароматических углеводородов. Содержание атомов углерода от 5 до 10.

2. Керосиновая фракция – нефтяной погон с температурой н.к. от 150-180 °С до 270-280 °С. В этой фракции содержатся углеводороды C₁₀-C₁₅. Используются в качестве моторного топлива (тракторный керосин, компонент дизельного топлива), для бытовых нужд (осветительный керосин) и др.

3. Газойлевая фракция – температура кипения от 270-280 °С до 320-350 °С. В этой фракции содержатся углеводороды C₁₄-C₂₀. Используется в качестве дизельного топлива.

4. Мазут – остаток после отгона вышеперечисленных фракций с температурой кипения более 320-350 °С. Мазут может использоваться как котельное топливо или подвергаться дальнейшей переработке либо крекингу, либо перегонке при пониженном давлении (в вакууме) с отбором масляных фракций или широкой фракции вакуумного газойля (в свою очередь, служащего сырьем для каталитического крекинга с целью получения высокооктанового компонента бензина).

5. Гудрон – почти твердый остаток после отгона от мазута масляных фракций. Из него получают так называемые остаточные масла и битум, из которого путем окисления получают асфальт, используемый при строительстве дорог и т.п. Из гудрона и других остатков вторичного про-

исхождения может быть получен кокс, применяемый в металлургической промышленности.

3. ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ СМЕСЕЙ

Хроматография – это физический метод разделения и анализа веществ в динамических условиях, основанный на явлении сорбции. Сорбция (лат. *sorbatio* – поглощаю) – поглощение газов, паров или твердых веществ из растворов твердыми телами или жидкостями. В процессе хроматографии разделяемые вещества распределены между двумя фазами, одной из которых является неподвижный слой с большой поверхностью, другая фаза – подвижная. В зависимости от характера неподвижной и подвижной фаз хроматография подразделяется на следующие виды:

- жидкостно-адсорбционная хроматография (неподвижная фаза – твердый адсорбент, подвижная фаза – жидкость);
- газо-адсорбционная хроматография (неподвижная фаза – твердый адсорбент, подвижная фаза – газ);
- жидкостно-распределительная хроматография (неподвижная фаза – жидкость на твердом носителе, подвижная фаза – жидкость);
- газо-жидкостная хроматография (неподвижная фаза – жидкость на твердом носителе, подвижная фаза – газ или пар).

Определение химического состава нефтяных фракций имеет большое значение, так как их эксплуатационные свойства определяются химическим строением. Определение индивидуального химического состава даже бензиновых фракций представляет собой сложную задачу, поэтому хроматографический анализ проводится в специальных случаях и требует значительного времени. Типичная хроматограмма бензина АИ-92 приведена на рисунке 1.

Наибольшее применение на практике находит *газо-жидкостная хроматография (ГЖХ)*. Анализ смесей углеводородов методом ГЖХ проводится на специальных приборах – хроматографах. На рисунке 2 приведена схема хроматографа.

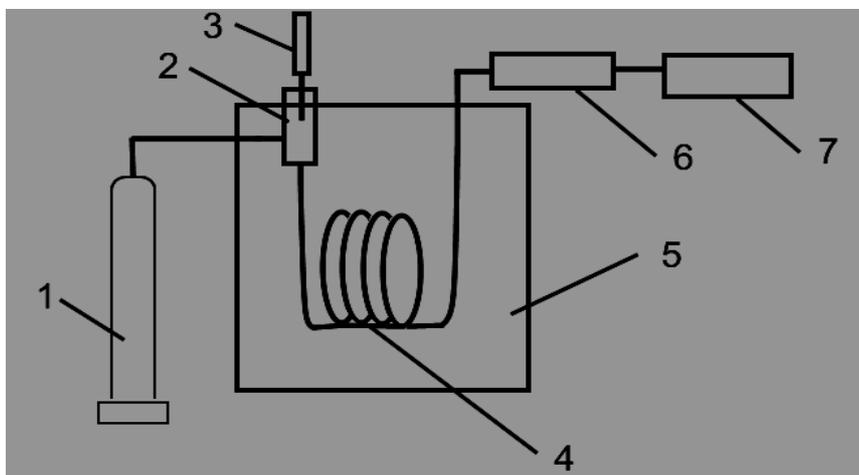


Рис. 2. Схема хроматографа

1 - Баллон с газом-носителем; 2 - испаритель; 3 - система ввода пробы; 4 - хроматографическая колонка; 5 - термостат; 6 - детектор; 7 - самопишущий потенциометр

Газ-носитель (азот, гелий, аргон или др.) из баллона поступает в прибор. В испаритель 2 в газообразном или жидком состоянии вводится анализируемая смесь. Она подхватывается газом-носителем и поступает в хроматографическую колонку 4, где происходит разделение компонентов смеси в зависимости от их свойств, например, температуры кипения. Разделенные компоненты анализируемой смеси вместе с газом-носителем выходят из колонки и поступают в детектор 6. Детектором называется устройство, с помощью которого в газе-носителе обнаруживаются компоненты разделяемой смеси. Так в конструкцию детектора типа катарометра входят два канала, внутри которых находятся платиновые проволочки. По одному из каналов (эталонному) проходит газ-носитель, а по второму (рабочему) каналу – компоненты разделяемой смеси в потоке газа-носителя. Фиксируемые детектором различия в силе тока, проходящего по обеим проволочкам, возникающие вследствие различий в теплопроводности газов, регистрируются самопишущим потенциометром 7. На диаграммной

бумаге потенциометра вычерчивается кривая, состоящая из чередующихся пиков. Эта кривая называется хроматограммой. Общий вид хроматограммы представлен на рисунке 3. Для поддержания заданной постоянной температуры во время проведения анализа колонка, испаритель и детектор помещаются в термостат 5.

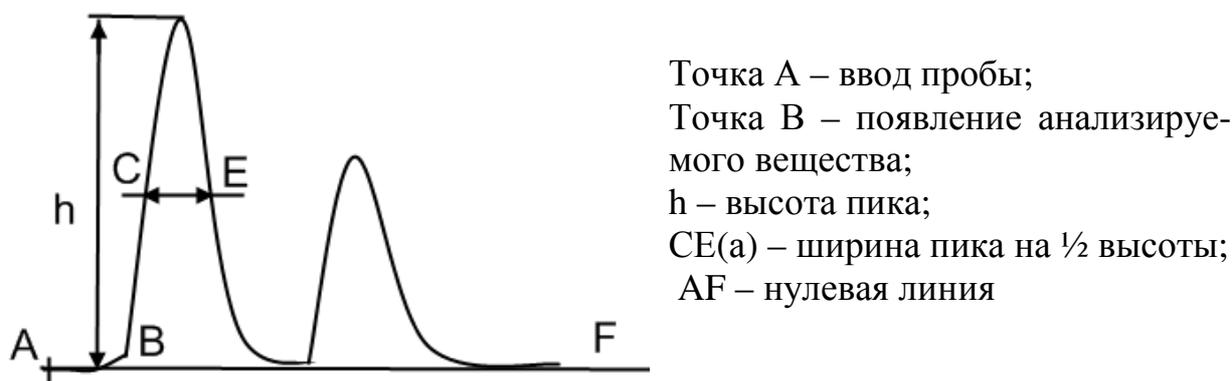


Рис. 3. Основные характеристики хроматограммы анализируемой бинарной смеси

С помощью ГЖХ можно проводить качественный и количественный анализ углеводородных смесей. Качественный анализ проводят, определяя время удерживания компонента. Время удерживания – это время τ , прошедшее с момента ввода смеси в хроматограф до появления максимума пика данного компонента. Время удерживания, определяемое в одинаковых условиях хроматографирования, является постоянной величиной для каждого компонента. Измеряется оно в минутах, либо, иногда, в мм диаграммной ленты.

