

# **ТЕХНИЧЕСКИЙ И ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ ТОПЛИВ**

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

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2021**

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

Кафедра химических технологий и переработки энергоносителей

# ТЕХНИЧЕСКИЙ И ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ ТОПЛИВ

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

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2021

УДК 66:338.45 (073)

**ТЕХНИЧЕСКИЙ И ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ ТОПЛИВ:** Методические указания к лабораторным занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *В.В. Васильев, Е.В. Саламатова*. СПб, 2021. 42 с.

Изложены основные экспериментальные методы анализа по дисциплины «Технический и групповой анализ топлив» Приведены данные по химическому составу нефти. Даны краткие сведения, лабораторного контроля качества продукции на производстве, основные расчетные формулы, гравиметрического, титриметрического анализ, основы УФ, ИК и ЯМР спектроскопии, хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Предназначены для студентов направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

Научный редактор проф. *Н.К. Кондрашева*

Рецензенты канд. техн. наук *Ю.А. Урчева* (ООО «Газпромнефть – Битумные материалы»)

## **Введение**

Лабораторный практикум по дисциплине «Технический и групповой анализ топлив» является важнейшей частью учебной программы, ставящей своей целью углубление и закрепление знаний студентов, обучающихся по специальности 18.03.01 «Химическая технология». Для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, а также для отраслей промышленности, включающих производства, основанные на химико-технологических процессах необходимы специалисты, знающие общие закономерности химической технологии и контроль качества химической и топливной продукции. Поэтому лабораторный практикум по основам химии нефти имеет большое значение в подготовке специалистов как по инженерно-технологическим специальностям, так и по организации, планированию и управлению на предприятиях нефтяной и газовой промышленности.

Настоящий лабораторный практикум включает работы, связанные с такими общими вопросами химии нефти, как характеристика нефтяных фракций, сырья и готовой продукции.

Методические указания к практикуму содержат некоторые теоретические предпосылки к каждому разделу.

В соответствии с указаниями студент должен самостоятельно выполнить работу, осмыслить полученные экспериментальные данные, выполнить необходимые расчеты, сделать выводы и написать отчет по каждой лабораторной работе.

### ***Требования к оформлению отчета по лабораторным работам***

Во введении отражается цель работы, ее значимость для практического использования. В описании установки аккуратно вычерчивается схема, под схемой даются названия элементов установки, согласно обозначениям дается описание. Указываются использованные методы анализа, описание опытов, характеристика используемых реагентов, приводятся уравнения химических реакций.

В экспериментальной части отчета дается фактический экспериментальный материал с необходимыми пояснениями, приводятся таблицы, графики.

В конце отчета дается анализ выполнения работы, теоретическое объяснение полученных данных, в сжатом виде формулируются результаты работы.

## 1. Характеристика химического состава нефти

К настоящему времени опубликовано большое количество работ, характеризующих составы нефтей различных месторождений, в том числе и западносибирского региона. Эти работы, в основном, посвящены геохимическим исследованиям, которые положены в основу химической классификации нефтей. Разработано несколько вариантов химической классификации. Так в качестве основания классификации нефтей использовали: Горное Бюро США - плотность, ГрозНИИ - преимущественное содержание одного или нескольких классов органических соединений, С. С. Наметкин и А. Ф. Добрянский - концентрацию алканов, К. А. Конторович - содержание алканов и цикланов, а Ал. А. Петров - данные хроматографического анализа фракций нефти 200-430°C (концентрации нормальных, разветвленных алканов, циклоалканов и аренов). Классификация, предложенная Ал. А. Петровым более полно отражает химический состав нефтей. Используемые химические классификации вполне приемлемы для оценки качества нефтей, как сырья для промышленной переработки.

Важно отметить, что на основе классификации принятой в геохимии, все углеводороды нефти условно разделят на две основные группы: 1- углеводороды преобразованные, утратившие черты, свойственные исходным биоорганическим молекулам; 2 - реликтовые углеводороды (хемофоссилии). К реликтовым углеводородам относят нормальные и изопреноидные алканы, стераны, тритерпаны и др.

Важнейшим свойством реликтовых углеводородов является их *гомологичность*. Характерными химическими рядами реликтовых углеводородов являются: 2-метилалканы, 3-метилалканы, 4-метилалканы и др.; 1-метил-2-аликилциклогексаны, 1-метил-3-аликилциклогексаны и др. Реликтовые углеводороды часто имеют высокую концентрацию в нефтях.

Следует отметить, что изменения состава реликтовых углеводородов может служить надежным критерием для мониторинга качества поступающей на НПЗ товарной нефти.

Химическую типизацию нефтей по методу Ал. А. Петрова осуществляют на основании группового состава. В табл.1. приведены критерии отнесения нефтей к соответствующим типам. Содержание алканов меняется от 6 до 60%, поэтому они определяют разнообразие нефтей.

Таблица 1

**Углеводородный состав нефтей различных химических типов фракции 200-430°C (%)**

Углеводороды	Тип нефти			
	A <sup>1</sup>	A <sup>2</sup>	B <sup>2</sup>	B <sup>1</sup>
Алканы	15-60(25-50)	10-30(15-25)	5-30(10-25)	4-10(6-10)
Норм алканы	5-25 (8-12)	0.5-5 (1-3)	0.5	-
Изоалканы	0.05-6.0 (0.5-3)	1-6(1.5-3)	0.5-6 (0.2-3)	-
Циклоалканы	15-45 (20-40)	20-60 (35-55)	20-70 (35-55)	20-70 (50-65)
Ароматические	10-70 (20-40)	15-70(20-40)	20-80 (20-45)	25-80 (25-50)

Примечание: в скобках приведены наиболее часто встречающиеся данные.

*Нефти типа А<sup>1</sup>* (глубина залегания обычно более 1500 м) относят к нефтям парафинового и нафтено-парафинового основания. Для них характерно высокое содержание бензиновых фракций и низкая смолистость. В насыщенных соединениях содержится до 40-70% алканов.

$$\text{Коэффициент } K_i = (iC_{19} + iC_{20}) / (nC_{17} + nC_{18}) < 1$$

Суммарное содержание разветвленных алканов в таких нефтях всегда выше концентрации нормальных алканов. Соотношение изо- и нормальных алканов составляет 1-6.

В западносибирском нефтегазоносном бассейне такие месторождения как Котум-Тепе, Дагаджинское, Русское, Новопортовское, Тайтымское, Ма-лоичское, Самотлорское, Нижн. Табачанское, Наталинское, Верх. Тарское содержат нефти типа А<sup>1</sup>.

В зависимости от распределения парафинов нефти А<sup>1</sup> делятся на три группы. Для нефтей первой группы

$\sum nC_{13}-nC_{15}/\sum nC_{25}-nC_{27}$  составляет 0.5-1.2, для второй от 1.2 до 3 и для третьей от 3 до 8.

*Нефть типа А<sup>2</sup>* (найдена в кайнозойских и мезозойских отложениях на глубине 1500-2000 м). Ее относят к нафтенопарафиновым и парафино-нафтеновым нефтям. У этого типа нефтей ниже содержание алканов. При этом наблюдается существенное преобладание изопреноидных алканов над алканами линейного строения  $K_i > 1$ . Нефти типа А<sup>2</sup> значительно реже встречаются чем А<sup>1</sup>. В западной Сибири некоторые пласты Самотлорского месторождения содержат нефть типа А<sup>2</sup>.

*Нефть типа Б<sup>2</sup>* (глубина залегания 1000-1500 м в кайнозойских отложениях) относят к нефтям парафино-нафтенового нафтенопарафинового основания. В насыщенных углеводородах содержание концентрация цикло-алканов достигает 60-75%. Алкановые углеводороды представлены в основном соединениями с разветвленной структурой. Важно отметить, что на хроматограммах нефтей типа Б<sup>2</sup> пики нормальных и монозамещенных алканов не проявляются.

*Нефти типа Б<sup>1</sup>* (глубина залегания 500-1000 м) распространены в кайнозойских отложениях многих нефтегазоносных бассейнов. Этот тип нефтей встречается в районе Западной Сибири (месторождение Грязевая сопка, Сураханы, Балаханы, Русское). В нефтях типа Б<sup>1</sup> практически полностью отсутствуют нормальные и изопреноидные алканы. Содержание разветвленных алканов не превышает 10%. В нафтенах преобладают бициклические производные.

Установлено, что распределение нефтей различных химических типов имеет строгие температурные границы. Так нефти типов А<sup>2</sup>, Б<sup>2</sup>, Б<sup>1</sup> располагаются в пластах с температурой 40-70°C, а нефть типа А<sup>1</sup> в пластах с температурой выше 90°C. При этом обнаружена общая тенденция независимо от геологического возраста пород с

увеличением глубины залегания нефтей наблюдается переход от нефтей типа Б<sup>1</sup> к типу А<sup>1</sup>.

По химической классификации товарная западносибирская нефть чаще всего относится к типу А<sup>1</sup> и реже к А<sup>2</sup>. Однако, в некоторые периоды в процессе транспортировки на НПЗ к западносибирской нефти подмешивается более тяжелая нефть других месторождений. В результате снижается выход светлых нефтепродуктов, повышается содержание серы и твердых парафинов.

В основу технологической классификации нефтей положены следующие показатели: содержание серы, плотность, выход фракций, содержание парафина, массовая доля сероводорода и легких меркаптанов и др.

Товарную западносибирскую нефть, поступающую в ООО «Киннеф», наиболее часто характеризуют по классам, типам, группам и видам как нефть 2.2.2.1. ГОСТ Р 51858-2002.

Важно отметить, что как химическая, так и технологическая классификация только в первом приближении характеризует природу нефти поступающей на переработку. Каждое нефтеперерабатывающее предприятие индивидуально приспособливается к качеству поступающей нефти и выбирает оптимальные режимы ее переработки.

Принимая во внимание интенсивное развитие аналитической техники и широкое ее внедрение на предприятиях, становится возможным использование детального химического анализа для оптимизации процессов нефтепереработки. Детальный химический анализ (ДХА), являющийся основой геохимии нефти, требует больших временных затрат.

В последнее время предложены методики ГЖХ для детального химического анализа автомобильных бензинов и дизельных топлив, которые предусматривают использование эталонов и литературных данных по индексам удерживания. Кроме того, методики ГЖХ детального химического анализа и ИК – Фурье спектроскопии все больше используются для мониторинга качества нефтяного сырья (бензиновых, керосиновых, дизельных и других нефтяных фракций).

