

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕФТИ

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра физической химии

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ НЕФТИ

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов бакалавриата направления 18.03.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

УДК 681.5.011:622(073)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. Физико-химический анализ нефти: Методические указания к лабораторным работам / Санкт-Петербургский горный университет. Сост. *Л.В. Григорьева*. СПб, 2018. 40 с.

Приведены описания лабораторных работ по дисциплине «Органическая химия». Методические указания по выполнению лабораторных работ сопровождаются кратким теоретическим введением и разделом техники безопасности.

Предназначены для студентов бакалавриата направления 18.03.01 «Химическая технология».

Научный редактор проф. *О.В. Черемисина*

Рецензент доц. *Н.Г. Суходолов* (СПбГУ)

© Санкт-Петербургский
горный университет, 2019

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕФТИ

***Методические указания к лабораторным работам
для студентов бакалавриата направления 18.03.01***

Сост. Л.В. Григорьева

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
физической химии

Ответственный за выпуск *Л.В. Григорьева*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 27.02.2019. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 2,3. Усл.кр.-отт. 2,3. Уч.-изд.л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ 149. С 58.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2

Введение

Работа в органической лаборатории требует от студента высокой собранности, аккуратности и точности в проведении лабораторных работ, т.к. большинство органических веществ, том числе и нефтепродуктов, являются горючими и легко воспламеняющимися веществами.

Перед началом работы студенты сдают допуск к работе, включающий основы раздела дисциплины, которому посвящена лабораторная работа, а также экспериментальную суть этой работы. По результатам эксперимента студент составляет отчёт, содержащий: название работы, цель, краткое теоретическое введение, экспериментальную часть, выводы. Отчёт по работе представляется на следующее после выполнения работы занятие.

Правила работы в лаборатории органического практикума

При выполнении органических работ по исследованию нефти и нефтепродуктов необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности:

- нагревать и перегонять легко воспламеняющиеся жидкости необходимо на водяной бане. Запрещается нагревать такие вещества на открытом пламени. Слянки с жидкостями не следует оставлять вблизи зажженного огня;

- в случае воспламенения жидкости необходимо использовать для её тушения сухой песок, кошму (одеяло) или огнетушитель, имеющиеся в лаборатории;

- при загорании одежды следует плотно обернуть пострадавшего одеялом (кошмой) и тем самым прекратить доступ воздуха к горящему объекту.

Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефти, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

Запрещается:

- вдыхать пары органических соединений при работе с ними и определении их запаха;

- пробовать реактивы на вкус, кушать в лаборатории;

- выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива таких соединений в вытяжном шкафу есть специальные ёмкости.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов путём прямой перегонки и ректификации.

Разделение нефти и нефтепродуктов методом перегонки

Первичными методами переработки нефти и нефтепродуктов являются перегонка (при атмосферном и пониженном давлениях) и ректификация. С помощью данных методов определяют фракционный состав нефти и нефтепродукта.

Перегонка (дистилляция) — это физический метод разделения, основанный на испарении жидкости и конденсации паров, обогащённых легколетучим компонентом. Термин «дистилляция» означает «разделение по каплям» или «стекание по каплям». История перегонки насчитывает около 3500 лет. В древности с помощью перегонки получали розовое и другие эфирные масла, дистиллированную (пресную) воду из морской, использовали перегонку для приготовления микстур и напитков. Современная нефтепереработка берёт свое начало с перегонного куба, целевым назначением которого было получение осветительного керосина.

Перегонку можно проводить периодически и непрерывно. При периодической перегонке содержимое перегонного аппарата частично или полностью отгоняется. В этом процессе происходит непрерывное изменение состава паровой и жидкой фаз, а также температуры отбора паров. При непрерывной перегонке продукт непрерывно вводят в перегонный аппарат. В этом процессе образующаяся паровая фаза остается в равновесии в смеси с жидкой до установления конечной (заданной) температуры. Фазы разделяются после установления этой температуры.

Прямой перегонкой можно разделить до определённой степени смесь компонентов, температуры кипения которых отличаются более, чем на 50°C.

Ректификация — физический метод разделения, основанный на многократном противоточном контакте жидкой и паровой фаз. При этом паровая фаза обогащается низкокипящим компонентом, а жидкая — высококипящим. Ректификация, как перегонка, может осуществляться периодически и непрерывно. Ректификацией можно разделять смесь компонентов, различающихся по температуре кипения всего на $0,5^{\circ}\text{C}$.

Прямая перегонка нефти

Обычно процесс простой перегонки проводят периодически; в принципе этот процесс можно организовать и непрерывным.

При периодической перегонке жидкость постепенно испаряется, и образующиеся при этом пары непрерывно удаляются из системы и конденсируются с получением дистиллята (иногда этот процесс называют простой дистилляцией). При этом содержание низкокипящей фракции (НК) в исходной жидкости уменьшается, что приводит к снижению содержания НК в дистилляте - в начале процесса содержание НК максимально, а в конце процесса - минимально.

Простую перегонку можно проводить при атмосферном давлении или под вакуумом (для снижения температуры перегонки).

Приборы, реактивы, материалы

Нефть, колба Вюрца, насадка Вюрца, прямой холодильник, алонж, приемники, термометр на 250°C , кипелки, электронагревательный прибор.

Проведение работы

Собирают установку для перегонки (рис. 1). Во взвешенную колбу помещают 30 мл отфильтрованного нефтепродукта и снова взвешивают для определения массы нефтепродукта. В колбу помещают кипелки. При простой перегонке термометр следует помещать так, чтобы верхняя граница ртутного шарика находилась на уровне нижнего края отверстия отводной трубки. После того, как установка для перегонки полностью собрана, подставляют нагревательный прибор. Отбор фракций производится двумя способами: отбираются фракции с чёткими температурами кипения; если в течение перегонки не устанавливается чёткая температура кипения, то отбор фракций проводится через 5°C . Для каждой фракции определить выход и

показатель преломления. По окончании перегонки, остывшую колбу взвешивают для определения массы кубового остатка.

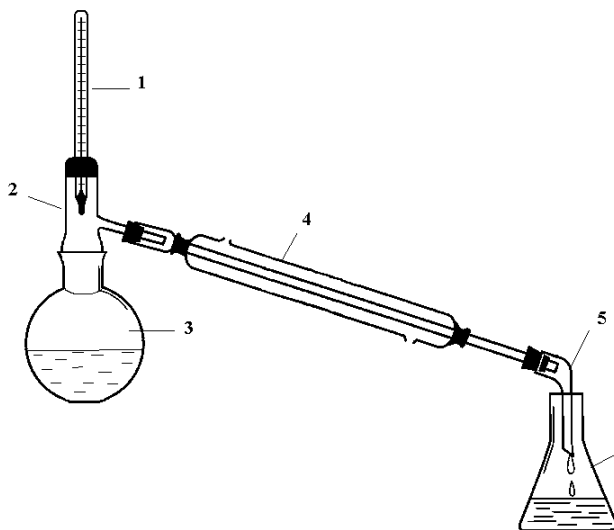


Рис. 1. Установка для перегонки:
1 – термометр; 2 – насадка Вюрца; 3 – круглодонная колба;
4 – холодильник Либиха; 5 – аллонж.

Задание: Определить фракционный состав нефти. Полученные результаты сравнить с данными, полученными при фракционировании нефти на ректификационной колонке.

Фракционирование нефтепродуктов на ректификационной колонке под атмосферным давлением

Перегонка с дефлегматором представляет собой простейшую ректификационную колонку.

Приборы и реактивы

Нефть или смесь органических веществ (углеводородов), колба Вюрца, дефлегматор, обратный холодильник, головка полной

конденсации, приемники, термометр на 250°C , кипелки, электроннагревательный прибор.