Количественный анализ основан на том, что процентное массовое содержание компонента в смеси пропорционально площади пика и равно отношению площади его пика к сумме площадей пиков всех компонентов, умноженному на 100. Для нахождения площади пика S его высота h умножается на ширину a , измеренную на середине высоты (рис.3), и на специальный поправочный коэффициент k , зависящий от природы компонента:

$$S=h \cdot a \cdot k, \quad (2.1)$$

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТИ

Порядок проведения работы

Собирают установку для перегонки представленную на рисунке 4. Во взвешенную колбу помещают 100 мл нефти и снова взвешивают. Затем помещают кипелки. При простой перегонке термометр следует помещать так, чтобы верхняя граница ртутного шарика находилась на уровне нижнего края отверстия отводной трубки. Нагревательный прибор подставляют и включают только после того, как вся установка для перегонки полностью собрана и проверено плотное присоединение шлифов, наличие кипелок и приемника. Колбу осторожно нагревают на песчаной бане.

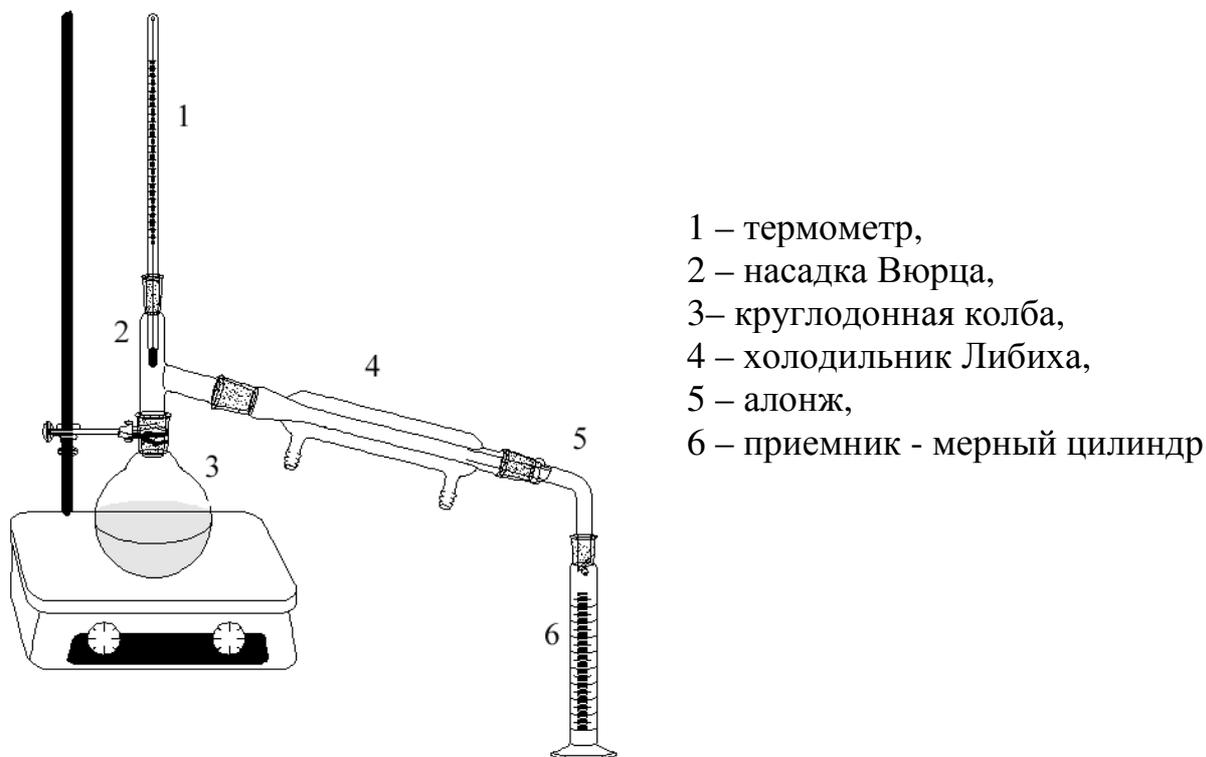


Рис. 4. Установка для перегонки нефти

Начало кипения (н.к.) первой фракции фиксируют по температуре поступления первой капли бензина в приемник, после чего отбирают фракцию, выкипающую до 180°C . При отборе этой фракции по достижении температуры $\sim 135^{\circ}\text{C}$ прекращают подачу воды в холодильник. При достижении температуры 180°C меняют колбу-приемник и отбирают керо-

синовую фракцию с температурой кипения 180-270 °С, а затем, вновь сменив приемник, отбирают газойлевую фракцию (270-320 °С или 270-350°С).

Приемники с отобранными фракциями взвешивают и по разности масс колбы с продуктом и пустой колбы вычисляют массу каждой фракции. С помощью цилиндров определяют объем каждой фракции и вычисляют их плотность. Убеждаются, что плотность фракции растет с увеличением температуры их кипения. Затем бензиновые фракции со всех установок сливают в один мерный цилиндр, керосиновые – в другой, газойлевые – в третий, и определяют экспериментально плотность каждой фракции с помощью ареометров. Эти данные сравнивают с вычисленными. Остаток в колбе после перегонки охлаждают и замеряют мерным цилиндром. Разность между количеством продукта, взятого на перегонку, и полученными фракциями плюс остаток являются потерями при перегонке.

Рассчитывают объемный и весовой выход каждой фракции, в соответствии с количеством исходной нефти. Все полученные результаты вносят в таблицу 1.

Таблица 1

Материальный баланс фракционной перегонки нефти

Продукты	Температурный интервал, °С	Объем см ³	Масса г	Плотность г/см ³		% об	% масс
				Вычисл.	Экспер.		
Загружено: Нефть		100					
Итого						100	100
Получено:							
1. Бензин	Н.к. – 180						
2. Керосин	180 - 270						
3. Газойль	270 – 320						
4. Мазут	> 320						
5. Потери							

<i>Итого</i>						100	100
--------------	--	--	--	--	--	-----	-----

5. РАЗДЕЛЕНИЕ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ МЕТОДОМ КОЛОНОЧНОЙ (ЖИДКОСТНО- АДСОРБЦИОННОЙ) ХРОМАТОГРАФИИ

Порядок выполнения работы

В сухую бюретку, закрепленную в штативе строго вертикально, помещают небольшой слой ваты, на который насыпают 15 г предварительно просушенного силикагеля марки 60 А, который утрамбовывают равномерным постукиванием по колонке. Через воронку сверху колонки наливают 10 мл испытуемого продукта.

После того как продукт почти полностью поглотится силикагелем, в колонку наливают вытесняющую жидкость: вначале этиловый или изопропиловый спирт (5-15 мл), а затем дистиллированную воду. Воды должно быть столько, чтобы она покрывала слой адсорбента, поэтому ее подливают в бюретку до окончания опыта. Как только спирт входит в силикагель, между спиртом и углеводородным слоем обычно появляется резкая граница, часто в виде желтого кольца, опускающегося вниз по мере вытеснения продукта спиртом или водой. При неудачном опыте кольцо принимает неправильное очертание и в нем появляются разрывы. В таком случае опыт следует повторить.