Наряду с основными элементами (С, Н, S, N и О) в нефтях



обнаружены более 60 других элементов в количестве  $10^{-9}$  до  $10^{-1}$  %, многие из которых, безусловно, принимают участие в процессах формирования состава углеводородных скоплений в недрах, особенно в процессах образования и макроструктурной организации молекул и полимолекулярных ассоциатов нефтяных высокомолекулярных соединений (ВМС). Они играют немаловажную, часто негативную, роль в технологических процессах нефтепереработки, в практике применения товарных нефтепродуктов.

По результатам исследований 20 месторождений Западносибирской нефтегазовой провинции установлено нижеследующее.

Наибольшие (до  $n \cdot 10^{-3}$  мас.%) концентрации в изученных нефтях найдены для V, Zn, Al, Na, Fe, Ni. Содержание As в отдельных образцах достигает  $2 \cdot 10^{-4}$  мас.%, концентрация Hg, Se, Cr, Mn обычно не превышает  $n \cdot 10^{-5}$  мас.%; концентрация Co, Sb не выше  $n \cdot 10^{-6}$  мас.%; концентрация Cs, Sc, La – не выше  $n \cdot 10^{-7}$  мас.%; и концентрация Au, Eu – не выше  $n \cdot 10^{-8}$  мас.%.

Содержание многих металлов в сырых нефтях может изменяться в очень широких пределах (на два – три порядка) как от месторождений к месторождению, так и от одного продуктивного горизонта к другому в рамках одного месторождения.

Наибольшее количество натрия содержится в нефти Средне-Обская область Западно-Сургутского месторождения (глубина 2100-2390 м) от 15 до 23 ppm; и Васюганская область Мальджинское месторождение (глубина 2390м) – 23 ppm; и Пайдугинская область, Соболинового месторождения (2134 м) – 70 ppm. Особенно резким колебаниям могут быть подвержены, устанавливаемые экспериментально, концентрации натрия (одного из главных минеральных компонентов сопутствующих нефти пластовых вод) и железа (влияние скважинного оборудование). Максимальное содержание V и Ni в нефти Средне-Обской области (V – от 5 до 68 ppm, а Ni от 0,7 до 14 ppm).

Наименьшее содержание V и Ni в нефти Каймысовской, Васюганской и Пайдугинской областях от 0,03-0,7 и 0,5-7 ppm соответственно.

Известно, что основная часть, присутствующих в нефти металлов, находится в высокомолекулярных компонентах нефти –

смолах и асфальтенах. При адсорбционном разделении нефтей Западной Сибири (Самотлорских, Западно-Сургутских) в составе смол и асфальтенов обнаружено 82-92% от общего количества ванадия в сырой нефти.

Данные об абсолютном содержании в смолах и асфальтенах и распределении металлов между ними достаточно хорошо изучены на примерах ванадия и никеля.

Месторождение Советское, содержание металлов, ppm

	V	Fe	Ni
Смолы	150-250	19-94	90-140
Асфальтены	320-620	16-60	260-590

Наибольшее количество цинка ванадия и никеля содержится в смолистых фракциях нефти Советского и Самотлорского месторождений  $n10^{-3}$  -  $n10^{-2}$  мас. %.

Не смотря на более высокое содержание металлов в асфальтенах, смолы, из-за гораздо большего содержания в нефтях, аккумулируют в своем составе преобладающую долю металлов от их общего количества в нефти

В зависимости от кислотности среды в нефть переходит из водных растворов цинк, кадмий, скандий, лантан, золото, молибден, вольфрам и рений.

Ванадий, никель и кобальт обычно находятся во внутренней сфере комплексов с органическими лигандами, которые экранированы гидрофобной сольватной оболочкой, поэтому они трудно гидрализуются.

*Смолы* высокомолекулярные. гетероатомные компоненты нефти, растворимые в низкокипящих насыщенных углеводородах. Твердые или высоковязкие аморфные малолетучие вещества черного или бурого цвета; средняя молекулярная масса 400-1500; температура размягчения в инертной атмосфере 35-90 °С; плотн. ок. 1 г/см<sup>3</sup>. Содержание смол в нефтях колеблется от 1 до 20% по массе. Элементный состав (%): С (78-88), Н (8-10), S (1-10), О (1-8), N (до 2); в микроскопических количествах присутствуют V, Ni, Fe, Cu, Co, Cr, Na, Ca, Mo, Al и др. металлы, входящие в состав металлокомплексных соединений, например. металлопорфиринов.

Смолы в основном состоят из соединений содержащих конденсированные ароматические, нафтеновые и гетероциклические фрагменты. Наиболее характерные заместители в циклах - алкильные, алкенильные ( $C_7-C_{12}$ ), карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, сульфидные, меркапто- и аминогруппы. Смолы, на воздухе легко окисляются при низких температурах; в инертной атмосфере при 260-300 °С теряют растворимость в алканах и превращаются в так называемые вторичные асфальтены.

*Асфальтены* представляют собой дисперсную фазу в битуме. Они наиболее высокомолекулярные компоненты нефти. Твёрдые хрупкие вещества чёрного или бурого цвета; плотность около 1,1 г/см<sup>3</sup>; средняя молекулярная масса 1000—5000. Растворимы в бензоле, CS<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, не растворим в парафиновых углеводородах, спирте, эфире, ацетоне. Содержание асфальтенов в нефтях колеблется от 1 до 20%. Элементный состав (%): С (80-86), Н (7-9), О (2-10), S (0,5-9), N (до 2); в микроколичествах присутствуют V и Ni (суммарное содержание 0,01-0,2%), Fe, Ca, Mg, Cu и др. металлы, входящие в состав металлокомплексных соединений, например, металлопорфиринов. В состав молекулы асфальтенов входят фрагменты гетероциклических, алициклических, конденсированных углеводородов, состоящие из 5-8 циклов. Крупные фрагменты молекул связаны между собой мостиками, содержащими метиленовые группы и гетероатомы. Наиболее характерные заместители в циклах — алкилы с небольшим количеством углеродных атомов и функциональных группы, например, карбонильная, карбоксильная, меркаптогруппа. Асфальтены склонны к ассоциации с образованием надмолекулярных структур, представляющих собой стопку плоских молекул с расстоянием между ними около 0,40 нм. [101].

*Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды*—являются продуктами окисления и уплотнения основных углеводородов нефтей и нефтяных дистиллятов. Асфальтогеновые кислоты являются продуктами, содержащими наряду с карбоксильной и гидроксильные группы. т. е. они являются продуктами полимеризации оксикислот. Вещества коричнево-серого цвета, густой смолистой консистенции, хорошо растворимые в спирте или хлороформе, но трудно растворимые в бензине. Имеют плотность более 1000кг/м<sup>3</sup>.

*Карбены и карбоиды*—это продукты дальнейшего уплотнения асфальтенов, это продукты коксования углеводородов. Карбены нерастворимы в четыреххлористом углероде, карбоиды – в сероуглероде.

*Гетероатомные соединения* концентрируются в основном в высококипящих фракциях нефти и особенно в смолах и асфальтенах.

Серосодержащие органические соединения являются наиболее распространенным классом гетероатомных соединений нефти. Сероорганические соединений нефти в основном представлены меркаптанами, сульфидами, дисульфидами и тиофенами. Высокомолекулярные серосодержащие соединения нефти являются преимущественно производными тиофенов и, в меньшей степени сульфидными, тиацикланами. Следует отметить, что в тяжелых нефтяных остатках присутствуют гетероатомные соединения, включающие атомы серы, азота, так и кислорода.

В зависимости от природы нефти концентрация азотсодержащих соединений меняется в пределах от 0.01 до 0.5%. Эти соединения в основном сконцентрированы в тяжелых нефтяных остатках, в смолисто-асфальтеновых фракциях. Большая часть атомов азота включена в состав полициклоароматических блоков молекул смол и асфальтенов, а остальное их количество соизвлекается с ними в виде донорно–акцепторных ассоциатов. Азотсодержащие соединения подразделяют на сильно и слабоосновные. Сильноосновные азотсодержащие соединения (доля 62,5%) представлены пиридинами, хинолинами, бензо- и дибензохинолинами. Слабоосновные азотсодержащие соединения представлены циклическими амидами типа пиридонов, их гидрированными аналогами–лактамами, хинолинкарбонowymi кислотами и эфирами хинолинкарбонowych кислот. Важно отметить, что качественный состав азотсодержащих и серосодержащих соединений нефтей западной Сибири практически не зависит от содержания смолисто-асфальтеновых соединений.

Высокомолекулярные кислородсодержащие соединения дистиллятных фракций представлены карбонowymi кислотами, фенолами, сложными эфирами, кетонами, ангидридами и др. Около 60% кислорода, в высококипящих нефтяных остатках, находятся в виде

сложноэфирных групп.

Большая часть полифункциональных соединений входит в состав смолисто-асфальтеновых веществ нефти .

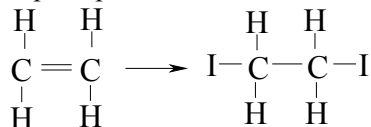
## 2. Определение йодных чисел и содержания непредельных углеводородов в нефтяных фракциях

Переработка нефти - одна из самых больших и важных по значению разделов нефтесимии. Следует учитывать не только многообразие методов переработки нефтяных фракций, но и то обстоятельство, что большинство продуктов переработки служит важным химическим сырьем для дальнейшей переработки. С этой точки зрения нефть должно рассматриваться в настоящее время как основная сырьевая база химической и нефтехимической промышленности.

Переработка нефти включает в себя такие методы, которые характерны для большинства процессов химической технологии (получение, очистка и транспортировка газов; перегонка жидкостей и сжиженных газов; извлечение из газов аммиака, сероводорода, углеводородов; процессы синтеза и другие).

Большое значение в вопросах химической переработки нефти имеет его состав и свойства. Знание химического состава нефтяных фракций и нефтепродуктов позволяет наметить наиболее рациональные пути их переработки, а также судить об их эксплуатационных свойствах.

Йодным числом называется количество йода, выраженное в граммах, присоединившееся к 100 г топлива. Йод при обработке топлива присоединяется к молекулам непредельных углеводородов по месту двойной связи. Например:



Следовательно, по йодному числу можно судить о наличии в топливе малостабильных непредельных углеводородов.

Настоящий метод дает возможность определять йодные числа и содержание непредельных углеводородов во всех авиационных топливах.

Сущность метода заключается в воздействии на испытуемые нефтяные фракции раствором йода в этиловом спирте, оттитровывании свободного йода раствором тиосульфата натрия и определении йодного числа, выраженного в граммах йода, присоединяющегося к 100 г топлива.