Перед перегонкой ректификационную колонку собирают так, как это изображено на рис.2.

В колбу 4 загружают взвешенные 30 мл хорошо высушенной исследуемой жидкости. Определение массы нефтепродукта проводят также, как и при прямой перегонке. **Перед началом перегонки в колбу необходимо поместить кипелки.** Колбу присоединяют к дефлегматору 3, сообщённому с головкой полной конденсации 2, к которой присоединён приёмник 6. Шлифы прибора должны быть промазаны смазкой, нерастворимой в перегоняемой жидкости. Приёмниками служат пришлифованные колбы ёмкостью 15—25 мл. Термометр (с ценой деления $0,2—0,5^{\circ}\text{C}$) устанавливают так, чтобы его шарик находился на 1—2 см ниже боковой трубки.

Кран головки полной конденсации держат закрытым, чтобы колонка работала с полным орошением, без отбора дистиллята. Необходимо дать колонке «захлебнуться» — заполнить центральную трубку и часть головки. Таким образом, из насадки удаляется воздух, и вся она смачивается флегмой и паром. При «захлебывании» желательнее регулировать нагрев колбы так, чтобы до появления жидкости в головке прошло 15—20 мин. Через 5—10 мин после «захлебывания» уменьшают нагрев колбы. Поддерживая слабое кипение жидкости в колбе и не прекращая орошения, дают стечь избытку флегмы в колбу.

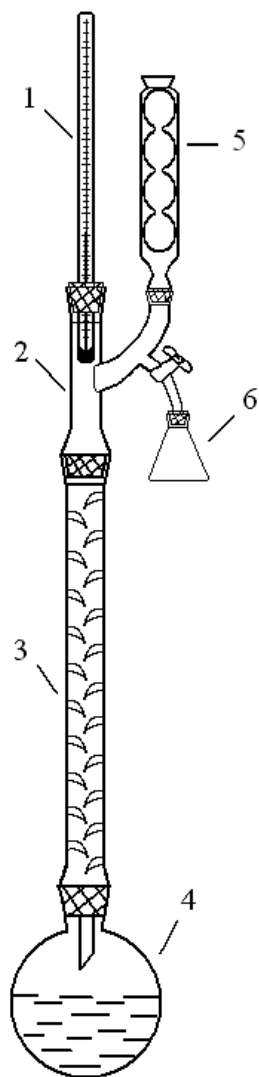


Рис. 2. Ректификационная колонна

- 1 – термометр,
- 2 – головка полной конденсации,
- 3 – дефлегматор,
- 4 – круглодонная колба,
- 5 – обратный холодильник,
- 6 – приемник.

Затем устанавливают оптимальный режим перегонки. По достижении равновесия записывают температуру кипения жидко-

сти, и слегка открывают кран для отбора дистиллята. При отборе дистиллята нужно не только поддерживать в колонке режим, близкий к только что установленному, но и следить за соотношением орошения, возвращаемого в колонку, и дистиллята, отбираемого в приемник, за один и тот же промежуток времени.

Для хорошего разделения важно, чтобы это соотношение (флегмовое число) было высоким, но чтобы количество флегмы не достигало величины, при которой колонка начинает «захлёбываться». Для большинства простейших колонок оптимальное флегмовое число должно лежать в интервале 20:1 - 45:1.

Перегонку ведут до заданной глубины отбора, после чего отставляют колбонагреватель, дают жидкости охладиться и стечь в колбу. Колбу отсоединяют от колонки и взвешивают. Суммируют массы отогнанных фракций и остатка и вычисляют потери при перегонке. Обычно их относят к массе первой фракции. В каждой из фракций в дальнейшем определяют показатель преломления и, если требуется, плотность.

При разделении углеводов перегонкой следует выделять фракции в правильных температурных интервалах. Если фракционирование осуществляется для выделения заранее намеченных соединений с уже известными температурами кипения, то при первой перегонке фракции отбирают так, чтобы их низшие и высшие пределы отстояли одинаково от точек кипения соответствующих чистых веществ. Подвергая выделенные фракции повторному фракционированию, температурные пределы всё более сужают, пока не будут достигнуты постоянные точки кипения. Если же целью фракционирования является выделение возможно большего числа индивидуумов, то при первых перегонках отбирают фракции в пределах 10 или 5°C.

Отбор дистиллята

Отбор дистиллята можно проводить непрерывно, периодически и смешанным способом.

Непрерывный отбор дистиллята

При этом способе слегка открывают кран для отбора дистиллята у головки так, чтобы установить заранее заданное флегмовое число.

Отсчёт температуры производят через равные объёмы дистиллята. Величину флегмового числа уменьшают, увеличивая скорость отбора дистиллята, если в приемнике собирается индивидуальное вещество (или азеотропная смесь). Признаком этого является постоянство температуры паров в головке полной конденсации в течение некоторого времени. При переходе от фракции к фракции флегмовое число опять увеличивают, уменьшая скорость отбора дистиллята. Это процесс называется «отжимом» фракции.

Периодический отбор дистиллята

При этом способе периодически на 1-5 сек. полностью открывают кран для отбора дистиллята, спускают в приемник небольшое количество последнего (иногда 1-2 капли) и закрывают кран. Отбор дистиллята в дальнейшем производят таким же способом через равные промежутки времени, отбирая каждый раз одинаковое его количество. Температуру и объём дистиллята отсчитывают непосредственно перед очередным отбором.

Флегмовое число при этом определяют по отношению числа капель, падающих в колонку за известный промежуток времени, не меньший, чем требуется для того, чтобы 5 раз отобрать дистиллят, к числу капель, падающих в приемник за тот же промежуток. При периодическом отборе флегмовое число варьируют изменением отношения времени, в течение которого кран закрыт, ко времени, в течение которого кран открыт. Для уменьшения флегмового числа предпочтительно чаще открывать кран на короткий промежуток времени, нежели удлинять промежуток времени, в течение которого кран бывает открыт.

Отжим фракций при периодическом отборе дистиллята производят следующим образом. Открыв кран, отбирают небольшое количество дистиллята. Так как при этом удаляется часть легколетучего компонента, то равновесие в колонке нарушается и температура пара в головке начинает увеличиваться. Когда кран вновь закры-

вают, в колонке постепенно вновь устанавливается состояние равновесия, и пар в головке обогащается легколетучим компонентом; температура пара при этом понижается (до некоторого предела). Когда температура установится, вновь отбирают дистиллят.

Смешанный способ отбора дистиллята

Перегонку отдельных фракций проводят по способу непрерывного отбора дистиллята, а при переходе от фракции к фракции прибегают к периодическому отбору дистиллята, «отжимая» фракцию.

Пример записи и расчёта

Фракционирование смеси (углеводородов или нефти).

Масса колбы с продуктом, г.

Масса пустой колбы, г.

Навеска, г.

Таблица 1

Результаты опытов фракционирования исследуемого нефтепродукта

№	Т _{кип.} °С	Масса, г			Выход, %	n ²⁰ фрак- ции
		Приемника		Фрак- ции		
		Пустого	с продуктом			
1						
2						
и т.д.						
Остаток						
Потери						

При фракционировании смеси двух углеводородов наблюдается ряд промежуточных фракций. Они содержат смесь обоих компонентов. Процентное содержание компонентов в промежуточной фракции может быть определено на основании показателей преломления смеси и чистых углеводородов по формуле:

$$n_{\text{смеси}} = n_1x + n_2(100 - x)$$

где x — содержание одного из компонентов, %.