Вытекающая из колонки жидкость поступает в градуированный цилиндр, причем первыми вытекают парафиновые и нафтеновые углеводороды, которые менее прочно адсорбируются силикагелем. Отбирают 1 мл продукта, делают формалитовую реакцию (см. опыт 2d в лаб. работе № 1). Если формалитовая реакция отрицательна, в другую пробирку отбирают ещё 1 мл и так далее. Пробу, для которой формалитовая реакция положительна, относят к ароматическим углеводородам, и дальнейшее хроматографирование прекращают. Определяют общий объем фракций, в ко-

торых нет ароматических углеводородов, и рассчитывают объемный выход смеси нафтенов и парафинов по формуле

$$P_{n+n} = \frac{V_{n+n}}{V} \cdot 100\%, \quad (2.2)$$

где P_{n+n} - процентное (объемное) содержание нафтеновых и парафиновых углеводородов во фракциях;

V - объем (10мл) взятой для хроматографирования бензиновой фракции;

V_{n+n} - общий объем в мл нафтенов и парафинов, полученных при хроматографировании.

6. АНАЛИЗ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ

МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В данной лабораторной работе проводятся анализы двух бинарных смесей: пентана и гексана, толуола и гексана – углеводородов, входящих в бензиновую фракцию.

Так как температура кипения пентана (36 °С) ниже температуры кипения гексана (69° С), то время удерживания пентана τ_1 меньше времени удерживания гептана τ_2 . В работе ставится задача определения τ_1 и τ_2 и процентного содержания в смеси пентана и гептана. При расчете площадей пиков пентана и гексана по формуле (1) коэффициент k условно примем равным единице:

$$\%C_5 = \frac{S_n}{S_n + S_2} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

$$\%C_6 = \frac{S_2}{S_n + S_2} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

где S_2 – площадь пика гексана, см²;

S_n – площадь пика пентана, см².

Аналогично проводится анализ смеси гептана и толуола (при этом используется другая, полярная неподвижная фаза для разделения углеводородов).

Условия хроматографирования смеси пентана и гептана:

Хроматограф – Хром-5.

Колонка – набивная, длина 1,2 м, диаметр 3 мм.

Носитель – Apieson L (15%) на хроматоне NAW,

Газ-носитель – аргон, Детектор – катарометр,

Скорость газа-носителя – 40 мл/мин.

Температура испарителя – 75°C,

Температура детектора – 50 °C.

Условия хроматографирования смеси толуола и гептана:

Хроматограф – Хром-5.

Колонка – набивная, длина 1,2 м, диаметр 3 мм.

Носитель – карбовакс (15%) на хроматоне NAW,

Газ-носитель – аргон, Детектор-катарометр,

Скорость газа-носителя – 20 мл/мин,

Температура испарителя – 150 °C,

Температура детектора – 100 °C.

7. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. В каких пределах может изменяться плотность нефти?
2. Как изменяется плотность фракции в зависимости от температуры кипения?
3. Какими двумя методами можно определить плотность нефтепродукта?

4. Какие соединения входят в состав бензиновой фракции, керосиновой фракции, газойлевой фракции и мазута?
5. В какой из фракций содержатся углеводороды C_8H_{18} , C_6H_6 , $C_6H_5 - C_2H_5$?
6. Как определяют температуру кипения фракции?
7. Расскажите об использовании:
 - а) бензиновой фракции; б) керосиновой фракции; в) газойлевой фракции; г) мазута; д) гудрона; е) битума.
8. Как вычисляют объемный (или массовый) выход любой фракции при перегонке?
9. Почему мазут перегоняют при пониженном давлении?
10. Как вы представляете себе работу ректификационной колонны?
11. По каким основным параметрам качества оценивают товарную нефть?
12. Охарактеризуйте распределение различных классов углеводородов по фракциям при перегонке нефти.
13. Охарактеризуйте вторичные процессы переработки нефти: термический крекинг, каталитический крекинг, каталитический риформинг.
14. Дайте определение понятию "глубина переработки нефти".
15. Охарактеризуйте основные направления переработки нефти (топливный, масляный и нефтехимический).
16. Что такое хроматография?
17. Перечислите виды хроматографии.
18. Нарисуйте принципиальную схему газового хроматографа.
19. Каким образом по хроматограмме проводят качественный анализ углеводородных смесей? Что такое «время удерживания»?
20. Каким образом по хроматограмме проводят количественный анализ углеводородных смесей?

Лабораторная работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Цель работы: Ознакомится с важнейшими физико-химическими свойствами нефти и нефтепродуктов: плотностью, вязкостью, показателем преломления и методами их определения.

Задачи: Определить плотность, вязкость, показатель преломления нефти и ее отдельных фракций.

Знания:

- диапазон плотностей нефти, зависимость плотности нефти от химической природы входящих в нее веществ, фракционного состава, количества смолисто-асфальтеновых веществ, расчет плотности нефти при изменениях температуры, понятие относительной плотности нефти, стандартные методы определения плотности: ареометрический, пикнометрический;
- понятия динамической и кинематической вязкости нефти, физический смысл, размерности, зависимость вязкости от температуры, химического состава, химической структуры, молекулярной массы и температуры кипения углеводородов нефти, экспериментальные методы определения вязкости различных нефтей с помощью вискозиметра.

2. ОСНОВНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

2.1. ПЛОТНОСТЬ

Плотность – важнейшая характеристика нефти во много определяющая ее качество.

Плотностью жидкости называется масса вещества, заключенная в единице объема. Единицей измерения плотности в системе СИ служит кг/м^3 .

Нефти различных месторождений России характеризуются широким диапазоном плотности: от 770 до 970 кг/м³. Чем меньше плотность нефти, тем меньше в ней содержится смолисто-асфальтовых соединений и больше алифатических соединений. Сравнивая плотности товарных нефтей с примерно равным содержанием асфальтенов и смол, можно получить ориентировочные представления об их углеводородном составе. Парафиновые нефти имеют плотность в пределах 750-800, нафтеновые 820-860 и ароматические 860-900 кг/м³.

Плотности нефтяных фракций увеличиваются по мере возрастания температурных пределов выкипания (см. таблицу 2).

Таблица 2

Плотности фракций нефти (на примере Ишимбаевского месторождения)

Пределы выкипания, С ^о	Плотность, г/см ³	Пределы выкипания, С ^о	Плотность, г/см ³
Сырая нефть	0,8680	150-200	0,7842
50-95	0,7071	200-250	0,8255
95-122	0,7328	250-300	0,8610
122-150	0,7577	300-350	0,8832

Плотность нефтепродуктов вырабатываемых из определенных фракций нефти, соответственно составляет:

- бензины 730-760 кг/м³;
- керосины 780-830 кг/м³;
- дизельные топлива 840-850 кг/м³;
- мазут 950 кг/м³;
- масла 880-930 кг/м³.

В исследовательской практике определяется относительная плотность. **Относительной плотностью** называют отношение плотности нефти или нефтепродукта при 20° С к плотности дистиллированной воды (эталонного вещества) при 4°С. Относительную плотность обозначают ρ^{20}_4 .

Плотность нефти и нефтепродуктов зависит от температуры. Зависимость основана на линейном законе:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \gamma(t - 20) \quad (3.1)$$

где ρ_4^t – относительная плотность при температуре анализа;

ρ_4^{20} – относительная плотность при 20°C;

γ – средняя температурная поправка, которую рассчитывают по формуле:

$$\gamma = 0,001828 - 0,00132\rho_4^{20} \quad (3.2)$$

t – температура при которой производилось измерение, °C.

Плотность нефти и её отдельных фракций можно рассчитать по следующим формулам:

$$\rho_4^{20} = 2,037n_D^{20} - 2,112 \quad (\text{для нефти}) \quad (3.3)$$

$$\rho_4^{20} = 1,9351n_D^{20} - 2,0666 \quad (\text{для фракций}) \quad (3.4)$$

где n_D^{20} – показатель преломления, измеренный при 20°C и свете с длиной волны $\lambda = 589$ нм.