Содержание непредельных углеводородов определяют по величине йодного числа и по среднему молекулярному весу испытуемых нефтяных фракций. Непредельные углеводороды относятся к активным химическим соединениям, склонным к реакции окисления и полимеризации. Поэтому содержание их в нефтяных фракциях и особенно в жидких топливах строго ограничено.

### *Лабораторная работа*

Приборы и реактивы:

- колбы конические с притертой пробкой, емкостью 500 мл;
- бюретки на 25 или 50 мл;
- микропипетки на 5 мл;
- спирт этиловый ректификат или спирт этиловый гидролизный высшей очистки;
- спиртовой раствор йода, приготовленный растворением в 20 г йода 1 л этилового спирта;
- натрий серноватокислый (тиосульфат натрия) ч.д.а. 0,1н титрованный раствор;
- калий йодистый ч.д.а. 20%-ный водный раствор;
- крахмал 0,5%-ный водный раствор, свежеприготовленный.

Титр тиосульфата натрия, выраженный в граммах йода, устанавливается следующим образом: берут точную навеску чистого возогнанного йода и титруют ее 0,1н раствором тиосульфата натрия (в присутствии крахмала) до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания. Частное от деления навески йода в граммах на число миллилитров раствора тиосульфата натрия, пошедших на титрование, есть титр, выраженный в граммах йода.

Испытываемый образец отфильтровать через вату для удаления механических примесей и влаги. Отмерить при помощи микропипетки необходимое количество образца в коническую колбу, содержащую 15 мл этилового спирта. Предварительно определить плотность образца при температуре испытания и вычислить навеску,

умножая взятый объем топлива на его плотность.

В колбу с испытуемым образцом прилить из бюретки 25 мл спиртового раствора йода, после чего колбу плотно накрыть притертой пробкой, предварительно смоченной раствором йодистого калия, и осторожно встряхнуть. Затем к содержимому колбы прилить 150 мл дистиллированной воды, закрыть колбу пробкой, взбалтывать в течение 5 минут и оставить в покое на 5 минут, после чего пробку и стенки колбы обмыть небольшим количеством дистиллированной воды. Встряхивая колбу, содержимое оттитровать 0,1н раствором тиосульфата натрия. Когда жидкость в колбе приобретет светло-желтый цвет, прилить 1-2 мл раствора крахмала и, встряхивая колбу с раствором, продолжать титровать до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания.

При анализе топлива Т-1 перед самым началом титрования в колбу с испытуемым топливом необходимо прилить 25 мл 20%-го раствора йодного калия.

Для вычисления йодного числа провести контрольный опыт так же, как описано выше, но без топлива.

По данным опытов определить йодное число испытуемого топлива (ЙЧ) в г йода на 100 г топлива по формуле:

где  $V$  - объем 0,1н раствора тиосульфата натрия (мл), пошедшего на титрование в контрольном опыте;  $V_1$  - объем 0,1н рас-

$$\text{ЙЧ} = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{G},$$

твора тиосульфата натрия (мл), пошедшего на титрование в опыте с испытуемым топливом;  $T$  - титр 0, 1 н раствора тиосульфата натрия, в г йода;  $G$  - навеска испытуемого топлива, г.

Йодное число испытуемого образца необходимо определить в двух параллельных навесках. Из результатов двух определений взять среднее арифметическое. Расхождение между двумя параллельными определениями йодного числа не должно превышать 10% от величины меньшего результата.

В заключение необходимо определить содержание в испытуемом топливе непредельных углеводов в весовых процентах ( $H_B$ ) по формуле:

где  $\bar{M}$  - йодное число испытуемого топлива;  $M$  - средний молекулярный вес непредельных углеводородов образца; для авиационных бензинов  $M$  принимают равным 100, для топлив Т-1, ТС-1 и Т-2 - равным 175; 254 - молекулярный вес йода.

В данном случае расхождения между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,3%.

По полученным данным сделать вывод о пригодности топлива.

### **3. Определение фракционного состава нефтяных фракций и нефтепродуктов**

Нефть и нефтепродукты, будучи сложными смесями, не имеют определенной температуры кипения. При нагревании их сначала начинают отгоняться легкие продукты, затем - все более тяжелые. В техническом анализе нефти и нефтепродуктов их подвергают фракционированию - разделению по температурам кипения, чаще всего используя для этой цели перегонку при атмосферном давлении. Часть топлива, выкипающая в определенном температурном интервале, называется фракцией. Содержание различных фракций (в процентах, по объему или массе) характеризует фракционный состав нефти или нефтепродукта.

В ГОСТ-ах для оценки товарных свойств топлив стандартизированы следующие показатели: н.к. (температура начала кипения) и температуры, отвечающие выкипанию 10, 50 и 97,5-98% данного продукта, иногда температура конца кипения (к.к.). Такую перегонку проводят обычно до температуры 350°C, так как при более высокой температуре начинается деструкция органических веществ.

Компоненты нефти, составляющие какую-либо фракцию, близки по молекулярной массе, плотности, вязкости и т.д., что определяет возможность их совместной переработки и использования.

В лабораторной практике при определении фракционного состава часто отмечается доля объема выкипевшего продукта при определенных (нормируемых) температурах или температура при выкипании каждых 10% продукта.

Определение фракционного состава ведут при соблюдении стандартных условий, в стандартной аппаратуре. Установка состоит из колбы Энглера, помещенной в металлический кожух, электрона-



гревателя, холодильника и приемного цилиндра (рис. 1). В настоящее время разгонку нефтепродуктов производят на установках АРН-2 или АРН-3 (Рис.1а).

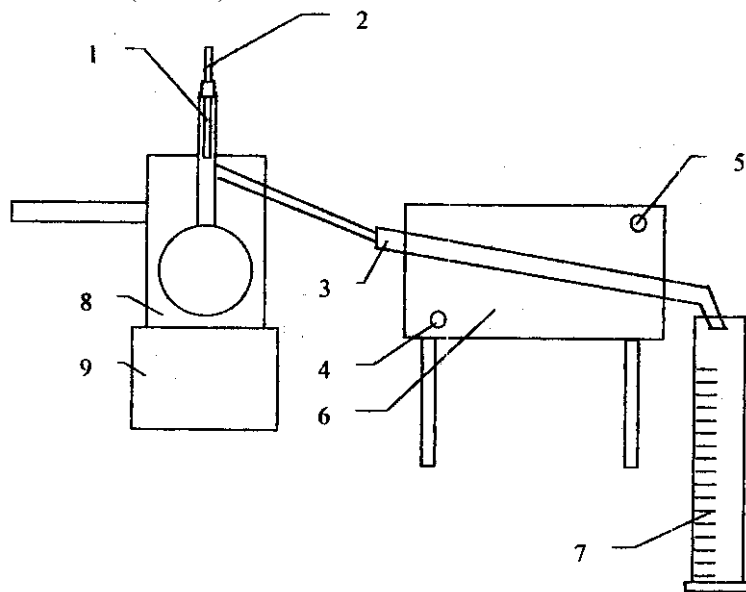


Рис. 1 Установка разгонки нефтепродуктов

- 1 – Колба Энглера; 2 – термометр; 3 – трубка холодильника;  
4, 5 – патрубки для ввода и вывода воды; 6 – ванна холодильника;  
7 – мерный цилиндр; 8 – кожух; 9 - электронагреватель



1



2

Рис. 1а Установка разгонки нефтепродуктов 1 - АРН-2 и  
2 - АРН-3

### *Лабораторная работа*

При перегонке бензина ванну холодильника заполнить водой со льдом или снегом. При перегонке других нефтепродуктов подается вода с такой скоростью, чтобы на выходе из холодильника ее температура не превышала  $30^{\circ}\text{C}$ .

В сухую колбу Энглера с помощью мерного цилиндра на 100 мл залить 100 мл испытуемого продукта при температуре  $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$ , пустить воду в холодильник. В горло колбы вставить термометр со шкалой  $0-350^{\circ}\text{C}$  с ценой деления  $1^{\circ}\text{C}$  с помощью корковой пробки. Ртутный шарик термометра должен находиться на уровне бокового отвода. Боковой отвод колбы с помощью корковой пробки соединяется с холодильником так, чтобы он входил в трубку холодильника

на 25-50 мм.

Мерный цилиндр, которым отмеривается нефтепродукт, подставить, не высушивая, под выходной конец трубки холодильника так, чтобы срез трубки был погружен в цилиндр не менее чем на 25 мм. Сверху цилиндр закрыть ватным тампоном.

После сборки установки начать обогрев с такой скоростью, чтобы до момента падения первой капли бензина в приемник после начала обогрева прошло 5-10 мин., а при перегонке керосиновых, дизельных фракций 10-15 мин. Температуру падения первой капли в приемник считают температурой начала кипения. Далее нагрев регулируют так, чтобы в приемник поступало 4-5 мл в мин. (20-25 капель за 10 сек.).

После установления н.к. цилиндр сдвинуть так, чтобы дистиллят стекал по его стенкам. При перегонке отмечать температуру отгона каждые 10% (об.) продукта. После отгона 98% продукта или достижения температуры 300°C нагрев колбы прекратить, дать стечь дистилляту в течение 5 мин. и отметить объем дистиллята в цилиндре. При этом снять кожух, дать колбе охладиться, разобрать установку и осторожно слить перегнаный остаток в мерный цилиндр на 10 мл. После охлаждения его до  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  измерить объем остатка и дистиллята и по разности их сумм и первоначально взятого объема нефтепродукта определить потери. Все отсчеты вести с точностью до 0,5 мл и  $1^\circ\text{C}$ .

По полученным данным построить график в координатах объем - температура, который называется кривой ОИ (однократного испарения).

При необходимости проводят параллельный опыт, причем расхождение в температурах начала кипения не должно превышать  $4^\circ$ , для конечных и промежуточных точек -  $2^\circ$  (или 1 мл).

Стандартные точки на кривой выбраны не случайно. Начало кипения и в особенности температура выкипания 10% топлива характеризуют его пусковые свойства. Чем больше в топливе легких фракций, тем легче будет запускаться двигатель при низких температурах. Температура выкипания 50% топлива характеризует быстроту нагрева двигателя и способность его к переходу с одного режима работы на другой. Понижение температуры выкипания 50%

топлива способствует большому прогреву двигателя и экономичному расходу топлива. Температура конца кипения характеризует полноту его испарения, а следовательно, равномерность и полноту сгорания.