Задание 1. Провести фракционирование нефти. Определить содержание низкокипящих фракций нефти и показатель преломления каждой фракции.

Задание 2. Провести фракционирование смеси углеводородов. Определить процентный состав смеси углеводородов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

Очистка нефтепродуктов от ароматических углеводородов адсорбцией на адсорбционной колонке

При изучении химического состава углеводородов важное место отводится хроматографическим методам исследования. Бензиновые фракции разделяют на группы углеводородов при помощи жидкостно-адсорбционной хроматографии, чаще называемой просто адсорбционной. Для исследования индивидуального химического состава фракций (особенно низкокипящих) часто применяется газожидкостная хроматография.

Адсорбционный анализ основан на способности адсорбентов избирательно извлекать из смесей соединения определённых типов. Для разделения углеводородов применяют различные адсорбенты: окись алюминия, активированный уголь, силикагель и др. Чаще всего используют силикагель. Ароматические углеводороды более прочно удерживаются на поверхности адсорбента, чем парафиновые и нафтеновые. Пропуская смесь углеводородов сверху вниз по колонке с адсорбентом, обычно с добавлением растворителя, выделяют из колонки вначале парафиновые и нафтеновые углеводороды, а затем ароматические. Для выделенных фракций измеряют объём и исследуют (определяют наличие ароматических углеводородов, показатель преломления, анилиновую точку и т.п.).

При адсорбционном разделении бензиновых фракций применяют два типа растворителей: вытесняющие и смещающие. Вытесняющие растворители — спирты (изопропиловый, этиловый, метиловый) — адсорбируются сильнее компонентов бензина и выделяются из колонки вслед за ароматическими углеводородами. В этом случае нельзя достигнуть полного разделения бензина на две фракции — парафино-нафтеновую и ароматическую, так как они

движутся по колонке вплотную друг к другу. Поэтому приходится еще отбирать промежуточную фракцию, представляющую собой их смесь. Смещающие (разбавляющие) растворители — пентан, изопентан — близки по адсорбируемости к парафино-нафтенной фракции. Такие растворители смешиваются в колонке с углеводородами, постепенно десорбируя их и заставляя двигаться вниз. Если вслед за смещающим растворителем (изопентан) ввести в колонку вытесняющий (метанол, этанол), то можно отделить парафино-нафтенную фракцию без отбора промежуточной. Измеряя показатель преломления фильтрата, можно обнаружить компоненты смеси в такой последовательности: парафины + нафтены → парафины + нафтены + изопентан → изопентан + ароматические углеводороды → метанол + ароматические углеводороды → метанол. Фракции парафино-нафтенных и ароматических углеводородов выделяют из фильтрата отгонкой изопентана. Фракцию ароматических углеводородов отделяют от метанола промывкой водой, после чего обезвоживают CaCl_2 и металлическим натрием.

Для бензинов, содержащих до 15 объёмных процентов ароматических углеводородов, удобно применять адсорбционное разделение с вытесняющим растворителем и отбором промежуточной фракции, при более высоком содержании в бензине ароматических углеводородов рекомендуется разделение при помощи смещающей жидкости + вытесняющий растворитель.

Приборы, реактивы, материалы

Исследуемый нефтепродукт или смесь, стеклянная колонка (рис. 3) высотой 200 мм, диаметром 8—10 мм с воронкой для подсадки пробы, рефрактометр типа ИРФ, изопропиловый спирт или пентан (изопентан), адсорбент — Al_2O_3 , мерные цилиндры (градуированные пробирки) с ценой деления 0,1 мл.

Проведение анализа

Колонку заполняют сухим адсорбентом (рис.3), укрепляют в штативе, наверху закрепляют делительную воронку 1 для подсадки пробы и элюента, под нижний конец колонки 2 подводят градуированную пробирку 3.

Исследуемую фракцию в количестве 5 мл заливают в колонку и после того, как она полностью впитается в адсорбент, добавляют в качестве десорбирующей жидкости 15-20 мл изопропилового спирта. Сначала из колонки будет выходить насыщенная (алканоциклоалкановая) часть исследуемой фракции, которая адсорбируется Al_2O_3 менее прочно. Первую порцию отбирают в количестве 1 мл, а все последующие — по 0,5 мл. Для каждой отобранной фракции определяют показатель преломления. Фракции, отличающиеся по показателю преломления не более чем на 0,0005, смешиваются.

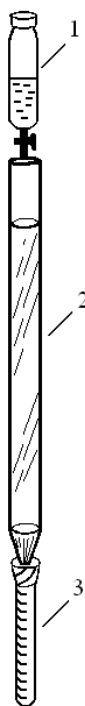


Рис. 3. Адсорбционная колонка
1 – делительная воронка,
2 – колонка с адсорбентом,
3 – градуированная пробирка.

Появление аренов замечают по формалиновой реакции: в пробирку помещают 1 мл 98 %-ной бесцветной серной кислоты, добавляют 2—3 капли 10 %-ного раствора формалина и столько же

продукта. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтеет. Ярко-красное окрашивание указывает на появление в отобранной фракции аренов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

Определение плотности, кинематической вязкости и показателя преломления нефтепродуктов

I. Подготовка к анализу

Механические примеси содержатся в сырой нефти в виде песка, глинистых минералов и различных солей, которые находятся во взвешенном состоянии. При исследованиях нефтей, большое содержание механических примесей может в значительной степени повлиять на правильность определения таких показателей, как плотность, молекулярная масса, коксуемость, содержание серы, азота, смолисто-асфальтеновых веществ и микроэлементов. В процессе переработки нефти в нефтепродукты могут попасть продукты коррозии аппаратов и трубопроводов, мельчайшие частицы отбеливающей глины, минеральные соли. Загрязнение нефти и нефтепродуктов может происходить также при хранении и транспортировке.

Механические примеси в топливе могут привести к засорению топливопроводов, фильтров, увеличению износа топливной аппаратуры, нарушению питания двигателя. Эти же примеси в маслах и смазках могут вызвать закупорку маслопроводов, поломку смазочной аппаратуры, образование задиров на трущихся поверхностях.

Из механических примесей наиболее опасными являются песок и другие твёрдые частицы, истирающие металлические поверхности.

Методы определения общего содержания механических примесей основаны на способности всех органических компонентов нефти растворяться в органических растворителях. Нерастворившийся остаток, задерживаемый фильтром при фильтровании раствора нефти или нефтепродукта, и характеризует содержание в них механических примесей.

Перед началом проведения аналитических работ следует очистить нефть и нефтепродукты от механических примесей обычными методами фильтрования.

II. Плотность

Плотностью называется масса единицы объёма вещества (нефти, нефтепродукта). Единицей плотности в системе СИ является кг/м^3 .

В исследовательской практике определяется относительная плотность. Относительной плотностью называется отношение плотности нефти или нефтепродукта при 20°C к плотности дистиллированной воды (эталонного вещества) при 4°C , т.е. отношение массы нефти или нефтепродукта при 20°C к массе такого же объёма дистиллированной воды при 4°C . Относительную плотность обозначают ρ . Умножив значение относительной плотности на 1000, можно получить плотность в кг/м^3 . Плотность нефти и нефтепродукта зависит от температуры.

Значение плотности для характеристики нефтей и нефтепродуктов

Плотность принадлежит к числу наиболее распространённых показателей, применяемых при исследовании нефтей и нефтепродуктов. Особое значение этот показатель имеет при расчёте массы нефтепродуктов, занимающих данный объём, и, наоборот, объёма нефтепродуктов, имеющих определённую массу. Это очень важно как для конструктивно-расчётных исследований, так и для практической работы на местах производства, транспортировки и потребления нефтепродуктов.