Все нефтепродукты представляют собой смеси углеводородов. Среднюю плотность нефтепродукта определяют по правилу смешения и аддитивности:

$$\rho_{cp} = \frac{\rho_1 \cdot V_1 + \rho_2 \cdot V_2 + \dots + \rho_i \cdot V_i}{V_1 + V_2 + \dots + V_i} \quad (3.5)$$

$$\rho_{cp} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_i}{\frac{m_1}{\rho_1} + \frac{m_2}{\rho_2} + \dots + \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (3.6)$$

где ρ_i – плотность i -го компонента фракции;

V_i – объем i -го компонента фракции;

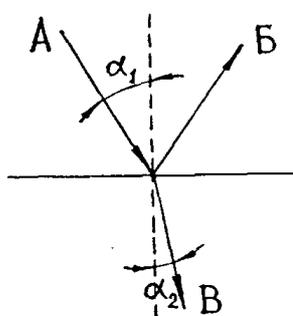
m_i – масса i -го компонента фракции.

Расчетные методы являются приближительными и используются для предварительной оценки свойств нефти.

Для экспериментального определения плотности пользуются одним из трех стандартных методов. В зависимости от требуемой точности плотность нефти определяют ареометром (точность до $0,001 \text{ г/см}^3$), гидростатическими весами Вестфала-Мора (точность до $0,0005 \text{ г/см}^3$), пикнометром (точность до $0,00005 \text{ г/см}^3$).

2.2. ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показатель преломления (коэффициент рефракции) определяют для нефтепродуктов. Он характеризует способность нефтепродукта прелом-



лять падающий на него падающий луч.

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

$$n = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2} \quad (3.7)$$

Рис. 5. Поведение луча света на поверхности раздела фаз

Показатель преломления зависит от длины волны падающего луча. Чаще всего определяют показатель преломления для желтой линии натрия (D) с длиной волны $\lambda = 589 \text{ нм}$. Кроме того, он зависит от температуры. С повышением температуры показатель преломления понижается. Поэтому необходимо указывать температуру, при которой проводилось определение (n_D^t). Зависимость показателя преломления от температуры выражается следующей формулой:

$$n_D^{20} = n_D^t + 0.00045(t - 20) \quad (3.8)$$

где n_D^t – показатель преломления при температуре анализа;

t – температура анализа.

Показатель преломления нефтепродукта с повышением температуры уменьшается. По показателю преломления можно оценить углеводородный состав нефтяной фракции. Из углеводородов наименьшее значение имеют *n*-алканы. С утяжелением фракционного состава фракции повышается ее показатель преломления. Показатель преломления – необходимая величина для определения структурно-группового состава фракций, выкипающих при температурах 200-540°C по методу $n - \rho - M$.

Часто для различных расчетов и сопоставлений плотность и показатель преломления объединяют в комплексные константы. К ним относятся: *удельная рефракция, рефрактометрическая разность, удельная дисперсия*.

Для расчета *удельной рефракции* (r) можно использовать формулу Л. Лоренца и Г. Лорентца:

$$r = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}; \quad (3.9)$$

Произведение удельной рефракции на молекулярную массу называется *молекулярной рефракцией*:

$$R = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V; \quad (3.10)$$

где M – молекулярная масса,

V – молекулярный объем исследуемого вещества.

Молярная рефракция не зависит от агрегатного состояния вещества и температуры. Её физический смысл – сумма объёмов молекул одного моля вещества равна молекулярной рефракции. Молекулярная рефракция обладает аддитивностью для индивидуальных веществ. Кроме того, молекулярная рефракция равна сумме атомных рефракций и инкрементов связей.

Значения последних приводятся в справочной литературе. На основании большого числа экспериментальных данных было установлено, что удлинение молекулы на одну метиленовую группу (CH₂) вызывает увеличение молекулярной рефракции на 4,6 единицы.

Рефрактометрическая разность Ri (параметр рефракции, интерцепт рефракции) предложена Куртцом и Уором:

$$R_i = n_D^{20} - \frac{\rho_4^{20}}{2}; \quad (3.11)$$

Эта константа интересна тем, что она имеет постоянное или близкое к нему значение для отдельных классов углеводородов (табл. 3).

Значения рефракций, рассчитанные по измеренным показателям преломления и плотностям, позволяет оценить состав нефтяных фракций.

Таблица 3

Рефрактометрическая разность (Ri) углеводородных рядов

Гомологический ряд	Ri	Гомологический ряд	Ri
Алканы	1,0461	Полициклические нафтены	1,0285
Моноциклические нафтены	1,0400	Моноциклические ароматические	1,0627

Удельная дисперсия (δ) характеризует отношение разности показателей преломления для двух различных частей спектра к плотности:

$$\delta = (n_F - n_C) 10^4 / \rho; \quad (3.12)$$

где n_F и n_C – показатели преломления для голубой и красной линий водорода соответственно (λ = 4861 мкм и 6563 мкм).

Определение показателя преломления основано на явлении полного внутреннего отражения. Прибор для измерения показателя преломления называется рефрактометром. В лабораторной практике наиболее часто используется рефрактометр типа Аббе. Для более точных измерений показателя

теля преломления и удельной дисперсии используют рефрактометр Пульфриха.

2.3 ВЯЗКОСТЬ

Вязкость – важнейший физико-химический параметр, используемый при подсчете запасов нефти, проектировании разработки нефтяных месторождений, выборе способа транспортировки и схемы переработки нефти. Различают *динамическую*, *кинематическую* и *условную* (удельную) вязкость.

Вязкостью или внутренним трением жидкости называют свойство, проявляющееся в сопротивлении, которое жидкость оказывает перемещению ее частиц под влиянием действующих на нее сил.

Внутреннее трение слоев жидкости связано с проявлением сил межмолекулярного взаимодействия. Величина вязкости зависит от природы жидкости (химического состава), химического строения и молекулярной массы. Для таких сложных смесей, как нефть и нефтепродукты, вязкость является функцией их химического и группового состава. Компоненты нефти обладают некоторой полярностью, которая и обуславливает межмолекулярное взаимодействие.

Динамическая вязкость η – это отношение действующего касательного напряжения к градиенту скорости при заданной температуре. Единица измерения – паскаль-секунда (Па·с). В основе определения динамической вязкости лежит измерение времени истечения жидкости через капиллярные трубки. Это определение требует источника постоянного давления на жидкость, что представляет определенные технические трудности. Кроме того, существуют проблемы воспроизводимости измерений и трудоемкости анализа.

Кинематическая вязкость ν – это отношение динамической вязкости к плотности при той же температуре:

$$\nu = \eta / \rho; \quad (3.13)$$

Единицей измерения кинематической вязкости в системе СГС является 1 стокс (Ст). $1 \text{ Ст} = 1 \text{ см}^2/\text{с}$. В системе СИ размерность кинематической вязкости – $\text{м}^2/\text{с}$.

Из числа относительных показателей наибольшим распространением пользуется *удельная вязкость*, показывающая во сколько раз динамическая вязкость нефтепродукта больше или меньше динамической вязкости воды при выбранной температуре.

Факторы, влияющие на вязкость нефти:

- температура;
- давление;
- количество растворенного газа;
- содержание и состояние асфальто-смолистых веществ;
- содержание и состояние высокомолекулярных парафиновых углеводородов;
- структурно-групповой состав;
- полярность компонентов;
- молекулярная масса углеводородов.

С повышением температуры вязкость уменьшается, т.к. увеличивается среднее расстояние между молекулами за счет ослабления взаимного притяжения и уменьшение сил трения. Различные группы углеводородов по-разному изменяют вязкость от температуры. Наиболее крутая зависимость у ароматических углеводородов, наименьшая у алканов. Нафтеновые углеводороды в этом отношении близки к алканам.

С повышением давления вязкость увеличивается.