#### **4. Определение плотности нефтяных фракций и нефтепродуктов**

Плотность является важной характеристикой нефтепродуктов. Она используется в расчетах, связанных с составлением материального баланса и т.п. Кроме того, плотность входит в различные комбинированные константы: удельная рефракция, характеристический фактор, вязкостно-весовая константа и т.д., применяемые для характеристики состава и свойств нефтепродуктов. Плотность нефти и нефтепродуктов является нормируемым показателем некоторых ГОСТов.

Абсолютная плотность - это масса вещества в единице объема. За единицу плотности принимается масса  $1 \text{ м}^3$  воды при  $4^\circ\text{C}$ . В системе СИ плотность выражается в  $\text{кг}/\text{м}^3$ . Относительная плотность вещества - отношение его массы при заданной температуре к массе воды при  $4^\circ\text{C}$ , взятой в том же объеме. Относительная плотность - величина безразмерная.

Нефтепродукты, и вода имеют различные коэффициенты температурного расширения, поэтому измерение их плотности проводят при стандартных условиях. В России плотность нефтепродуктов и нефти определяют при  $20^\circ\text{C}$  и относят к плотности воды при  $4^\circ\text{C}$  (она равна точно  $10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$ ). Относительная плотность обозначается в этом случае  $\rho_4^{20}$ . Однако определение плотности можно проводить при любой температуре, а затем пересчитать ее значение при  $20^\circ\text{C}$  по формуле:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20),$$

где  $\rho_4^t$  - плотность при температуре испытания,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $\gamma$  - коэффициент объемного расширения на  $1^\circ\text{C}$ , значение которого находят в литературе;  $t$  - температура, при которой определялась плотность,  $^\circ\text{C}$ .

Эта формула дает хорошую сходимость в интервале температур от 0 до  $+50^\circ\text{C}$ .

В зарубежных странах плотность определяют при 15°C (60°F), поэтому имеются формулы и таблицы пересчета  $\rho_4^{15}$  на  $\rho_4^{20}$ .

Существует довольно много способов определения плотности.

#### А. Пикнометрический метод определения плотности

Метод основан на сравнении массы нефтепродукта, взятого в определенном объеме, с массой воды, взятой в том же объеме и при той же температуре.

### *Лабораторная работа*

Промытый хромовой смесью, затем водой, спиртом (или ацетоном) и высушенный пикнометр (рис.2) с пробкой взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

При температуре, близкой к 20°C. пикнометр заполнить водой выше метки с помощью пипетки, после чего выдержать в термостате при  $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$  в течение 30 минут. Пикнометр извлечь из термостата, удалить избыток воды из горлышка пипеткой (по верхнему краю мениска).

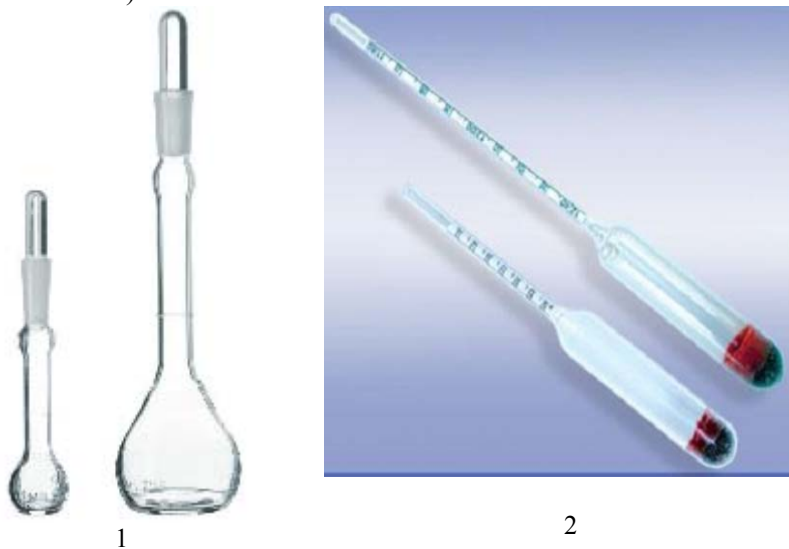


Рис. 2 - Пикнометры -1, ареометры - 2

Горлышко пикнометра протереть изнутри фильтровальной

бумагой, закрыть пробкой, тщательно вытереть снаружи и взвесить, после чего рассчитать водное число пикнометра по формуле:

$$m = m_2 - m_1,$$

где  $m_1$  - масса пустого пикнометра, г;  $m_2$  - масса пикнометра с водой, г.

Пикнометр промыть и высушить как указано выше и вновь повторить все операции, но использовать уже испытуемый продукт. Затем рассчитать так называемую «видимую плотность» по формуле:

$$\rho_{20}^{20} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1},$$

где  $m_3$  - масса пикнометра с нефтепродуктом, г.

Действительная плотность с учетом плотности воды и воздуха при 20°C вычисляется по формуле:

$$\rho_4^{20} = (0,9982 - 0,0012) \rho_{20}^{20} + 0,0012 = 0,9970 \rho_{20}^{20} + 0,0012,$$

где 0,9982 - плотность воды при 20°C, кг/дм<sup>3</sup>; 0,0012 - плотность воздуха при 20°C и 760 мм рт.ст.

## **Б. Определение плотности ареометрическим методом**

Ареометрический метод определения плотности основан на использовании закона Архимеда и осуществляется с помощью ареометров (денсиметров), которые представляют собой стеклянные баллоны с узкой верхней частью. Ареометры (рис.2) бывают с постоянным объемом или постоянной массой. Верхняя часть ареометра градуирована по плотности, и при погружении его в жидкость по уровню погружения на шкале находят плотность испытуемой жидкости. Для нефтепродуктов обычно применяют ареометры с постоянной массой (нефтеденсиметры), которые иногда имеют встроенный термометр.

Существуют наборы денсиметров от 0,65 до 0,95 кг/дм<sup>3</sup> с интервалом 0,05 - 0,06 кг/дм<sup>3</sup>.

## *Лабораторная работа*

Для определения плотности нефтепродукта в чистый сухой цилиндр (диаметр которого примерно в 2 раза больше диаметра поплавка нефтенсимиетра) осторожно залить испытуемый продукт так, чтобы не образовывалась пена. Если пена появилась, ее убрать фильтровальной бумагой. Нефтенсимиетр осторожно погрузить в жидкость и по верхнему уровню мениска определить значение плотности. Одновременно определить температуру жидкости в цилиндре с помощью термометра со шкалой от -20 до +50°С и ценой деления 1°С. Произвести пересчет на 20°С по формуле:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20).$$

### **5. Определение коэффициента преломления нефтяных фракций и нефтепродуктов**

При переходе световых лучей из одной среды в другую меняется их скорость и направление - явление, названное рефракцией. Отношение синусов углов падения и преломления для одной и той же среды есть величина постоянная и называется коэффициентом (показателем) преломления:

$$n = \frac{\sin r}{\sin i},$$

где  $r$  - угол падения;  $i$  - угол преломления луча;  $n$  - коэффициент (показатель) преломления.

Поскольку показатель преломления зависит от длины волны падающего света ( $\gamma$ ) и от температуры среды ( $t$ ), определение его проводят обычно в стандартных условиях, т.е. при определенных  $\lambda$  и  $t$ . Обычно измерение проводят при длине волны желтой линии спектра натрия ( $\lambda = 589,3$  нм) и  $t = 20^\circ\text{C}$ . В этом случае для показателя преломления принято обозначение  $n_D^{20}$ .

Влияние температуры можно учесть с помощью формулы:

$$n_D^{20} = n_D^t - 0,004(20 - t),$$

где  $t$  - температура опыта, °С.

Изменяя угол падения, можно добиться положения, при ко-

тором  $i = 90^\circ$  и  $\sin i = 1$ . В этом случае наблюдается полное внутреннее отражение, и луч будет скользить по поверхности раздела сред. На этом явлении основано действие рефрактометров. Если источник света дает не параллельные лучи, то лучи с меньшим углом падения, чем лучи, испытывающие полное внутреннее отражение, будут отражаться от поверхности раздела сред, а лучи с большим углом падения будут проходить через эти среды.

Таким образом, в поле зрения прибора будут наблюдаться темная и светлая полосы с четкой границей раздела, которая отвечает углу падения луча, претерпевающего полное внутреннее отражение. Для его определения надо совместить эту границу с перекрестием в поле зрения прибора и отсчитать это значение на шкале прибора.

Показатель преломления является очень важной константой как для индивидуальных веществ, так и для нефтепродуктов. Известно, что показатель преломления тем меньше, чем больше в углеводородах относительное содержание водорода. При одинаковом содержании в молекуле атомов углерода и водорода показатель преломления у циклических соединений больше, чем у алифатических. Наибольшим показателем преломления обладают ароматические, наименьшим - парафиновые углеводороды. В гомологических рядах показатель преломления возрастает с ростом длины цепи, хотя есть и некоторые исключения.

Для быстрого и достаточно точного определения показателя преломления чаще всего используется рефрактометр Аббе с дневным или электрическим освещением.

### *Лабораторная работа*

Перед началом работы необходимо проверить соединение термостатирующего кожуха призм рефрактометра (рис. 3) с термостатом и установить заданную температуру. Затем промыть призмы прибора петролейным эфиром или гексаном, гептаном и т.п. После этого проверить правильность показаний прибора по дистиллированной воде ( $n_D^{20} = 1,3330$ ).





Рис.3  
Рефрактометр ИРФ 454

Для этого нанести на поверхность призмы несколько капель воды с помощью тонкой пипетки и осторожно закрыть головку. Осветительное зеркало установить так, чтобы свет от источника поступал в осветительную призму и равномерно освещал поле зрения. Окуляр трубы установить таким образом, чтобы отчетливо видеть перекрестие нитей. Затем медленно перемещать дугу, добиваясь совмещения границы светлой и темной частей с точкой пересечения нитей. Если в окуляре видны окрашенные края, их устранить вращением маховика компенсатора. По шкале прибора определить показатель преломления, при этом четвертый знак после запятой определить на глаз. Результат и температуру определения зафиксировать в отчете. Полученный результат сверить со справочными данными, введя поправку на температуру.

Определение показателя преломления нефтепродукта производится аналогично. При исследовании вязких продуктов их следует наносить деревянной палочкой. Результат определения рассчитывают как среднее арифметическое для двух параллельных опытов.