Если принять во внимание, что основная масса нефтепродуктов падает на долю углеводородов, а последние в подавляющей части состоят из трёх основных классов — парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов, заметно различающихся по величине плотности для соединений с одинаковым числом атомов в молекуле, то можно сделать вывод, что величина плотности будет до известной степени характеризовать не только состав и происхождение продукта, но также и его качество.

В самом деле, при прочих равных показателях качества неф-

тепродуктов можно считать, что более высокая плотность указывает на большее содержание ароматических компонентов, а более низкая — на большее содержание углеводородов и с этим положением приходится считаться не только в процессе производства, но и в процессе потребления нефтепродуктов.

Экспериментально плотность нефти (нефтепродукта) определяют одним из трёх стандартных методов: ареометром (нефтеденсиметром), гидростатическими весами Вестфalia — Мора и пикнометром. Из них наиболее быстрым является ареометрический метод, а наиболее точным — пикнометрический. Преимуществом пикнометрического метода является использование сравнительно малых количеств анализируемой пробы.

Определение плотности пикнометром

Приборы, реактивы, материалы

Пикнометр, хромовая смесь, вода дистиллированная, этиловый спирт, пипетка, бумага фильтровальная.

Стандартной температурой, при которой определяется плотность нефти и нефтепродукта, является 20°C. Для определения плотности применяют стеклянные пикнометры с меткой и капиллярной трубкой различной ёмкости (рис. 4). Каждый пикнометр характеризуется так называемым «водным числом», т.е. массой воды в объёме данного пикнометра при 20°C.

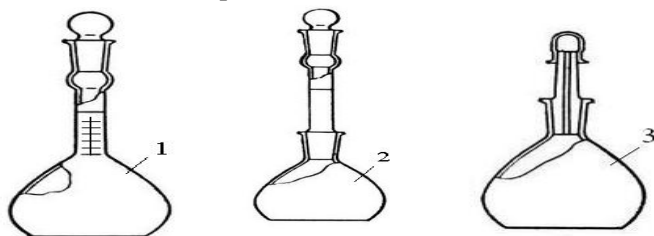


Рис. 4. Пикнометры. 1 – пикнометр Бирона, 2 – пикнометр с меткой, 3 – пикнометр с капилляром.

Перед определением водного числа пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушат. Чистый и сухой пикнометр взвешивают с

точностью до 0,0002 г. С помощью пипетки наполняют пикнометр дистиллированной свежеекипяченной и охлажденной до комнатной температуры водой (пикнометры с меткой заполняют по верхнему краю мениска). Пикнометр с установленным уровнем воды при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ тщательно вытирают снаружи и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число m пикнометра вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1$$

где m_1 , m_2 - масса пикнометра с водой и пустого, соответственно, г.

Плотность нефти (нефтепродукта) с вязкостью при 50°C не более $75 \text{ мм}^2/\text{с}$ определяют следующим образом. Сухой и чистый пикнометр наполняют с помощью пипетки анализируемой нефтью (нефтепродуктом) при $18-20^\circ\text{C}$ (уровень нефтепродуктов в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска), стараясь не замазать стенки пикнометра. Пикнометр с установленным уровнем тщательно вытирают и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

«Видимую» плотность ρ' анализируемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

$$\rho' = (m_3 - m_1) / m_2$$

где m_3 - масса пикнометра с нефтью (нефтепродуктом), г;

m_1 - масса пустого пикнометра, г;

m_2 - водное число пикнометра, г.

«Видимую» плотность пересчитывают в плотность ρ_4^{20} по формуле:

$$\rho_4^{20} = (0,99823 - 0,0012) \rho' + 0,0012 = 0,99703 \rho' + 0,0012,$$

где 0,99823 – значение плотности воды при 20°C ;

0,0012 – значение плотности воздуха при 20°C и давлении 0,1 МПа (760 мм рт. ст.).

Вычисленные по этой формуле поправки к «видимой» плотности приведены в табл. 1. Для получения плотности ρ_4^{20} анализируемой нефти (нефтепродукта) поправку вычитают из значения «видимой» плотности. Расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,0004.

Таблица 1

Поправки к «видимой» плотности

«Видимая» плотность ρ'	Поправка	«Видимая» плотность ρ'	Поправка
0,6900...0,6999	0,0009	0,8500...0,8599	0,0013
0,7000...0,7099	0,0009	0,8600...0,8699	0,0014
0,7100...0,7199	0,0009	0,8700...0,8799	0,0014
0,7200...0,7299	0,0010	0,8800...0,8899	0,0014
0,7300...0,7399	0,0010	0,8900...0,8999	0,0015
0,7400...0,7499	0,0010	0,9000...0,9099	0,0015
0,7500...0,7599	0,0010	0,9100...0,9199	0,0015
0,7600...0,7699	0,0011	0,9200...0,9299	0,0015
0,7700...0,7799	0,0011	0,9300...0,9399	0,0016
0,7800...0,7899	0,0011	0,9400...0,9499	0,0016
0,7900...0,7999	0,0012	0,9500...0,9599	0,0016
0,8000...0,8099	0,0012	0,9600...0,9699	0,0017
0,8100...0,8199	0,0012	0,9700...0,9799	0,0017
0,8200...0,8299	0,0013	0,9800...0,9899	0,0017
0,8300...0,8399	0,0013	0,9900...1,0000	0,0018
0,8400...0,8499	0,0013		

Следует иметь в виду, что результаты определения плотности искажаются при наличии в исходной пробе нефти (нефтепродукта) воды и механических примесей.

III. Показатель преломления

Показатель преломления (коэффициент рефракции) также является одной из основных характеристик нефтепродуктов. Он характеризует способность нефтепродукта преломлять падающий на него световой луч. При этом отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления луча для каждого нефтепродукта постоянно и называется *показателем преломления*. Определение показателя

преломления основано на явлении предельного угла, при котором наступает полное внутреннее отражение. Показатель преломления определяют с помощью прибора, который называется рефрактометр.

Показатель преломления зависит от температуры и длины световой волны. Чем больше длина волны светового луча, тем меньше показатель преломления.

Показатель преломления нефтепродукта обычно определяют для желтой линии натрия при 20°C и обозначают n_{D}^{20} .

По показателю преломления можно оценить чистоту индивидуального углеводорода, углеводородный состав нефтяной фракции. Из углеводородов наименьшее значение показателя преломления имеют *n*-алканы. С утяжелением фракционного состава нефтяной фракции повышается её показатель преломления.

По изменению показателя преломления можно судить о фазовых превращениях твердых углеводородов. При этом анизотропная жидкая фаза характеризуется одним значением показателя преломления, а анизотропная твёрдая фаза — двумя значениями показателя преломления. Область появления твёрдой фазы в некотором интервале температур характеризуется двумя показателями преломления: жидкой и твёрдой фаз.

Для определения показателя преломления применяют два типа рефрактометров: Аббе и Пульфриха. К первому типу относятся отечественные рефрактометры РЛУ, ИРФ-22, ИРФ-454. Рефрактометром типа Пульфриха является прибор ИРФ-23. В лабораторной практике наиболее часто применяют рефрактометры типа Аббе. Для более точных определений показателя преломления и дисперсии необходимо использовать рефрактометр типа Пульфриха.

Определение показателя преломления рефрактометром ИРФ-454

Приборы, реактивы, материалы

Рефрактометр типа ИРФ-454, стеклянная палочка или пипетка, петролейный эфир или этиловый спирт, салфетка или вата.