Для пластовых нефтей с повышением содержания растворенных газов вязкость уменьшается. Для различных месторождений кинематическая вязкость может меняться в широких пределах: от 2 до 300 сСт при 20°C. Но в среднем имеет значение 40-60 сСт.

Для отдельных компонентов нефти наибольшей вязкостью обладают смолистые вещества, из углеводородов наименьшая вязкость отмечается у алканов нормального строения. По мере возрастания их молекулярного веса и температуры кипения вязкость значительно возрастает. Так, например, для бензинов при 20°С она составляет 0,6 сСт, то для тяжелых остаточных масел – 300-400 сСт.

Для различных классов углеводородов вязкость растет в ряду алканы – арены - нафтены.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ, ВЯЗКОСТИ И ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПИКНОМЕТРОМ

(ГОСТ 3900-85)

Стандартной температурой, при которой определяется плотность нефти и нефтепродуктов, является 20°С. Для определения плотности применяют стеклянные пикнометры с меткой и капиллярной трубкой различной емкости (рис. 5). Каждый пикнометр характеризуется так называемым «водным числом», т.е. массой воды в объеме данного пикнометра при 20°С.

Порядок выполнения работы

Перед определением пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, спиртом и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Затем пикнометр наполняют при помощи пипетки дистиллированной водой выше метки, погружают его в термостат и выдерживают при температуре 20° (с точностью до 0,1°) в течение 15-20 мин. Далее не вынимая пикнометра из термостата, отбирают полосками фильтровальной бумаги избыток воды в пикнометре, доводя ее до метки на шейке.

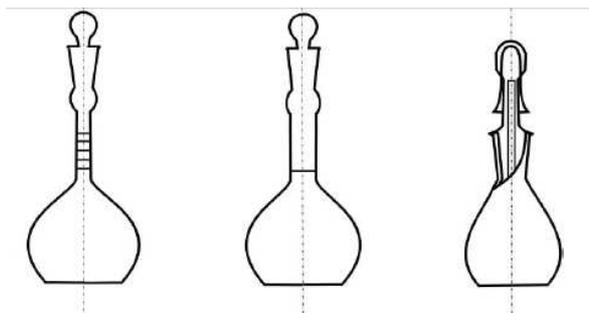


Рис. 6. Пикнометры

Пикнометр закрывают пробкой и вынимают из термостата, тщательно вытирают снаружи фильтровальной бумагой и через 15-20 мин и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

«Водное число» пикнометра вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1 \quad (3.14)$$

где m_1 – масса пустого пикнометра, г; m_2 – масса пикнометра с водой при 20°, г.

Затем воду из пикнометра выливают, ополаскивают спиртом и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100°C, охлаждают и сухой пипеткой наливают в него анализируемое вещество выше метки, после чего помещают в термостат при 20°C и производят определение точно так же, как при калибровке пикнометра. Видимую плотность продукта определяют по формуле:

$$\rho' = \frac{m_2 - m_1}{m} \quad (3.15)$$

Вычисление ρ_4^{20} производят по формуле:

$$\rho_4^{20} = (0,99823 - 0,0012)\rho' + 0,0012, \quad (3.16)$$

где m_1 – масса пустого пикнометра, г; m_2 – масса пикнометра с анализируемым веществом, г; m – «водное число» пикнометра, г, 0,99823 – значение плотности воды при 20°C, 0,0012 – значение плотности воздуха при 20°C и давлении 0,1 мПа.

3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ АРЕОМЕТРОМ (ГОСТ Р 51069-97)

Сущность метода заключается в погружении ареометра в анализируемый продукт, снятия показаний по шкале ареометра при температуре определения и перерасчете результатов на плотность при температуре 20°C.

Порядок выполнения работы

Пробы испытуемых продуктов (фракции, полученные при перегонке нефти в лабораторной работе 2) наливают в установленные на ровную поверхность цилиндры не более чем на 2/3 объема. Пузырьки воздуха, которые образуются на поверхности, снимают фильтровальной бумагой.

Чистый и сухой ареометр (рис.7) осторожно опускают в цилиндр. Когда колебания ареометра прекратятся, отсчитывают показания по верхнему краю мениска. При этом глаз должен находиться на уровне мениска (рис.8).

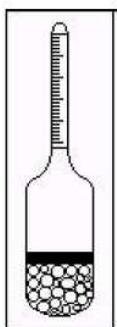


Рис. 7. Ареометр

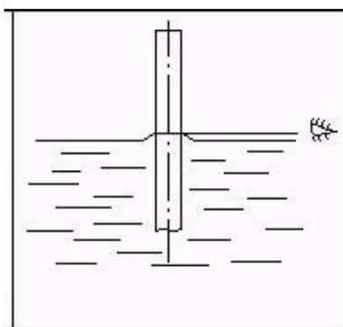


Рис.8. Снятие показаний

Обработка результатов

1. Температуру испытания округляют до ближайшего значения температуры, указанного в таблице 4.
2. По значению плотности, определенной с помощью ареометра, и округленному значению температуры находят плотность испытуемого продукта при 20°C по таблице 4.

Пример пересчета

Плотность нефтепродукта при 24,2°C равна 0,8235 г/см³. Для пересчета необходимо:

1. Округлить температуру испытаний до 24°C.
2. Округлить значение плотности до второй значащей цифры: 0,820 г/см³.
3. В горизонтальной графе таблицы «Плотность по шкале ареометра» найти округленную величину плотности 0,820. В вертикальной графе «Температура испытания» округленное значение температуры – 24°C. На пересечении вертикальной и горизонтальной граф найти значение плотности при 20°C – 0,8227 г/см³.
4. Поскольку при округлении плотности ее значение уменьшилось на $0,8235 - 0,820 = 0,0035$, необходимо прибавить эту разницу к найденному по таблице значению плотности при 20°C:

$$0,8227 + 0,0035 = 0,8262 \text{ г/см}^3$$

Ответ: плотность нефтепродукта при 20°C 0,8262 г/см³

Таблица 4

Перевод плотности при температуре испытания в плотность при температуре 20°C

Темп. испьт., °C	Плотность по шкале ареометра, г/см ³						
	0,810	0,820	0,830	0,840	0,850	0,860	0,870
	Плотность при 20 °C, г/см ³						
10	0,8030	0,8131	0,8232	0,8333	0,8434	0,8534	0,8635
11	0,8037	0,8137	0,8239	0,8340	0,8440	0,8541	0,8641
12	0,8044	0,8145	0,8246	0,8346	0,8446	0,8547	0,8648
13	0,8051	0,8152	0,8253	0,8353	0,8454	0,8554	0,8654
14	0,8058	0,8159	0,8259	0,8360	0,8460	0,8561	0,8661
15	0,8065	0,8166	0,8266	0,8367	0,8467	0,8567	0,8667
16	0,8072	0,8173	0,8273	0,8373	0,8474	0,8574	0,8674
17	0,8079	0,8179	0,8280	0,8380	0,8480	0,8580	0,8681
18	0,8086	0,8186	0,8287	0,8387	0,8487	0,8587	0,8687
19	0,8093	0,8193	0,8293	0,8393	0,8493	0,8593	0,8694
20	0,8100	0,8200	0,8300	0,8400	0,8500	0,8600	0,8700
21	0,8107	0,8207	0,8307	0,8407	0,8507	0,8607	0,8706
22	0,8114	0,8214	0,8313	0,8413	0,8513	0,8613	0,8713
23	0,8121	0,8220	0,8320	0,8420	0,8520	0,8620	0,8719
24	0,8128	0,8227	0,8327	0,8427	0,8526	0,8626	0,8726
25	0,8134	0,8234	0,8334	0,8433	0,8533	0,8633	0,8732

3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ

Методика предназначена для определения кинематической вязкости нефти и нефтепродуктов стеклянным вискозиметром типа Пинкевича ВПЖТ-2 или ВПЖТ-4 (рис. 9) и расчета динамической вязкости по ГОСТ 33-2000.