## **6. Расчет молекулярной массы нефтяных фракций и нефтепродуктов**

Для нефтепродуктов как сложных смесей определяют или рассчитывают среднюю величину молекулярной массы веществ, входящих в их состав. Молекулярная масса нефтепродуктов широко используется для технологических расчетов, она характеризует также химический состав нефтепродукта.

Определение молекулярной массы проводится различными косвенными методами, основанными на связи этого показателя с температурой кипения, оптическими и другими свойствами. Для нефтепродуктов нет универсального метода определения молекулярной массы.

Ниже рассматривается приблизительный расчет молекулярной массы, выведенный из эмпирической связи молекулярной массы с температурой кипения и показателем преломления:

$$\lg M = 1,939436 + 0,0019764 t_{\text{кип}} + \lg(2,1500 \cdot n_D^{20}),$$

где  $t_{\text{кип}}$  - средняя температура кипения фракций.

$t_{\text{кип}}$  и  $n_D^{20}$  следует брать по результатам определений фракционного состава и показателя преломления, проведенными описанными выше способами.

Этот расчет дает довольно точные результаты.

## **7. Определение вязкости нефтяных фракций и нефтепродуктов**

Вязкостью называется внутреннее сопротивление молекул жидкости при ее перемещении. Вязкость является очень важной характеристикой эксплуатационных свойств нефти и ее фракций. Вязкость обусловлена межмолекулярным взаимодействием (электростатическим, механическим, образованием водородных связей и др.), и величина ее зависит от строения и размеров молекул жидкости, геометрической формы, а также состава.

Известно, что при данной температуре ароматические и нафтеновые углеводороды обладают более высокой вязкостью, чем парафиновые. Вязкость возрастает с увеличением числа циклов в молекуле.

Знание величины вязкости необходимо для очень многих технологических расчетов. Особое значение имеет вязкость для оценки

смазочных масел, она является основной физико-химической характеристикой этих продуктов. Если масло имеет низкую вязкость, то оно быстро выжимается из узла трения, стекает со смазываемой поверхности, что ухудшает работу узла. Чрезмерно высокая вязкость затрудняет доступ масла к трущимся деталям.

Вязкость уменьшается с ростом температуры. Для смазочных масел зависимость величины вязкости от температуры имеет очень большое значение. Желательно плавное изменение вязкости с изменением температуры. В противном случае эксплуатационные качества смазочного масла ухудшаются, так как холодное масло трудно проходит через маслопровод, его тяжело доставлять до трущихся поверхностей, а при попадании на нагретые поверхности оно быстро разогревается, вязкость резко уменьшается, и смазка быстро удаляется из узла трения.

Известно несколько способов выражения величины вязкости нефтепродуктов: динамическая (истинная) вязкость, кинематическая вязкость (отношение динамической вязкости к плотности при той же температуре), условная вязкость.

Зависимость вязкости от температуры оценивается индексом вязкости, температурным коэффициентом вязкости.

На практике чаще используют кинематическую вязкость, размерность которой в системе СИ –  $\text{м}^2/\text{с}$ , а единицей является стокс (Ст) или сантистокс (сСт). ( $1 \text{ Ст} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ ).

Динамическая вязкость выражается в пуазах ( $\text{г}/\text{см}\cdot\text{с}$ ).

В основе определения вязкости лежит формула Пуазейля для динамической вязкости  $\mu$ , выведенная при изучении истечения жидкости из капилляров:

$$\mu = \frac{\pi \cdot P \cdot r^4}{8LV} \cdot \tau,$$

где  $P$  - давление, при котором происходит истечение жидкости из капилляра;  $r$  - радиус капилляра;  $V$  - объем жидкости, протекающей через капилляр;  $L$  - длина капилляра;  $\tau$  - время истечения жидкости.

Давление жидкости  $P$  определяется формулой:

$$P = g \cdot h \cdot \rho,$$

где  $g$  - ускорение свободного падения;  $h$  - высота столба жидкости;  $\rho$  - плотность жидкости.

Величина кинематической вязкости, выраженная через формулу Пуазейля, будет:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\pi \cdot g \cdot h \cdot r^4}{8L \cdot V} \cdot \tau.$$

При определении кинематической вязкости с помощью капиллярных вискозиметров величины  $h$ ,  $r$ ,  $L$  и  $V$  имеют постоянное значение, следовательно:

$$\frac{\pi \cdot r^4}{8L \cdot V} \cdot g \cdot h = \text{const} = c$$

Величина  $c$  называется постоянной вискозиметра, она не зависит от температуры и характеризует его геометрические размеры. Она обычно указывается в паспорте вискозиметра. Отсюда:

$$\nu = c \cdot \tau$$

$$\text{и } c = \frac{\nu}{\tau} \text{ (Cст/с)}$$

Для измерения кинематической вязкости прозрачных жидкостей используются капиллярные вискозиметры Пинкевича с тремя расширениями, пригодные для измерения вязкости при любых температурах. Диаметр вискозиметра следует подбирать так, чтобы время истечения было не менее 200 с.

### ***Лабораторная работа***

Вискозиметр (рис. 4) с нефтепродуктом погрузить в термостат и закрепить в строго вертикальном положении так, чтобы верхнее утолщение на узком колене было погружено наполовину. В термостате установить заданную температуру и выдержать вискозиметр при этой температуре 15 минут. После этого с помощью резиновой груши засосать жидкость примерно на одну треть высоты верхнего расширения на узком колене вискозиметра и снять грушу. Под действием собственного веса жидкость перетекает из узкого в широкое колено. В тот момент, когда уровень жидкости достигнет верхней

метки,

#### Вискозиметры капиллярные стеклянные ГОСТ 10028-81Е

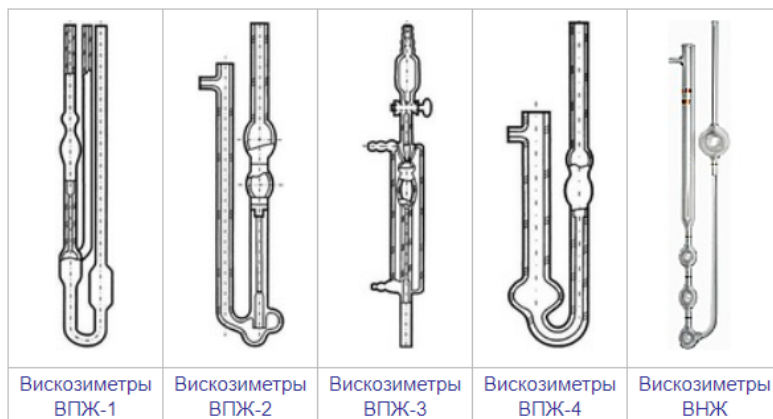


Рис. 4

включить секундомер и остановить его в момент достижения жидкостью нижней метки. Время записать. Определение повторить 5 раз при  $\tau = 200-300$  с, 4 раза при  $\tau = 300-600$  с и 3 раза при  $\tau \geq 600$  с.

Для расчета кинематической вязкости взять среднеарифметическое время отсчетов. Отклонение не должно превышать 1,5 - 2,5%. Расчет вести по формуле:

$$v = c \cdot \tau,$$

где  $c$  - постоянная вискозиметра,  $\text{сСт/с}$  (взять по паспорту прибора);  $\tau$  - время истечения, с.

Вязкость определить при трех температурах: 20, 35 и 50°C, по полученным данным построить вязкостно-температурную кривую (в координатах температура-вязкость).

### 8. Определение кислотности нефтяных фракций и нефтепродуктов

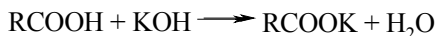
Содержание кислых компонентов характеризует способность нефтепродуктов вызывать коррозию металлов при транспортировке, хранении, переработке.

Кислотность нефтепродуктов зависит от содержания в них

карбоновых и нафтеновых кислот, фенолов и других классов соединений. В связи со сложностью состава кислых компонентов кислотность нефти и нефтепродуктов выражают в весовом количестве щелочи, идущем на нейтрализацию кислых продуктов, отнесенном к единице массы анализируемого продукта.

Кислотное число выражают в мг КОН, пошедшего на нейтрализацию кислых продуктов в 1 г испытуемого продукта.

В общем виде реакцию нейтрализации можно представить уравнением:



Реакцию осуществляют в спиртовой среде, щелочь применяют в виде спиртового раствора. Этот прием позволяет извлечь кислые компоненты из нефтепродукта в спиртовой слой, четко зафиксировать конец титрования, резко снизить гидролиз образующихся солей.

Кислотное число топлив и масел жестко нормируется ГОСТами.

### *Лабораторная работа*

При определении кислотного числа смазочных масел в коническую колбу взять навеску (8-10 г с точностью до 0,01 г) испытуемого масла и добавить 50 мл 85%-ного горячего нейтрализованного этилового спирта; При испытании светлых нефтепродуктов в колбу со спиртом прилить 50 мл анализируемого образца.

Колбу закрыть пробкой со вставленным в нее обратным холодильником. При работе со светлыми нефтепродуктами содержимое колбы кипятить на водяной бане 5 минут при непрерывном перемешивании, а при работе со смазочными материалами смесь при непрерывном перемешивании кипятить до полного растворения масла и затем еще 5 минут.

После кипячения в смесь добавить несколько капель индикатора (фенолфталеина или нитразинового желтого) и титровать в горячем состоянии 0,05 н спиртовым раствором КОН при интенсивном взбалтывании до изменения окраски: при использовании фенолфталеина - до появления розовой окраски, при использовании

нитразинового желтого - до перехода от желтого к зеленому окрашиванию.

Кислотное число рассчитать по формуле:

$$K = \frac{V \cdot T}{G},$$

где K - кислотное число, мг КОН/ г пробы; V - объем раствора КОН, пошедшего на титрование, мл; T - титр раствора КОН, мг/мл; G - навеска испытуемого продукта, г.

## **9. Определение содержания парафиновых углеводородов нормального строения в нефтяных фракциях**

Состав и строение соединений, входящих в состав нефтепродуктов, в очень сильной степени влияют на их товарные свойства. Например, для бензиновых фракций очень важным показателем при использовании их в качестве карбюраторных топлив является детонационная стойкость. Высокой детонационной стойкостью обладают ароматические и разветвленные метановые углеводороды, низкой - нормальные парафины. Вязкостные свойства, температура застывания, окисляемость масляных фракций существенно зависят от их состава, в частности, от количества и вида ароматических углеводородов.

В практике нефтепереработки существуют методы определения состава нефтепродуктов по содержанию тех или иных классов углеводородов, как чисто химические, физико-химические (абсорбционные и экстрактивные), физические (спектральные), так и комбинированные, основанные на совместном использовании двух каких-либо методов.