Рефрактометр ИРФ-454 позволяет определять показатель преломления нефтепродукта в интервале от 1,2 до 2,0 для линии D с

точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Определение показателя преломления проводят при дневном или электрическом свете. Рефрактометр и источник света устанавливают так, чтобы свет падал на входное окно осветительной призмы или на зеркало, которым направляют свет во входное окно измерительной призмы. Перед началом работы следует откинуть осветительную призму и очистить поверхность измерительной призмы. Поверхность призмы очищают путём протирки чистой мягкой неворсистой салфеткой (тканью), смоченной петролейным эфиром или спиртом. Затем по дистиллированной воде или по контрольному образцу проверяют юстировку рефрактометра при 20°C .

После юстировки на чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, наносят две-три капли исследуемого нефтепродукта и опускают осветительную призму. Измерения прозрачных нефтепродуктов проводят в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом. Окуляр устанавливают на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала добиваются наилучшей освещенности шкалы. Вращением нижнего маховика границу светотени следует ввести в поле зрения окуляра. Верхний маховик необходимо вращать до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, нижним маховиком наводят границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления снимают отсчет. Цена деления шкалы $1 \cdot 10^{-3}$. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале, а десятитысячные доли оценивают на глаз.

Для окрашенных и темных нефтепродуктов измерения проводят в отраженном свете.

IV. Вязкость

Вязкость, как и плотность, — важный физико-химический параметр, используемый при подсчете запасов нефти, проектирова-

нии разработки нефтяных месторождений, выбора способа транспорта и схемы переработки нефти.

Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость. Динамическая вязкость η — это отношение действующего касательного напряжения к градиенту скорости при заданной температуре. Единица измерения динамической вязкости паскаль-секунда — Па•с, на практике используют обычно мПа•с.

Необходимость определения кинематической и условной вязкости связана с тем, что для определения динамической вязкости требуется источник постоянного давления (постоянно приложенного напряжения) на жидкость. Это условие предопределяет дополнительные технические трудности, сложность воспроизведения и трудоёмкость анализа. Кинематическая вязкость ν — это отношение динамической вязкости жидкости к плотности при той же температуре:

$$\nu = \eta/\rho$$

Размерность измерения кинематической вязкости - м²/с, на практике используют обычно см²/с.

Сущность метода определения кинематической вязкости заключается в замене постоянного давления (внешней силы) давлением столба жидкости, равным произведению высоты столба жидкости, плотности жидкости и ускорения силы тяжести. Эта замена привела к значительному упрощению и распространению метода определения кинематической вязкости в стеклянных капиллярных вискозиметрах.

Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (как правило, для этих целей используют трубку с диаметром отверстия 5 мм) под влиянием силы тяжести. Условная вязкость — отношение времени истечения нефтепродукта при заданной температуре ко времени истечения дистиллированной воды при 20°С. Единица измерения — условные градусы (°ВУ). Метод определения условной вязкости применяется для нефтепродуктов, дающих непрерывную струю в течение всего испытания и для которых нельзя определить кинематическую вязкость по ГОСТ 33—82. Условную вязкость определяют для нефтяных топлив (мазатов).

Определение кинематической вязкости обязательно для таких товарных нефтепродуктов, как дизельные топлива и смазочные масла (ньютоновские жидкости).

Согласно унифицированной программе исследования, для нефтей определяют кинематическую (или динамическую) вязкость при температурах от 0 до 50°C (через 10°C). Для маловязких нефтей определение начинают с 20°C. Для керосиновых дистиллятов определяют кинематическую вязкость при 20 - 40°C. Для дизельных — при 20°C, для масляных — при 40, 50 и 100°C. Для остатков, выкипающих выше 350°C, определяют условную вязкость при 50, 80 и 100°C.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С её понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью и наиболее пологой кривой вязкости обладают алифатические углеводороды. Наибольшей вязкостью и наиболее крутой кривой вязкости — ароматические (особенно би- и полициклические) углеводороды.

Важным эксплуатационным показателем топлив и масел является прокачиваемость. Прокачиваемость моторных топлив и топлив для газотурбинных и котельных установок существенно зависит от их вязкости. Например, количество бензина вязкостью 0,65 мм²/с, поступающего в двигатель за одну минуту, составляет 100 г, а бензина вязкостью 1,0 мм²/с — 95 г. В технических требованиях на товарные топлива и смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения значения вязкости. Так, топлива для быстроходных дизелей должны иметь кинематическую вязкость при 20°C в пределах 1,5—6,0 мм²/с.

С понижением температуры высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефтепродукты (мазут, гудрон) могут проявлять аномалию вязкости, так называемую структурную вязкость. При этом их течение перестает быть пропорциональным приложенному напряжению, т.е. они становятся неньютоновскими жидкостями. Причиной структурной вязкости является содержание в нефти и нефтепродукте смолисто-асфальтеновых веществ и парафинов.

Для оценки вязкостно-температурных свойств масел имеются соответствующие зависимости для расчёта температурного коэффициента вязкости (ТКВ) и индекса вязкости (ИВ).

Определение кинематической вязкости

Приборы, реактивы, материалы

Вискозиметр стеклянный Пинкевича (ВПЖ-2), термостат, резиновая трубка, резиновая груша, секундомер.

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определённого объёма испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах. Для проведения анализа подбирают вискозиметр с таким диаметром капилляра, чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с (рис. 5).

Проведение анализа

Вискозиметр ВПЖ-2 (рис. 5) представляет собой U-образную трубку, в колено 1 которой впаян капилляр 7. При измерении вязкости жидкость из резервуара 4 течет по капилляру 7 в расширение 6.

Вискозиметр заполняют следующим образом: на отводную трубку 3 надевают резиновый шланг. Далее, закрыв пальцем колено 2 и повернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с исследуемой жидкостью и отбирают её с помощью груши до отметки M_2 , следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха.

В тот момент, когда уровень жидкости достигнет отметки M_2 , вискозиметр вынимают из сосуда и быстро переворачивают в нормальное положение, снимают с внешней стороны с конца колена 1 избыток жидкости и надевают на него резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат так, чтобы расширение 5 было ниже уровня жидкости в термостате. Термостатируют не менее 5 мин. при заданной температуре. Грушей затягивают жидкость в колено 1, примерно до одной трети расширения 5. Сообщают колено 1 с атмосферой и определяют время опускания мениска жидкости от отметки M_1 до отметки M_2 .

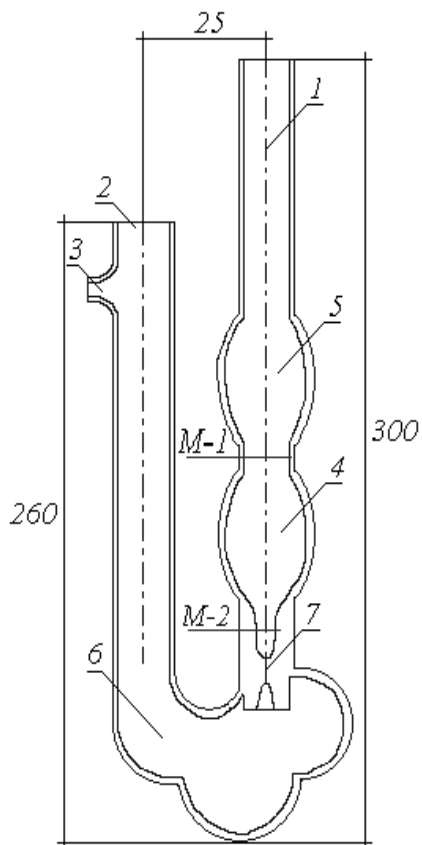


Рис 5. Вискозиметр Пинкевича
(ВПЖ-2)

- 1 и 2 – колени
- 3 – отводная трубка
- 4 – резервуар
- 5 и 6 – расширения
- 7 – капилляр

Вязкость нефти определяют при двух – трёх температурах.