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема жидкости под действием силы тяжести.

Порядок выполнения работы

Для измерения кинематической вязкости в колено 2 вставляют воронку и заполняют вискозиметр нефтью на $1/3 - 1/2$ объема. Вискозиметр устанавливают в термостат так, чтобы уровень жидкости в расширении капиллярной трубки 4 был ниже уровня воды в термостате. Через 15 минут засасывают жидкость при помощи надетой на колено 1 резиновой трубки и груши примерно на $1/3$ высоты расширения капиллярной трубки 4. Снимают с колена 1 резиновую трубку и с помощью секундомера определяют время перемещения мениска от метки M_1 до метки M_2 при свободном истечении нефти с точностью до 0,2 с. После проведения испытания нефтепродукт сливают и вискозиметр моют растворителем.

Обработка результатов

Кинематическую вязкость исследуемого продукта определяют по формуле:

$$v = C \cdot t; \quad (3.17)$$

где C – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$; t – время истечения нефти, с.

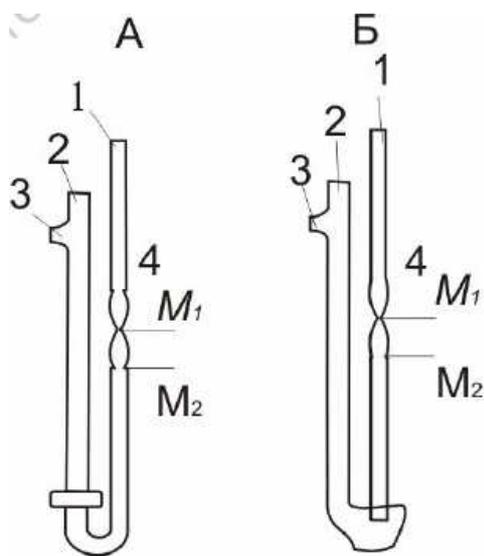


Рис. 9. Вискозиметры Пинкевича

А- тип ВПЖГ-4, Б –тип ВПЖГ-2;
1,2 – колено, 3- отводная трубка,
4- расширение капиллярной трубки

Динамическая вязкость исследуемого нефтепродукта в мПа·с вычисляют по формуле:

$$\eta = \nu \cdot \rho; \quad (3.18)$$

где ν – кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$; ρ – плотность при той же температуре, $\text{г}/\text{см}^3$.

3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Порядок выполнения работы

Для измерения показателя преломления берут фракции, полученные при перегонке нефти (лабораторная работа № 2). Перед определением показателя преломления откидывают верхнюю половину призмы рефрактометра и промывают ее поверхность диэтиловым эфиром (или этиловым спиртом, ацетоном) с помощью пипетки, затем протирают ватой или мягкой тканью. После этого на поверхность призмы наносят две-три капли исследуемого нефтепродукта и накрывают второй половиной призмы. Наблюдая в окуляр трубы, с помощью специальных винтов устанавливают четкую границу между темной и светлой половинами поля и совмещают эту границу с точкой пересечения креста. По шкале определяют показатель преломления с точностью до четвертого знака. После определения призму рефрактометра открывают и снова промывают эфиром. Если при определении показателя преломления температура окружающей среды отлича-

лась от 20°C, необходимо внести температурную поправку по формуле (3.8).

По данным измерений рассчитывают удельную рефракцию и рефрактометрическую разность по формулам (3.9) и (3.11). Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу 5. По величине рассчитанной рефрактометрической разности на основании данных, приведенных в таблице 3, делают вывод о составе фракции.

Таблица 5

Свойства отдельных фракций нефти

№ фракции	Темперный интервал отбора фракции	n_D^{20}	ρ_4^{20}	R_i

4. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое плотность вещества?
2. Что такое относительная плотность нефти?
3. Что такое «водное число» пикнометра?
4. Как изменяется плотность с увеличением молекулярной массы углеводородов?
5. Зависимость плотности от температуры.
6. Как пересчитать плотность при температуре испытания в плотность при температуре 20°C
7. Расчет плотности смеси по правилу аддитивности.
8. Что такое показатель преломления?
9. Какие факторы влияют на значение показателя преломления?

10. Формулы для расчета удельной и молярной рефракции, рефрактометрической разности, удельной дисперсии.
11. Как изменяется показатель преломления вещества с повышением температуры?
12. Что показывает кинематическая вязкость нефти?
13. Какие факторы влияют на значение кинематической вязкости?
14. Порядок определения кинематической вязкости нефти вискозиметром Пинкевича.

Лабораторная работа № 4

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

1. ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Цель работы: Ознакомится с некоторыми примесями, содержащимися в нефти и нефтепродуктах.

Задачи: Определить содержание воды в нефти по методу Дина-Старка, механических примесей, кислотное число, йодное (бромное) число нефтепродукта.

Знания:

– примеси входящие в состав нефти, влияние примесей на свойства нефти и нефтепродуктов.

Отобранная для исследований проба нефти содержит растворенные газы, различные количества воды, кислот, солей и механических примесей. Поэтому первой задачей исследований является определение концентраций примесей и удаление их из состава нефти.

2. СОДЕРЖАНИЕ ВОДЫ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ

Диапазон содержания воды в нефтях весьма широк и может изменяться от десятых долей до 60% и более.

Содержащаяся в нефти вода может быть в трех формах: растворенная, диспергированная и свободная. Содержание растворенной воды зависит в основном от химического состава нефти и нефтепродуктов и температуры. С повышением температуры растворимость воды увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды.

При снижении температуры растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается, и вода может выделяться в виде дисперсных частиц, образуя водонефтяные устойчивые эмульсии с содержанием воды не более 60%. Остальная часть воды находится в свободном состоянии и лег-

ко отстаивается. Стабилизация эмульсий происходит благодаря наличию в нефти веществ с поверхностно-активными свойствами, например, нефтяных кислот и смолистых соединений. Также устойчивыми нефтяные эмульсии делают механические примеси, которые адсорбируются на поверхности капель воды и образуют механически прочные оболочки.

В нефтепродуктах содержание воды значительно меньше, чем в нефтях. Нефтяные дистилляты обладают значительно меньшей эмульгирующей способностью, так как в процессе переработки удаляется значительная часть смолистых веществ, нафтеновых кислот, серосодержащих соединений.

Наличие воды в моторных топливах и смазочных маслах крайне нежелательно. Содержание воды в смазочных маслах увеличивает их склонность к окислению и усиливает коррозию металлических поверхностей. Присутствие воды в моторных топливах может привести при низких температурах к прекращению подачи топлива из-за забивки топливных фильтров кристаллами льда.

Методы определения воды подразделяются на качественные и количественные. Качественные испытания позволяют определить не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этим методам относятся пробы Клиффорда, на потрескивание, на реактивную бумагу.

Для количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах можно использовать их различные свойства, функционально связанные с содержанием в них воды: плотность, вязкость и др. Но рассчитать заранее вид функции невозможно из-за неаддитивного вклада воды в измеряемый параметр.

Количественное определение содержания воды возможно методом титрования реактивом Фишера. К физико-химическим методам относится метод Дина-Старка.

3. СОДЕРЖАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ, ЩЕЛОЧЕЙ И СОЛЕЙ В НЕФТЕПРОДУКТАХ

Кислотность нефтепродуктов почти всегда обусловлена присутствием серной кислоты или ее производных (сульфо кислоты, кислые эфиры серной кислоты). Щелочность в основном обуславливается присутствием NaOH и Na₂CO₃.