Одним из способов разделения углеводородов по их структуре является карбамидный способ выделения парафиновых углеводородов нормального строения. В промышленной практике этот способ используется при выработке дизельных топлив с пониженной температурой застывания ("зимнее" топливо), маловязких смазочных масел, при получении парафинового сырья для производства спиртов и СЖК, ПАВ, белково-витаминных концентратов и т.д. Этот способ основан на том, что парафиновые углеводороды нормального строения с числом атомов углерода в цепи более 6 обра-

зуют с мочевиной кристаллические комплексы, которые легко могут быть отделены от основного нефтепродукта.

### *Лабораторная работа*

Навеску керосина (50-60 г) поместить в толстостенную колбу, добавить 35 г мочевины, затем при перемешивании, небольшими порциями, постепенно прилить 7 г этилового спирта. Колбу закрыть пробкой и встряхивать в течение 30 минут вручную или на механической установке. Образующийся комплекс отфильтровать на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса. Осадок (кристаллический комплекс) промыть небольшим количеством н-гексана, отжать на фильтре, дополнительно отжать между листами фильтровальной, бумаги и оставить под тягой до исчезновения запаха гексана. Осадок перенести в стакан и добавить горячую дистиллированную воду. Комплекс при этом разлагается, мочевина растворится в воде, а углеводородный слой всплывает. Содержимое стакана перенести в делительную воронку, отделить углеводородный слой (он сверху), промыть его горячей дистиллированной водой, высушить над безводным хлористым кальцием, отфильтровать через складчатый фильтр и взвесить. Рассчитать выход парафинов нормального строения в расчете на взятый керосин (в % масс.).

## **10. Определение ароматических углеводородов в нефтяных фракциях и дизельном топливе**

Фракционный, групповой и химический состав сырья и присутствующие в нем примеси существенно влияют на выбор технологической схемы и выбора катализаторов гидроочистки дизельных фракций. Распределение органических соединений серы и азота по фракциям существенно зависит от температуры их выкипания и природы нефти. Если в прямогонных керосиновых фракциях содержится до 0,2-0,5% серы, то в дизельных фракциях до 1,5% серы. Причем, чем выше температура кипения фракций, тем больше в них производных бензо- и дибензотиофенов, которые значительно труднее гидрируются. Кроме того, вредной примесью в сырье дизельно-



го топлива являются полиароматические соединения (производные антрацена, фенантрена и т.д.), которые имеют наихудшую воспламеняемость и способствуют коксообразованию в двигателе. Алкены, циклоалкены, снижают химическую стабильность дизельного топлива при хранении, и их присутствие в товарном топливе не желательно.

*В соответствии с современными требованиями к качеству дизельного топлива в Европе предусматривается понизить норму содержания полиароматических соединений с 11 до 1 % (вес), а цетановое число повысить до 58.*

После глубокой гидроочистки дизельного топлива (до 75 ppm масс. серы) все остаточные сернистые соединения находятся в концевых фракциях, выкипающих при температуре 335-340°C. Важно отметить, что содержание полиароматических соединений и производных дибензотиофенов резко возрастает во фракциях дизельного топлива выкипающих выше 340°C.

В зависимости от четкости ректификации нефтяных фракций на промышленных установках первичной переработки АТ и АВТ, содержание концевых фракций и конец их кипения по ИТК методу меняется в широких пределах. Поэтому для производства малосернистого дизельного топлива необходимо уделять большое внимание подготовке сырья.

Таким образом, на качество дизельных фракций оказывает существенное влияние, как природа нефти, так и методы ее переработки. Одним из путей позволяющих прогнозировать качество фракций и регулировать их технические характеристики является подробное изучение их химического состава при помощи препаративной хроматографии и последующего детального анализа с использованием современной аналитической техники –денситометрии, хромато-масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектроскопии.

## *Лабораторная работа*

*Цель работы* – экспериментальное исследование состава дизельного топлива методом прерпаративной хроматографии. Техническая и экологическая оценка качества дизельного топлива на соответствие европейскому стандарту по содержанию ароматических соединений.

Выделение ароматических углеводородов, содержащихся в дизельном топливе, осуществляется комбинированным хроматографированием порции топлива на силикагеле. Парафино-нафтеновые углеводороды поглощаются силикагелем значительно слабее ароматических. Поэтому применяя в качестве проявляющего растворителя легкокипящий парафин – гексан или гептан, можно вымыть из колонки только парафино-нафтеновую часть дизельного топлива. Ароматические углеводороды остаются при этом на адсорбенте. Их вымывание может быть осуществлено при помощи какого-либо вытеснителя, например, этилового спирта, ацетона. Зная навеску взятого для анализа дизельного топлива и количество десорбированных ароматических углеводородов, можно рассчитать их содержание в дизельном топливе.

Разделение смеси парафиновых и нафтеновых углеводородов на силикагеле невозможно. Оно может быть осуществлено на активированном угле.

### *Выполнение работы.*

С учетом активности ( $a_a$ ) выбранного образца силикагеля и его количества, загруженного в колонну, можно приблизительно рассчитать величину навески дизельного топлива, необходимую для загрузки, если известно содержание в нем ароматических углеводородов. Количество дизельного топлива  $V_{д.т.}$  в миллилитрах будет равно:

$$V_{д.т.} = \frac{a_a k_0 g}{c_{ар}} \quad (1)$$

где  $g$  - навеска силикагеля, г;  $a_a$  - активность силикагеля,  $мл/100 г$ ;  $c_{ар}$  - приблизительное содержание ароматических углеводородов в

дизельном топливе, объемн.%;  $k_0$  - коэффициент использования силикагеля, обычно принимаемый равным единице.

Взвешенное количество силикагеля около 10 г засыпают в колонку. Рассчитанную навеску дизельного топлива около 1 г, (взвешивают с точностью до 0.01г) растворяют в равном объеме гексана и количественно переносят на адсорбент в верхнюю часть колонки, в которую предварительно насытили элюентом – гексаном. После того, как весь влитый в колонку раствор впитается в адсорбент, на его поверхность насыпают дополнительно 1-2 г чистого силикагеля для предотвращения взмучивания слоя, содержащего адсорбированные вещества.

Затем через воронку осторожно приливают гексан в верхнюю часть колонки. Скорость протекания гексана должна быть равной 0,25-0,5 мл/мин. Ее можно установить либо при помощи крана на выходе из колонки, либо путем подбора соответствующего диаметра капилляра, которым заканчивается колонка.

Отбор проб проводят, задаваясь либо требуемым объемом, либо определенным числом капель, или же (при постоянной скорости потока) определенным промежутком времени. Объем каждой пробы не должен превышать 5 мл.

Для каждой пробы определяют показатель преломления. Полученные данные записывают в таблицу и наносят на график в координатах: объем раствора – показатель преломления. Получают выходную хроматографическую кривую проявительного анализа.

В начале опыта показатель преломления будет равен показателю преломления гексана. Затем, по мере вымывания парафино-нафтенной части дизельного топлива, он будет возрастать и, достигнув максимума, начнет падать до значения, соответствующего показателю преломления исходного гексана. При этом не прекращают подачу петролейного эфира, продолжая, однако, отбор проб.

После того, как весь петролейный эфир впитается в адсорбент и верхний слой адсорбента откроется, в колонку вводят ацетон (30-50 мл) и начинают вытеснение адсорбированных ароматических углеводородов.

Когда адсорбент пропитается залитым количеством ацетона,

в колонку подают дистиллированную воду и продолжают вытеснение. Отбор проб и определение показателя преломления в них продолжают, следя одновременно за передвижением темного кольца, образующегося на границе зоны ароматических углеводородов и ацетона.

Как только показатель преломления начинает возрастать, его определение можно прекратить и следить только за передвижением темного кольца.

Для того чтобы ацетон не попал во фракцию ароматических углеводородов, последние собирают в пробирки до появления первой желтой капли из пограничного кольца. Желательно, чтобы эта капля уже не попала в ароматические углеводороды, так как она, как правило, содержит в основном смолистые вещества, а не ароматические углеводороды. Поэтому на первой желтой капле отбор ароматической фракции заканчивают. Стекающие ацетон и воду собирают в общую емкость и не используют.

Все пробы, соответствующие ароматической фракции, т.е. пробы, начиная с той, для которой показатель преломления оказался выше показателя преломления петролейного эфира, до последней пробы, взятой перед появлением желтой капли, объединяют, переносят в предварительно взвешенную колбу. Затем отбирают из колбы 20% пробы ( по весу) в алюминиевый бюкс(предварительно взвешенный на аналитических весах) и нагревают на водяной бане для удаления оставшего гексана в вытяжном шкафу. После выпарки гексана дают бюксу с остатком остыть, затем взвешивают. Зная навеску взятого дизельного топлива и вес ароматической фракции, рассчитывают содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе в вес. %.

Силикагель подвергают регенерации.

Для получения более надежных результатов опыт следует повторить и вычислить среднее значение содержания ароматических углеводородов.

Пробы, содержащие парафино-нафтеновые углеводороды, объединяют и упаривают и взвешивают аналогично выделению ароматических углеводородов.

Содержание ароматических углеводородов находят по

формуле:

$$G_{\text{аром}} = \frac{G_1 \cdot G_3}{G_2 \cdot G_4} \cdot 100\%$$

Где:  $G_1$ - вес раствора ароматических углеводородов (объединенная проба после разделения на колонке), г;

$G_2$ - вес навески раствора взятой для выпаривания гексана, г;

$G_3$ - вес навески ароматических углеводородов после упаривания гексана;

$G_4$ - вес навески дизельного топлива взятого для разделения.

Полученные значения показателей преломления проб записываются в виде таблицы.

Номер пробы п/п	Суммарный объ- ем проб, мл	Показатель преломления
1	2	1,371
2	4	1,371
3	6	1,3725
4	8	1,382
5	10	1,385
6	12	1,385
7	14	1,385
8	16	1,38
9	18	1,375
10	20	1,372
11	22	1,371
12	24	1,371
13	26	1,375
14	28	1,388
15	30	1,388
16	32	1,388

По данным таблицы строится график зависимости показателя преломления от суммарного объема полученных проб (объема прошедшего элюэнта рис. 5).