Если результаты трёх последовательных измерений не отличаются более, чем на 0,2%, кинематическую вязкость ν (мм²/с), вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = k \cdot \tau,$$

где k — постоянная вискозиметра ($k=0,2711$ см²/с²); τ — среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, с.

Динамическую вязкость η , (мПа·с) исследуемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

$$\eta = \nu \cdot \rho$$

где ν — кинематическая вязкость, см²/с;

ρ — плотность при той же температуре, при которой определялась вязкость, г/см³.

Допускаемые расхождения последовательных определений кинематической вязкости от среднего арифметического значения не должны превышать следующих значений:

Температура измерения, °С	от -60 до -30	от-30 до 15	от 15 до 150
Допускаемое расхождение, %	±2,5	±1,5	±1,2

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

Определение содержания воды в нефтях и нефтепродуктах

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

Содержащаяся в нефтях вода может быть в трёх формах: растворённая, диспергированная и свободная. Содержание растворённой воды зависит в основном от химического состава нефти, нефтепродуктов и температуры. С повышением температуры растворимость воды увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше в ней растворимость воды.

При снижении температуры, растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается и вода может выделяться в виде дисперсных частиц, образуя водонефтяные эмульсии. В монодисперсных эмульсиях содержание воды может достигать до 74%. В реальных условиях водонефтяные эмульсии являются полидисперсными.

В нефтях, поступающих со сборных пунктов на установки обезвоживания и обессоливания, размеры глобул воды находятся в пределах от 3-5 до 7-10 мкм. Эти размеры зависят от гидродинамических и других условий добычи нефти, а также от степени обводнённости пласта. Размеры глобул в течение года для одной и той же скважины могут меняться в пределах 5-12 мкм. Содержание воды в нефти может достигать до 97 %, однако большинство нефтей образуют с водой достаточно устойчивые эмульсии с содержанием воды не более 60 %. Остальная часть воды находится в свободном состоянии и легко отстаивается.

Важным показателем нефтяных эмульсий является их устойчивость, т.е. способность в течение длительного времени не разрушаться. Агрегативная устойчивость нефтяных эмульсий измеряется продолжительностью их существования и для различных нефтяных эмульсий колеблется от нескольких секунд до нескольких часов и даже месяцев. Устойчивость водонефтяных эмульсий зависит от ряда факторов, в том числе от наличия в них веществ, называемых эмульгаторами. Эти вещества, адсорбируясь на поверхности раздела фаз, снижают межфазное поверхностное натяжение и таким образом повышают её устойчивость. Известны десятки подобных веществ, содержащихся в нефтях. Большая их часть принадлежит к классу поверхностно-активных веществ. Такими компонентами нефти являются различные нефтяные кислоты, смолистые соединения.

В процессе образования и стабилизации водонефтяных эмульсий, наряду с поверхностно-активными веществами, важную роль играют тонкодисперсные нерастворимые твёрдые продукты, находящиеся в нефти в коллоидном состоянии.

К ним относятся асфальтены, микрокристаллы парафина, сульфид железа и другие механические примеси. Эти продукты об-

разуют на поверхности капель механически прочные оболочки, препятствующие их коалесценции.

Стабилизация водонефтяных эмульсий определяется закономерностями адсорбции на поверхности капель различных эмульгирующих веществ. Вначале этот процесс идёт быстро, а затем, по мере заполнения свободной поверхности капель, постепенно затухает и скорость его стремится к нулю. В этот период состав и структура бронирующих оболочек стабилизируется. Время, необходимое для такой стабилизации, называется временем старения эмульсии. Время старения эмульсии зависит от многих факторов и для большинства нефтей изменяется от двух-трёх до десятков часов. Во время старения повышается и устойчивость эмульсий к расслоению.

Стойкость эмульсий существенно зависит от фракционного состава нефтей. Чем больше содержание в нефти светлых фракций, тем менее устойчивы водонефтяные эмульсии, так как при этом увеличивается разность плотностей воды и нефти. Эмульсии высоковязких нефтей имеют более высокую стойкость, так как более высокая вязкость дисперсной среды препятствует столкновению частиц воды и их укрупнению, т.е. коалесценции.

Повышение концентрации солей в пластовой воде, которая образует с нефтью водонефтяную эмульсию, приводит к уменьшению стойкости эмульсии, так как в этом случае возрастает разность плотности воды и нефти.

В нефтепродуктах содержание воды значительно меньше, чем в нефтях. Большинство нефтепродуктов по отношению к воде обладает очень низкой растворяющей способностью. Кроме того, нефтяные дистиллятные топлива обладают и меньшей, чем нефть, эмульгирующей способностью, так как в процессе переработки удаляется значительная часть смолистых веществ, нафтеновых кислот и их солей, серосодержащих соединений, которые, как сказано выше, играют роль эмульгаторов.

Наличие воды в моторных топливах, смазочных маслах крайне нежелательно. Содержание воды в смазочных маслах усиливает их склонность к окислению и ускоряет коррозию металлических поверхностей, соприкасающихся с маслом. Присутствие воды в

моторных топливах может привести при низких температурах к прекращению подачи топлива из-за забивки топливных фильтров кристаллами льда.

Методы определения воды в нефти и нефтепродуктах могут быть разбиты на две группы: качественные и количественные.

Качественные испытания позволяют определять не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этим методам относятся пробы на прозрачность, Клиффорда, на потрескивание и на реактивную бумагу. Первые два из этих методов используют для определения воды в прозрачных нефтепродуктах. Наиболее часто применяемым методом качественного определения воды является проба на потрескивание.

Для количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах можно использовать различные их свойства, функционально связанные с содержанием в них воды: плотность, вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическую проницаемость, электропроводимость, теплопроводность и т.д. Заранее рассчитать вид функции, как правило, невозможно из-за неаддитивного вклада воды в измеряемый параметр. Неаддитивность обусловлена химическим взаимодействием молекул воды и вещества. По этой причине математическую зависимость обычно находят, используя экспериментальные данные.

Другая группа методов основана на использовании химических и физико-химических свойств самой воды. К ним, например, относятся метод титрования реактивом Фишера, гидридкальциевый метод и др.

Существующие количественные методы определения воды в жидких продуктах, кроме того, делят на прямые и косвенные. К прямым методам относят метод Дина и Старка, титрование реактивом Фишера, гидридкальциевый метод и центрифугирование, к косвенным — ИК-спектрофотометрический, кондуктометрический, колориметрический и др.

Определение содержания воды по методу Дина и Старка

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефте-

продуктах. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями.

Приборы, реактивы, материалы

Колбонагреватель или электроплитка, приемник-ловушка, обратный холодильник, колба круглодонная вместимостью 200 мл, мерный цилиндр, кипелки, петролейный эфир ($T_{\text{кип}}=80-100^{\circ}\text{C}$), нефтепродукт.

Подготовка к анализу. По этому методу в качестве растворителя используют бензин-растворитель (петролейный эфир), выкипающий при $80\dots 100^{\circ}\text{C}$ и содержащий не более 3% ароматических углеводородов.

Пробу нефти тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до $40-50^{\circ}\text{C}$. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта берут 30 мл мерным цилиндром в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 1 (рис. 6). Затем в колбу 1 этим же цилиндром отмеряют 50 мл растворителя и содержимое перемешивают. Для равномерного кипения перед началом нагревания в колбу бросают несколько кипелок.