Свободные кислоты и щелочи могут образоваться и при применении нефтепродуктов. Если в нефтепродукте содержатся соли сульфокислот, кислых эфиров, нафтеновых кислот и подобных соединений, то при действии высоких температур или влаги (гидролиз) могут образоваться кислые и щелочные вещества минерального характера. Кислоты, щелочи и минеральные соли в нефтепродуктах являются нежелательными примесями, так как они вызывают коррозию аппаратуры. Поэтому нефтепродукты должны периодически контролироваться на содержание кислот, щелочей и солей.

Количественное содержание в нефтепродуктах кислот характеризуется кислотным числом, а щелочей – щелочным числом.

Кислотное число. Для количественной характеристики смеси кислот, имеющих незначительную разницу в физических и химических свойствах, а также в тех случаях, когда неизвестен точный молекулярный вес определяемой кислоты, применяют условный химический показатель – кислотное число (к.ч.). Этот показатель иногда называют числом нейтрализации или коэффициентом нейтральности.

Кислотным числом называют количество миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Кислотное число обычно определяют для жиров, масел, смол и других веществ, и оно служит характеристикой качества готовой продукции.

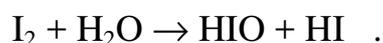
4. МЕХАНИЧЕСКИЕ ПРИМЕСИ В НЕФТИ

Механические примеси в нефтях состоят в основном из песка, глины, мельчайших частиц железа и минеральных солей. В готовых очищенных нефтепродуктах механическими примесями могут быть частицы адсорбента (белая глина), железной окалины, минеральных солей и других веществ. Светлые маловязкие нефтепродукты почти не содержат механических примесей вследствие их быстрого оседания. Твердые механические примеси (песок и др.) в смазочных маслах очень вредны, так как царапают и истирают трущиеся поверхности.

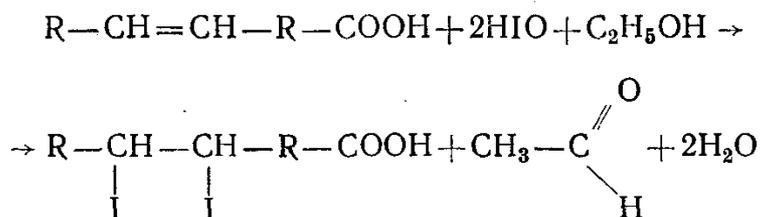
5. СТЕПЕНЬ НЕНАСЫЩЕННОСТИ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Наличие ненасыщенных соединений в нефти незначительно, но в продуктах нефтепереработки может увеличиться. Содержание ненасыщенных соединений в жирах и смолах и является одним из важнейших показателей их качества. Ненасыщенность характеризуется йодным или бромным числами.

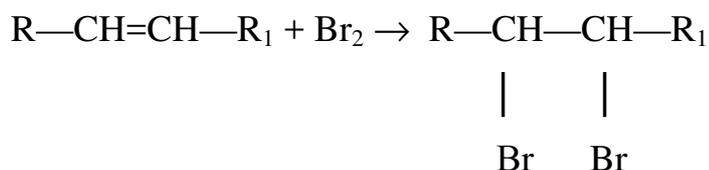
Йодное число показывает, сколько граммов галоида в пересчете на йод может присоединиться к 100 г данного вещества. Определение йодного числа основано на том, что ненасыщенные алифатические соединения легко присоединяют по месту разрыва двойной связи молекулу галоида. При этом хлор и бром частично вступают в реакцию замещения. Йод же вступает в реакцию присоединения очень медленно. Поэтому для определения степени ненасыщенности применяют смесь галоидов: хлор – йод, бром – йод или йодноватистую кислоту. Спиртовой раствор йода образует с водой йодноватистую кислоту:



Йодноватистая кислота вступает в реакцию с непредельными кислотами быстрее, чем свободный йод:



Бромное число. Для определения двойных связей в непредельных соединениях используют реакцию присоединения брома:



К испытуемому веществу приливают определенное количество раствора брома и по окончании реакции определяют остаток брома йодометрическим титрованием по реакциям:



По количеству брома, затраченному на бромирование, вычисляют содержание непредельного соединения. Для смеси нескольких непредельных соединений или смеси неизвестного состава и молекулярного веса результаты выражают в виде условной величины – бромного числа.

Бромное число – это количество граммов брома, которое присоединяется к 100 г вещества. Так как чистый бром легколетучий и частично вступает в реакцию замещения, то для бромирования применяют бромид-броматный раствор ($5 \text{KBr} + \text{KBrO}_3$) или раствор брома в метиловом спирте, насыщенном бромистым натрием. В этом растворе бром находится в виде молекулярного соединения с бромистым натрием ($\text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$) и поэтому не вызывает никаких побочных реакций замещения или окисления, наблюдающихся для растворов свободного брома.

Метод бромирования пригоден для определения двойных связей в спиртах, альдегидах, кетонах, простых и сложных эфирах и кислотах. При-
сутствие фенолов мешает определению.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ

Качественное определение влаги по способу Клиффорда

Испытуемый продукт встряхивают в делительной воронке с сухим марганцовокислым калием. При наличии влаги образуется быстро исчезающая слабо-розовая окраска.

Определение содержания воды по методу Дина и Старка (ГОСТ 2477-65)

Наиболее простым и достаточно точным методом количественного определения воды является способ Дина и Старка, основанный на отгонке воды из смеси испытуемого продукта с безводным растворителем. В качестве растворителя применяют бензин для резиновой промышленности марки БР-1. Перед употреблением растворитель обезвоживают высушенным и охлажденным сульфатом натрия. Смесь оставляют на несколько минут при температуре не выше 20°C, а затем фильтруют.

Прибор (рис. 10) состоит из круглодонной стеклянной колбы 1 емкостью 500 мл, холодильника 3, приемника-ловушки 2, представляющего собой градуированную цилиндрическую пробирку емкостью 10 мл с конической нижней частью. Общая длина ловушки составляет 150-200 мм, диаметр цилиндрической части 15 мм. Приемник градуирован от 0 до 1 мл через каждые 0,5 мл, а от 1 до 10 мл через каждые 0,2 мл. Для лучшего стока конденсирующихся паров трубка холодильника срезана под острым углом к оси трубки.

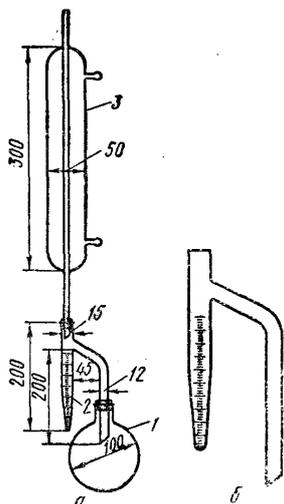


Рис. 10. Установка для определения воды по методу Дина-Старка

В предварительно промытую и просушенную в сушильном шкафу колбу прибора помещают 100 г нефтепродукта, взвешенного на технических весах с точностью 0,1 г, и прибавляют 100 мл обезвоженного и профильтрованного растворителя. Затем в колбу опускают кипелки. Холодильник укрепляют в приемнике-ловушке так, чтобы косо срезанный конец его находился против отводной трубки приемника.

Колбу и холодильник устанавливают на штативе, в рубашку холодильника пускают воду и нагревают колбу таким образом, чтобы из конца трубки холодильника падало 2-4 капли в 1 с. Конденсирующиеся в холодильнике пары стекают в пробирку, вода собирается в ее нижней части. Иногда в конце определения в трубке холодильника задерживаются капли воды; их смывают кратковременным сильным кипячением, а если это не помогает, то их сталкивают на дно градуированной пробирки приемника медной или стеклянной палочкой с надетым на ее конец кусочком каучуковой трубки. Перегонку продолжают до тех пор, пока уровень воды в пробирке не перестанет изменяться в течение часа. Если при этом растворитель имеет мутный вид, то пробирку выдерживают 30 мин в водяной бане с температурой 60-70°. Прозрачный растворитель охлаждают и определяют содержание воды. Содержание воды в весовых процентах (W) вычисляют по формуле:

$$W = \frac{V}{g} \times 100, \quad (4.1)$$

где V – объем воды в приемнике-ловушке, мл; g – навеска продукта, г.