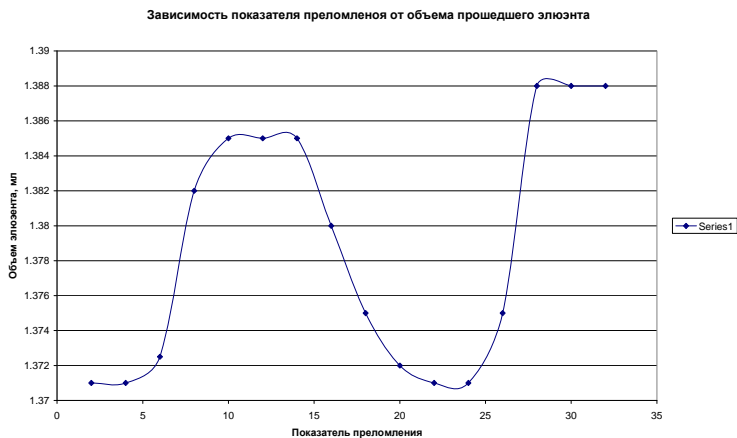


Рис. 5

На основе полученных данных зависимости показателя преломления объединяют пробы с 1 по 11 (насыщенные соединения) и с 12 по 16 (ароматические соединения).

После выпаривания гексана из части пробы ароматических соединений находят их содержание в дизельном топливе по вышеприведенной формуле.

$$G_{\text{аром}} = \frac{G_1 \times G_3}{G_2 \times G_4} \times 100\% = \frac{10.3 \times 0.065}{2.1 \times 1.04} \times 100\% = 30.7\%$$

### 11. Определение бензола в нефтяных фракциях и товарных бензинах

Расширяющийся парк автотранспорта и борьба с загрязнением атмосферы от вредных выхлопных газов в настоящее время оказывает огромное воздействие на характеристики автомобильных бензинов и способы их производства. Современные автомобильные бензины должны сочетать в себе потребительские (эксплуатационные) свойства и отвечать требованиям экологического законодательства.

Для достижения требований мировых стандартов по антидетонаци-

онным свойствам и экологическим характеристикам необходимо прежде всего полностью исключить применение ТЭС (тетраэтилсвинца), повысить октановые характеристики, существенно снизить содержание серы, олефинов и ароматики, в частности бензола, осуществить замену избыточной ароматики на изопарафиновые углеводороды, ввести в состав бензинов кислородсодержащие добавки и необходимые присадки.

Современные требования к экологически чистым автомобильным бензинам представлены в таблице 2.

Таблица 2

**Требования нормативных актов к экологически чистым современным автобензинам**

Основные параметры	США Федеральные калифорнийские	Западная Европа (ЕОС)
Давление насыщенных паров, кПа	Не более 50 CARB – 48	Не более 60
Дорожное октановое число, (ИОЧ+МОЧ)/2	Минимум 92	ИОЧ – минимум 95 МОЧ – минимум 85
Содержание свинца	Отсутствие	Отсутствие
Содержание суммарной ароматики, % об.	Не более 25 CARB – 22	Не более 35 30 к 2003 году
Содержание бензола, % об.	Не более 1	Не более 1
Содержание летучих олефиновых углеводородов, % об.	Не более 1	–
Суммарное содержание олефинов, % об.	Не более 6 CARB – 4	Не более 10
Основные параметры	США Федеральные калифорнийские	Западная Европа (ЕОС)
Содержание кислорода, % масс.	2.0–2.7	Не более 2.7
Содержание серы, ppm	Не более 150 CARB – 30 5–10 к 2005 г.	Не более 200 30 с 2003 г. 10 – с 2005 г.
Доля отгона бензина, % об. При 100°C При 150°C	– –	Не менее 50 Не менее 80
90% бензина перегоняется при температуре, °C	Не выше 180 CARB – 165	85% при температуре не выше 185

Во всех странах Европы в настоящее время используются автобензины с гарантированными октановыми и другими характеристиками, указанными в таблице.

Нефтеперерабатывающая промышленность России пока не готова к выпуску автомобильных бензинов, соответствующих мировым стандартам. В частности, чаще всего достижение высоких антидетонационных свойств (октанового числа) осуществляется за счет избыточного количества ароматических углеводородов, содержание которых строго ограничивается экологическими требованиями. В связи с изложенным большое значение приобретает выбор надежного мало затратного метода количественного определения ароматических углеводородов в нефтепродуктах, и частности, автобензинах. Среди существующих аналитических методов определения ароматики в нефтепродуктах особое место занимает инфракрасная спектроскопия.

### *Основы инфракрасной спектроскопии*

Инфракрасная спектроскопия основана на способности поглощения веществом инфракрасного излучения. Поглощение излучения вызывает переходы между колебательными уровнями основного электронного состояния вещества. Кроме того, изменяются также и вращательные уровни энергии. Таким образом, ИК – спектр молекулы является колебательно-вращательным.

Нелинейная молекула, которая содержит  $N$  атомов, имеет  $3N-6$  основных, фундаментальных, колебаний, а линейная  $3N-5$ . Помимо основных полос, отвечающих нормальным колебаниям, в спектре появляются полосы с частотами кратными частотам основного колебания, а также частотами, являющимися суммой и разностью частот основных колебаний. Эти полосы называют обертонами.

При рассмотрении колебаний атомов в молекуле обычно используют метод классической механики. При этом частота колебаний двухатомной молекулы описывается уравнением

$$\nu = (1/2\pi c) \sqrt{k/\mu},$$

где  $k$  – силовая постоянная связи;  $c$  – скорость света;  $\mu$  – приведен-



ная масса

$$\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2).$$

В случае, когда в атомной группировке силовые постоянные связи или массы сильно отличаются от параметров остальной части молекулы, то колебания наблюдаются в узком интервале частот и проявляются в спектрах всех соединений, которые содержат эту группу. Такие колебания в узком диапазоне частот называются **характеристическими или групповыми**.

К характеристическим частотам относятся колебания групп, которые содержат легкий атом водорода, такие как C–H, O–H, N–H и т.д.; и колебания групп с кратными связями C=C, C≡C, C=N, C=O и т.д.

Для некоторых групп можно выделить такие колебания, при которых изменяются преимущественно длины связей или углы между связями. При этом первое колебание называют **валентным**, а второе **деформационным**. Кроме того, необходимо помнить, что в каждом колебании принимают большее или меньшее участие соседние связи и прилежащие углы, другими словами не существует чисто валентных или чисто деформационных колебаний, за исключением линейных и плоских циклических молекул.

Установлено, что поглощение света химическим веществом, используемое в абсорбционном молекулярно-спектральном анализе, подчиняется следующим законам:

1. Закон Бугера-Ламберта – относительное количество поглощенного одной средой света не зависит от интенсивности падающего излучения;

2. Закон Бера – поглощение света пропорционально числу молекул поглощающего вещества.

При этом объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера выражается формулой:

$$D = \lg(I_0/I) = k l C,$$

где  $D$  – оптическая плотность вещества при заданной длине волны (частоте);  $I_0$  – интенсивность падающего луча;  $I$  – интенсивность света, прошедшего через вещество;  $k$  – коэффициент погашения, ха-

рактизирующий поглощательную способность вещества;  $C$  – концентрация вещества, моль/л или г/л;  $l$  – толщина слоя вещества, см.

Важно отметить, что если закон Бугера-Ламберта всегда выполняется в очень широких пределах светового потока, то закон Бера имеет приблизительный характер и выполняется только при отсутствии заметных межмолекулярных взаимодействий. Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив для монохроматического излучения.

В настоящее время нашли широкое применение ИК-Фурье спектрометры, которые управляются компьютерами. Вся обработка полученных данных производится по специальным программам.

### *Лабораторная работа*

*Цель работы* – экспериментальное исследование состава бензина на наличие экологически вредной примеси – бензола.

Настоящая лабораторная работа построена на основе стандарта ASTM D 4053-98.

Настоящий метод позволяет определять процентное содержание бензола в различных видах бензинов. Этот метод применяется для определения концентрации бензола от 0.1 до 5% об.

Этот метод не применим для бензинов, не содержащих оксигенаты.

Настоящий метод не учитывает погрешность анализа, вызванную присутствием толуола в бензинах.

Аппаратура.

ИК-Фурье спектрометр ФСМ 1201. (Рис. 6)



Рис. 6

Кювета с окнами из бромистого калия прозрачная до  $440 \text{ см}^{-1}$ , с толщиной слоя 25–30 микрон.

Пикнометры 20–50 мл.

Реагенты: бензол спектрально чистый и *n*-гептан

*Описание метода анализа.*

Приготовление растворов.

Образец исследуемого бензина используется для приготовления калибровочных растворов. В пикнометры заливают расчетное количество бензола для приготовления 1, 2, 3 и 4% об. растворов бензола в анализируемом бензине. Все пикнометры заполняют анализируемым бензином до метки и тщательно перемешивают при комнатной температуре.

*Спектральный анализ*

Анализируемый бензин и приготовленные на его основе растворы бензола исследуют на ИК-Фурье спектрометре. Для снятия ИК-спектров используют кювету с толщиной слоя 25–30 микрон. В качестве кюветы сравнения используют одно окно из бромистого калия. Спектры в диапазоне  $400$  до  $800 \text{ см}^{-1}$ . Для каждой стандартной смеси и пробы бензина производят замеры оптической плотно-

сти: в точке максимума при  $673 \text{ см}^{-1}$  (полоса бензола), а при  $500 \text{ см}^{-1}$  – положение базовой линии.

Полученные значения оптической плотности бензола делят на толщину кюветы в мм, а затем откладывают на оси  $Y$ , и строят кривую, откладывая объемные проценты добавленного бензола на оси  $X$ , в соответствии с уравнением:

$$D/l = kC + D_0/l,$$

где  $D_0$  – оптическая плотность анализируемого бензина без добавки бензола;  $D$  – оптическая плотность раствора бензола в анализируемом бензине;  $C$  – концентрация добавленного бензола в анализируемом бензине, % об.;  $k$  – коэффициент погашения бензола;  $l$  – толщина слоя, мм.

Полученную кривую обчисляют методом наименьших квадратов, как уравнение прямой линии, и экстраполируют на ось  $X$  при нулевом значении оптической плотности.

Точка пересечения прямой с осью  $X$  является значением концентрации бензола в исследуемом бензине взятой со знаком плюс.

Результаты замеров и расчетов заносят в таблицу 3.

Таблица 3

### Результаты замеров и расчетов

Концентрация добавленного бензола, % об.	Оптическая плотность полосы при $673 \text{ см}^{-1}$	Оптическая плотность базовой линии при $500 \text{ см}^{-1}$	Оптическая плотность с учетом базовой линии, $D$	$D/l$

В отчет о выполненной работе должны быть включены:

- а) спектры исследованных растворов;
- б) таблица “Результаты замеров и расчетов”;
- в) график “Зависимость удельной оптической плотности от концентрации добавленного бензола”;
- г) результат обработки графика методом наименьших квадратов с коэффициентов корреляции;
- д) результат определения – концентрация бензола в исследуемом бензине.