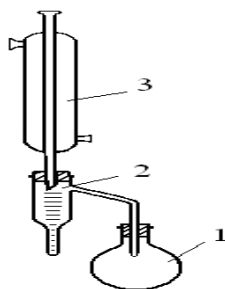


Рис. 6. Прибор Дина и Старка:

- 1 – круглодонная колба,
- 2 – насадка Дина –Старка,
- 3 – холодильник.

Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке 2 (насадке Дина – Старка), а к верхней части приёмника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник 3. Приёмник-ловушку (пробирку) присоединяют к отводной трубке 2. Пробирка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров

воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

Проведение анализа

Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приёмник-ловушку падали 2-4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объём воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приёмник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приёмнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приёмник помещают на 20—30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объём воды в приёмнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Объёмную долю воды X (%) рассчитывают по формуле

$$X (\%) = V \cdot 100 / V_1$$

где V — объём воды, собравшейся в приёмнике-ловушке мл; V_1 — объём нефти или нефтепродукта, взятый для испытания, мл.

Количество воды в приёмнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

Определение молекулярной массы нефтяных фракций

Молекулярная масса — одна из важнейших физико-химических характеристик вещества. В случае смесей химических соединений, каковыми являются фракции нефти, она не теряет своего значения как аддитивно складывающаяся молекулярная масса отдельных компонентов. Знание молекулярной массы необходимо при определении структурно-группового состава нефтяных фракций, молекулярной рефракции и многих других параметров.

Криоскопический метод (в бензоле)

Существует большая группа методов, связанных с осмотическим давлением и предусматривающих определение молекулярной массы в растворе. Так как для разбавленных растворов справедливо правило Рауля - Вант-Гоффа, согласно которому осмотическое давление прямо пропорционально молярной концентрации, то для определения молекулярной массы принципиально пригодны все величины, находящиеся в простой зависимости от осмотического давления. В нефтяной практике наиболее широкое распространение получил криоскопический метод, основанный на измерении понижения температуры замерзания растворителя при добавлении к нему исследуемого вещества.

Криоскопический метод определения молекулярной массы, однако, не свободен от погрешностей. Во-первых, в основу этого метода положен закон Рауля, применимый лишь к разбавленным растворам; поэтому с повышением концентрации исследуемого вещества в растворителе наблюдается отклонение от действия этого закона. Кроме того, в применяемых растворителях многие вещества, например ароматические УВ, соединения кислого характера, проявляют склонность к ассоциации, которая тем сильнее, чем выше концентрация раствора. Поэтому истинную молекулярную массу можно определить только в сильно разбавленных растворах, т.е. при бесконечно большом разведении.

Проведение анализа

Сначала определяют температуру замерзания чистого бензола. Для этого в пробирку наливают 20...25 мл криоскопического бензола и вставляют мешалку и термометр так, чтобы шарик

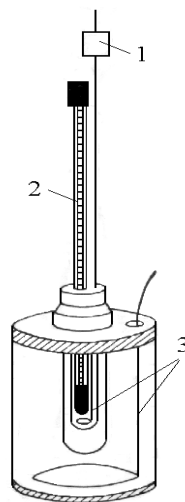


Рис. 8. Прибор Бекмана для определения молекулярной массы:

- 1 – мотор
- 2 – термометр
- 3 - мешалки

следнего находился в середине жидкости. Затем пробирку вместе с воздушной муфтой помещают в охлаждающую баню, в которую предварительно наливают холодную воду с несколькими кусочками льда (температура смеси поддерживается на уровне 2...3°C).

Постоянно помешивая бензол, наблюдают по термометру за понижением температуры. Точку замерзания можно установить в момент образования твёрдой фазы по постоянству температуры. Но многие растворители, в том числе и бензол, переохлаждаются до начала образования твёрдой фазы в них. В результате постепенно и равномерно опускающийся столбик ртути на термометре Бекмана внезапно поднимается на несколько десятых долей градуса вверх, а затем эта максимальная температура остается в течение длительного времени постоянной. Наивысшая температура, которую показывает термометр после начала выделения кристаллов, и есть точка замерзания жидкости. Отсчитывают деление термометра с погрешностью до 0,01°C. Вынув пробирку из муфты, подогревают её рукой на 1...2°C выше температуры замерзания. Затем снова вставляют пробирку в муфту и повторяют определение. Расхождение между параллельными определениями температуры замерзания бензола не должно превышать 0,02°C.

Затем приступают к определению температуры замерзания растворов исследуемых фракций в бензоле. Готовят растворы различных концентраций — от 0,2 до 1 %. Для этого в конические колбы с притёртыми пробками берут три навески (с погрешностью до 0,0002 г) обезвоженного нефтепродукта: 0,16...0,25; 0,25...0,35 и 0,35...0,50 г. В каждую колбочку наливают 20...25 мл криоскопического бензола и снова их взвешивают, устанавливая таким образом массу взятого бензола. Навески хорошо перемешивают с бензолом до получения однородного раствора. Для каждого раствора определяют температуру замерзания точно так же, как и температуру замерзания чистого растворителя.

Относительная молекулярная масса рассчитывается по формуле:

$$M = 5,12 \cdot 1000 a / (B \Delta t)$$

где a — навеска исследуемой фракции, г; B — масса бензола, г; 5,12 — криоскопическая постоянная бензола; Δt — разность между температурами замерзания чистого бензола и раствора нефтепродукта в бензоле.

Результатом определения является среднее из двух полученных значений молекулярной массы. Для светлых нефтепродуктов между двумя параллельными определениями допускается расхождение $\pm 1,5$, для масел и других высокомолекулярных продуктов - до ± 3 %.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

Определение кислотности нефтепродуктов

Кислотность нефти обусловлена содержанием в ней алифатических и циклических карбоновых кислот, фенолов и других кислородных соединений кислотного характера. Все кислые вещества, выделяемые из нефти реакциями щелочей, объединяют термином «нефтяные кислоты».

Соединение кислорода в элементном составе нефти находится в прямой зависимости от соединения нефтяных кислот.

Вероятное происхождение нефтяных кислот – биохимическое окисление нефтей. Представление об искусственном происхождении нефтяных кислот оказалось не состоятельным. Однако, кислородосодержащие соединения могут образоваться в некоторых процессах добычи и переработки нефти (например, в результате окисления кислородом воздуха нефти при её добыче методом внутрипластового горения и остатков нефти при производстве битумов). Содержание нефтяных кислот в нефтях колеблется от следов до 1% (по массе) и более. В больших количествах нефтяные кислоты содержатся в нефтях нафтенового типа, в наименьших – в высокопарафинового типа.

Нафтеновые кислоты представляют собой монокарбоновые кислоты ряда циклопентана и циклогексана. Группа COOH почти во всех нафтеновых кислотах отделена от циклической части молекулы одной или несколькими метиленовыми группами.

В нефти обнаружено более 20 алифатических карбоновых кислот: муравьиная, уксусная, пропановая, масляная, капроновая, энантовая, пальмитиновая, стеариновая и другие кислоты. Найдены фенолы, алкилфенолы (крезолы, ксиленолы), нафтолы.

Нефтяные кислоты обладают значительной поверхностной активностью, влияют на такие процесс нефтедобычи и нефтепереработки, как нефтевытеснение, эмульгирование, отложение парафинов и солей, коррозия. Большой коррозионной активностью обладают низкомолекулярные алифатические кислоты.

Кислотность выражается количеством миллиграммов КОН, необходимого для нейтрализации 100 мл продукта. Метод заключается в потенциометрическом титровании продукта, растворённого в неводном растворителе раствором КОН. Титрование ведут до скачка потенциала или при отсутствии последнего до значений ЭДС, установленных по буферным растворам.

Потенциометрическое титрование осуществляют в стеклянном стакане, в который помещен электрод, магнитная мешалка и конец бюретки для титрования.