Содержание воды в объемных процентах (W_1) рассчитывают по формуле

$$W_1 = \frac{V\rho}{g} \times 100, \quad (4.2)$$

где ρ – плотность испытуемого продукта при температуре опыта, г/см³. Разница между двумя параллельными определениями не должна превышать 0,2 мл. Если количество воды меньше 0,025 мл (половины нижнего деления ловушки), то считают, что вещество содержит следы воды.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ И ЩЕЛОЧЕЙ В ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТАХ

Порядок выполнения работы

В чистую делительную воронку емкостью 250-300 мл наливают 50 мл дистиллированной воды, нагретой до 70 - 80°С, и 50 мл нефтепродукта. Содержимое воронки энергично встряхивают 5 мин, после чего смеси дают расслоиться. После разделения часть нижнего водного слоя сливают в две пробирки. В одну из них приливают две капли 0,02%-ного водного раствора метилового оранжевого, а в другую – три капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина. По изменению окраски индикаторов определяют кислую или щелочную реакцию имеет водный экстракт. В кислой среде раствор в первой пробирке приобретает розовую окраску, в щелочной среде раствор во второй пробирке окрашивается в малиновый цвет. Если при смешении нефтепродукта с водой образуется стойкая эмульсия, то испытания повторяют, но не с чистой водой, а со спиртово-водной смесью (1:1), предварительно нагретой до 50°С.

Определение кислотного числа

В конической колбе взвешивают около 1,5 г нефтепродукта (нефти) с точностью до 0,0002 г. Навеску растворяют в 25 мл растворителя (смесь толуола и изопропилового спирта в соотношении 1:1) и добавляют несколько капель фенолфталеина. Раствор титруют 0,05 н раствором КОН в

изопропиловом спирте до слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение нескольких минут. Кислотное число (КЧ) находят по формуле

$$КЧ = \frac{V \times T_{\text{KOH}}}{g}, \quad (4.3)$$

где g – навеска, г; V – объем раствора КОН, пошедшего на титрование, мл; T_{KOH} – титр раствора КОН, мг/мл. При анализе темных нефтепродуктов удобно проводить потенциометрическое титрование.

Содержание механических примесей в нефтепродуктах

Бумажный беззольный фильтр марки «красная полоса» диаметром 10 - 11 мм помещают в бюкс с крышкой и высушивают до постоянной массы в термостате при температуре 105-110°C. Фильтр взвешивают вместе с бюксом с точностью до 0,0002 г. Пробу испытуемого нефтепродукта тщательно перемешивают в течение 5 мин. Затем 100 г пробы взвешивают в стакане на технических весах с точностью до 0,1 г и разбавляют двух-, четырехкратным количеством растворителя (бензин или бензол). Смесь нефти или нефтепродукта с растворителем тщательно перемешивают и фильтруют через подготовленный фильтр, вложенный в стеклянную воронку. Сгустки нефтепродукта или твердые примеси, приставшие к стенкам колбы, снимают стеклянной палочкой с резиновым наконечником, с которого затем чистым растворителем смывают эти частицы на фильтр. Стакан и фильтр промывают растворителем до тех пор, пока растворитель не будет совершенно прозрачным и бесцветным. Затем фильтр снимают с воронки, помещают в тот же бюкс и сушат в термостате при температуре 105-110°C до постоянной массы. Процентное содержание механических примесей x рассчитывают по формуле

$$x = \frac{a}{g} \times 100, \quad (4.4)$$

где a – масса механических примесей, г; g – масса анализируемого продукта, г.

Определение йодного числа.

Навеску вещества около 0,1-0,2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в сухую коническую колбу емкостью 500 мл с притертой стеклянной пробкой. В колбу вносят 10 мл растворителя (смесь толуола и изопропилового спирта в соотношении 1:1) и слегка перемешивают до полного растворения вещества. После растворения вещества добавляют 20 мл 0,2 н. спиртового раствора йода, перемешивают и быстро вливают 250 мл дистиллированной воды, колбу плотно закрывают пробкой и, придерживая ее рукой, энергично встряхивают, и сразу же титруют избыточный йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Первые 10-15 мл раствора тиосульфата натрия титруют быстро, а затем с обычной для тиосульфата скоростью. Под конец титрования прибавляют 2-3 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют при энергичном встряхивании до полного исчезновения синей окраски. Параллельно ставят контрольный опыт с теми же реактивами и в тех же условиях, что и основной опыт, но без анализируемого вещества. Затем вычисляют йодное число:

$$\text{ИЧ} = \frac{(v_1 - v_2) \times T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2} \times 100}{g}, \quad (4.5)$$

где v_1 – количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование контрольного опыта, *мл*; v_2 – количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование основного опыта, *мл*; $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2}$ – титр тиосульфата натрия по йоду, *г*; g – навеска исследуемого вещества, *г*.

Определение бромного числа

Навеску исследуемого вещества около 0,1 - 0,2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу с притертой пробкой, приливают пипеткой 25 мл 0,1 н. раствора брома, плотно закрывают пробкой и оставляют в темном месте на 30 мин. Затем добавляют 10 мл 10%-ного

раствора йодистого калия, перемешивают и титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Перед окончанием титрования добавляют раствор крахмала и титруют до исчезновения синей окраски раствора. Параллельно ставят контрольный опыт. Бромное число (БЧ) вычисляют по формуле

$$\text{БЧ} = \frac{(v_1 - v_2) \times T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Br}_2} \times 100}{g}, \quad (4.6)$$

где v_1 – количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование контрольного опыта, *мл*; v_2 – количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование основного опыта, *мл*; $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Br}_2}$ – титр тиосульфата натрия по бром, *г*; g – навеска исследуемого вещества, *г*.

8. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Укажите, какие основные примеси присутствуют в нефтях и газах.
2. Каковы причины формирования нефтяных эмульсий?
3. Что такое кислотное число?
4. Какие соединения обуславливают кислотности нефти и нефтепродуктов?
5. Какие соединения обуславливают щёлочность нефтей?
6. Почему кислотность и щёлочность нефтей должна постоянно контролироваться?
7. Какова причина появления ненасыщенных соединений в нефтепродуктах?
8. Что такое йодное число? Почему для анализа используют йодноватистую кислоту? Реакция присоединения йодноватистой кислоты к непредельным соединениям.
9. Дайте определение бромного числа. Представьте реакцию присоединения брома к пропилену.

10. Почему при бромировании используют не раствор брома, а смесь бромида и бромата калия?

Список литературы

1. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. - Москва: ИД"ФОРУМ", 2012. - 336 с.
2. Химия нефти и газа. Учебное пособие для вузов / под ред. Проскурякова В.А., Дробкина А.Е. - Санкт-Петербург: Химия, 1995.
3. ГОСТ Р 51858-2002. «Нефть. Общие технические условия».
4. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
5. ГОСТ Р 51069-97. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром.
6. ГОСТ 33-2000 Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости.
7. ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды.

Электронное учебное издание

Геннадий Михайлович **Бутов**

Ольга Михайловна **Иванкина**

Лабораторный практикум по курсу «Химия нефти и газа»

Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н. И.

Темплан 2021 г. Поз. № 25.

Подписано к использованию 21.06.2021. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,75.

Волгоградский государственный технический университет.
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.