Потенциал между стеклянным электродом и средой устанавливается не сразу, поэтому при титровании при добавлении каждой порции раствора КОН необходимо выждать некоторое время, пока рН не достигнет максимального значения (≈ 5 минут), после чего добавляют следующую порцию раствора КОН. На основе полученных экспериментальных данных вычерчивают кривую зависимости ЭДС от объёма добавленной щёлочи – кривую титрования и находят точку эквивалентности по изгибу этой кривой.

Приборы, реактивы, материалы

рН-метр; стеклянный электрод; хлорсеребряный электрод; мерный цилиндр объемом 50 мл; магнитная мешалка; стакан для титрования объемом 200 мл; стакан для щёлочи объемом 50 мл; бюретка для титрования объемом 25 мл; гидроксид калия, 0,05 М спиртовой раствор; разбавитель – смесь хлороформа и этилового или пропилового спирта; проба бензина.

Проведение анализа

1. В стакан для титрования отбирают мерным цилиндром пробу бензина 30 мл.
2. Стакан с пробой устанавливают на магнитной мешалке.
3. Подключают электроды к рН-метру: стеклянный электрод – к гнезду «ИЗМ.», хлорсеребряный – к гнезду «ВСПОМ.»
4. Электроды погружают в стакан с пробой.
5. Доливают растворитель так, чтобы электроды были погружены в раствор как минимум на 1,5-2 см.
6. Включают рН-метр в режим измерения ЭДС и записывают показания прибора в таблицу.
7. Титруют раствором КОН с шагом 0,5 мл до резкого изменения потенциала, после которого измерить значения еще 5 точек, прибавляя каждый раз по 0,5 мл щелочи. После добавления каждой порции КОН фиксируют значение ЭДС.
8. Результаты эксперимента заносят в таблицу 1.

Таблица 1

V_T , мл	E , мВ	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$
0	E_0	
0,5	E_1	$\frac{\Delta E}{\Delta V}^1$
1	E_2	$\frac{\Delta E}{\Delta V}^2$
...	...	

По данным таблицы строят кривую потенциометрического титрования в координатах $E - V_{NaOH}$.

Рассчитывают значения $\Delta E / \Delta V$, где ΔV – шаг титрования (0,5 мл);

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n, \text{ например, } \Delta E_1 = E_1 - E_0, \Delta E_2 = E_2 - E_1 \text{ и т. д.}$$

Строят дифференциальную кривую титрования в координатах $(\Delta E / \Delta V) - (V_{NaOH})$.

По положению острого максимума дифференциальной кривой титрования находят точку эквивалентности.

Рассчитывают кислотность по формуле:

$$C_K = (C_T \cdot V_T) / V_a,$$

где V_T – объём КОН в точке эквивалентности; C_T – концентрация КОН (0,05 экв/л); V_a – объём пробы, взятой для анализа (30 мл).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

Определение содержания солей в нефти индикаторным титрованием

Основным источником солей в нефти является пластовая вода. При обезвоживании нефти идет и её обессоливание.

Общее содержание солей в пластовой воде изменяется для разных месторождений в широких пределах. В наибольшем количестве содержатся ионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- ; CO_3^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ . Ионы остальных солей встречаются в малых количествах.

Нефти делятся по содержанию соли:

- 1) до 300 мг/л;
- 2) до 1800 мг/л;
- 3) 3000 мг/л.

Для определения солей в нефти и нефтепродуктах применяются физические и химические методы.

Сущность химических методов заключается в извлечении хлоридов из нефти водой с последующим индикаторным или потенциометрическим титрованием водной вытяжки нитратом ртути.

Физические методы основаны на измерении электропроводности.

Приборы, реактивы, материалы

Экстрактор с делительной воронкой; мерный цилиндр объёмом 50 мл; мерный цилиндр для воды объёмом 100 мл; колба для титрования объёмом 200 мл; стакан для нитрата ртути объёмом 50 мл; бюретка для титрования объёмом 25 мл; пипетка объёмом 5 мл; пипетка объёмом 1 мл; воронка; фильтр; нитрат ртути (II), 0,05 М раствор; азотная кислота, 0,2 М раствор; индикатор (смесь дифенилкарбозиды и бромфенолового синего) вода для приготовления водной вытяжки; толуол; проба нефти.

Проведение анализа

I. Приготовление водяной вытяжки

В делительную воронку наливают:

- пробу нефти 25 мл (мерным цилиндром, который затем ополаскивают 1,0 мл толуола, толуол выливают в делительную воронку).
- 100 мл воды для приготовления водной вытяжки.

Настроить блок управления мешалки:

- нажать кнопку «сеть»;
- нажать кнопку «установка» для входа в режим настройки блока управления;
- кнопками «выбор» и ▲▼ установить число оборотов (800-1200) и продолжительность перемешивания (10 минут);
- нажать кнопку «установка» для выхода из режима настройки.

Погрузить мешалку в делительную воронку, нажать кнопку «пуск».

Экстрагировать в течение 10 мин. Остановить мешалку (кнопкой «стоп» или она остановится автоматически).

Дать фазам расслоиться в течение 5-10 мин.

Водную фазу (внизу) через бумажный фильтр слить в коническую колбу. Органическую фазу вылить в ёмкость для органических отходов!!!.

Провести анализ содержания солей хлоридов.

Вычислить концентрацию хлорида в пробе нефти.

II. Анализ содержания солей хлоридов меркурометрическим титрованием

1. В две конические колбы отобрать по пробе водной вытяжки объёмом 5 мл.

2. К каждой пробе прилить дистиллированной воды до уровня раствора в колбе 1-2 см.

3. Добавить индикатор 1-2 капли – раствор приобретет синий цвет.

4. Добавить азотную кислоту до изменения цвета индикатора на жёлтый.

5. Титровать нитратом ртути до изменения цвета индикатора на фиолетовый.

6. Записать объём нитрата ртути.

7. Повторить пп. 3-6 с другой колбой.

Содержание хлоридов в пробе нефти вычисляется по формуле:

$$[Cl] = (C_T \cdot V_{T, cp} \cdot V_{H_2O} \cdot M_{Cl}) / (V_a \cdot V_{нефти}),$$

где $V_{нефти}$ - объём нефти для приготовления водной вытяжки, мл;

V_{H_2O} - объём воды для приготовления водной вытяжки, мл;

V_a - объём пробы водной вытяжки, взятый на проведение анализа, мл;

C_T - концентрация раствора нитрата ртути (титранта), экв/л;

$V_{T, cp}$ - средний объём нитрата ртути, израсходованный на титрование проб, мл;

M_{Cl} - молярная масса хлора.

Библиографический список

1. *Березин Б.Д.* Курс современной органической химии / Д.Б. Березин, Б.Д. Суворов. М.: Высшая школа, 2015, 325 с.
2. *Мановян А.К.* Технология первичной переработки нефти и газа / А.К. Мановян. М.: Химия, 2017, 412 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Правила работы в лаборатории.....	3
Лабораторная работа № 1 Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов.....	4
Лабораторная работа № 2 Очистка нефтепродуктов от ароматических углеводородов адсорбцией.....	12
Лабораторная работа № 3 Определение плотности, кинематической вязкости, показателя преломления нефтепродуктов.....	15
Лабораторная работа № 4 Определение содержания воды в нефтях и нефтепродуктах.....	26
Лабораторная работа № 5 Определение молекулярной массы нефтепродуктов.....	31
Лабораторная работа №6 Определение кислотности нефтепродуктов.....	34
Лабораторная работа № 7 Определение содержания солей в нефти индикаторным титрованием.....	37
Библиографический список.....	40