## 12. Определение углеводородов в воздухе рабочей зоны

### *Анализ газовых смесей*

ИК фурье-спектрометр ФСМ 1201 может эффективно использоваться для многокомпонентного газового анализа, в том числе для контроля загрязнений воздушной среды. Большинство газообразных веществ имеет характерное поглощение в ИК области спектра, что позволяет регистрировать большинство газов, в том числе окислы углерода ( $CO$ ,  $CO_2$ ), азота ( $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ), серы ( $SO_2$ ), метан ( $CH_4$ ), аммиак ( $NH_3$ ), пары органических растворителей (напр. метанол, ацетон) и многие другие вещества. Жидкие вещества также можно исследовать, переводя их в газовую фазу. ИК метод не позволяет детектировать только инертные газы и двухатомные газы, такие как  $O_2$  и  $N_2$ , молекулы которых состоят из одинаковых атомов.

• **Универсальность и селективность.** Уникальный характер индивидуальных ИК спектров веществ позволяет на одном и том же ИК фурье-спектрометре осуществлять идентификацию и количественное определение широкой номенклатуры газообразных веществ.

• **Многокомпонентный анализ.** Эффективная математическая обработка широкой области спектра позволяют одновременно идентифицировать 10–20 компонент сложной смеси, и отдельно определить их содержание при концентрациях, различающихся на 2–3 порядка.

• **Большой динамический диапазон.** Варьируя длину оптического пути измерительной газовой кюветы в пределах 0.01–10 м, можно определять компоненты газовой смеси в диапазоне концентраций

- ◆ анализ газов в химической и нефтехимической промышленности;
- ◆ природный газ и продукция газовой промышленности;
- ◆ контроль токсичных газов в полупроводниковом производстве;
- ◆ контроль следов примесей в газах медицинского назначения;
- ◆ экологический контроль атмосферного воздуха, воздуха рабочей зоны и выбросов промышленных предприятий.

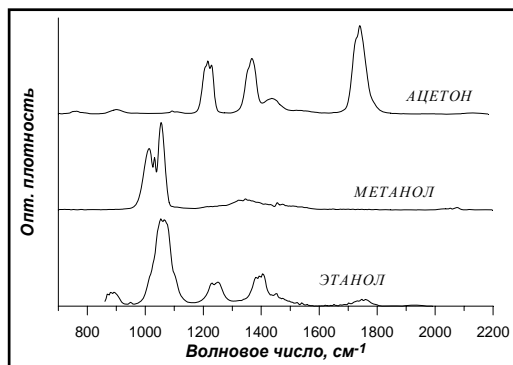


Рис. 3 Примеры спектров ИК поглощения паров органических растворителей. Спектральное разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ .

На рис. 3 приведены спектры паров растворителей.

Примеси можно определять на фоне доминирующих компонент, например, метанол в этаноле при относительном содержании 0.1% и менее (табл.4).

Таблица 4

**Чувствительность ИК-Фурье спектрометра при анализе газов**

Вещество	Предел обнаружения, $\text{мг/м}^3$		Вещество	Предел обнаружения, $\text{мг/м}^3$	
	Длина хода луча в кювете			Длина хода луча в кювете	
	4.8 м	0.1 м		4.8 м	0.1 м
Азота дву-окись	1	500	Сероводород	30	1500
Азота окись	1.5	750	Серы двуокись	1.5	750
Аммиак	0.07	35	Стирол	0.9	450
Ацетон	0.2	100	Толуол	0.4	200
Бензол	1	500	Трихлорэтилен	0.6	300
Дихлорэтан	0.4	200	Углерода окись	0.6	300
Ксилол	0.9	450	Фенол	0.8	400
Метан	0.08	40	Формальдегид	0.3	150
Метанол	0.1	50	Этилбензол	0.5	250

## Лабораторная работа

*Цель работы* – экспериментально исследование воздуха на наличие экологически вредных примесей – углеводородов в воздушной среде рабочей зоны.

Настоящий метод позволяет определять содержание углеводородов нефти в воздушной среде. Этот метод применяется для определения концентрации углеводородов более  $200 \text{ мг/м}^3$  (ПДК углеводородов  $300 \text{ мг/м}^3$ ).

Аппаратура.

ИК-Фурье спектрометр ФСМ 1201.

Кювета с окнами из бромистого калия прозрачная до  $440 \text{ см}^{-1}$ . с ходом луча  $100 \text{ мм}$ .

Хроматографический микрошприц на  $1\text{-}10 \text{ мкл}$

Эластичные пластиковые емкости объемом около  $5 \text{ литров}$  с пробкой.

Аспиратор на  $100 \text{ мл}$ .

Реагенты: *n*-гептан и бензин

### *Описание метода анализа*

Приготовление газовых смесей. В герметичные, эластичные пластиковые емкости (пакеты) с пробкой известного объема не менее  $5 \text{ л}$  впрыскивают  $0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  и  $0.5 \text{ мкл/л}$  гептана ( или бензина), затем пробку закрывают и оставляют при комнатной температуре на  $1\text{-}2 \text{ часа}$ . Когда проба испарится в емкости, газовая смесь считается готовой.

Для калибровки прибора поочередно из каждой емкости (с использованием специальной пробки с отводом) прокачивают газовую смесь через газовую кювету. При этом для облегчения прокачки к выходному штуцеру кюветы присоединяют аспиратор. Кювета считается заполненной при прокачке через нее  $500 \text{ мл}$  газовой смеси. Каждую газовую смесь анализируют при атмосферном давлении на спектрометре.

### *Спектральный анализ*

Для снятия ИК- спектров используют кювету с ходом луча  $100 \text{ мм}$ . В качестве кюветы сравнения используют ту же газовую

кювету, заполненную чистым атмосферным воздухом. Спектры снимают в диапазоне от 2500 до 3100 см<sup>-1</sup>. Для каждой газовой смеси и пробы воздуха из рабочей зоны производят замеры оптической плотности: в точке максимума при 2923 см<sup>-1</sup> (полоса СН<sub>2</sub>), а при 2500 см<sup>-1</sup> – положение базовой линии.

Полученные значения оптической плотности делят на толщину кюветы в мм, а затем откладывают на оси Y, и строят кривую, откладывая мг/м<sup>3</sup> добавленного гептана (бензина) на оси X, в соответствии с уравнением:

$$D/l = kC,$$

где  $D$  – оптическая плотность приготовленных газовых смесей;

$C$  – концентрация добавленного гептана (бензина) в анализируемом газовой смеси, мг/м<sup>3</sup>;

$k$  – коэффициент погашения гептана (бензина);

$l$  – толщина слоя, мм.

Полученную кривую обсчитывают методом наименьших квадратов, как уравнение прямой линии.

Затем, найденное значение оптической плотности воздуха рабочей зоны откладывают на оси Y, и экстраполируют график, а затем на ось X. Полученное значение на оси X является концентрацией углеводородов в воздухе рабочей зоны.

Содержание углеводородов в воздухе рабочей зоны можно находить, также по уравнению калибровочной кривой. Результаты замеров и расчетов заносят в таблицу 5.

Таблица 5

#### Результаты замеров и расчетов

Концентрация добавленного гептана (бензина), мг/м <sup>3</sup> .	Оптическая плотность по- лосы при 2923 см <sup>-1</sup>	Оптическая плотность ба- зовой линии при 2500 см <sup>-1</sup>	Оптическая плотность с учетом базовой линии, $D$	$D/l$

В отчет о выполненной работе должны быть включены:

а) спектры исследованных газовых смесей;

б) таблица “Результаты замеров и расчетов”;



- в) график “Зависимость удельной оптической плотности от концентрации добавленного гептана (бензина)”;
- з) результат обработки графика методом наименьших квадратов с коэффициентов корреляции;
- д) результат определения – концентрация углеводородов в воздухе рабочей зоны.

### **13. Анализ нефтяных фракций методом хромато-масс-спектрометрии**

Линейные алкилбензолы, индивидуальные эталонные соединения и нефтяных фракций анализируют методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 6850/ 5973 (рис. 12) с программным обеспечением для обработки данных и базой данных NIST 02.L.



Рис.12 - Хромато-масс-спектрометр Agilent 6850/ 5973

Характеристика ввода пробы: объем пробы 0.2 мкл, коэффициент деления 1:30 или 1:200 в зависимости от концентрации раствора.

Хроматографическое разделение производят на DB-Petro 100м<sup>3</sup>0.25мм<sup>3</sup>0.5мкм. Газ носитель гелий.

Температура: инжектора 280°C, источника ионов 230°C.

Температурный режим колонки устанавливают в зависимости от пределов кипения анализируемого образца.

Хроматограммы образцов регистрируют по полному ионному току в диапазоне масс от 16 до 800 а.е.м. Соединения присутствующие в пробах анализируют по гомологическим рядам, которые приведены в табл. 6.

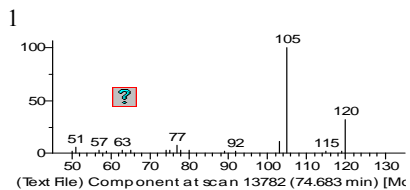
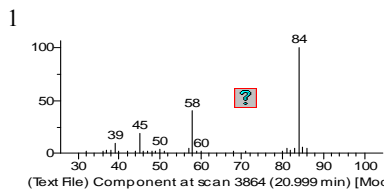
Качественный анализ исследуемых проб производят при помощи программы ChemStation, AMDIS с использованием баз данных масс-спектров NIST2.L и индексов удерживания.

Таблица 6

**Характеристические ионы для обнаруженных типов органических соединений**

Наименование гомологического ряда	Интенсивность пика молекулярного иона M <sup>+</sup>	Наиболее характерные ионы для качественного анализа (m/z)
Алканы	Слабая	43, 57, 71, 85.....
Алифатические альдегиды	Средняя или слабая	44, 56, 58, 72
Алифатические кетоны	Средняя или слабая	58, 72, 86.....
Алифатические спирты	Отсутствует или слабая	31, 45, 59.....
Олефины	Слабая	41, 55, 69, 83.....
Карбоновые кислоты	Отсутствует или слабая	45, 60, 73, 87.....
Сложные эфиры	Отсутствует или слабая	59, 60, 74, 88 ...61, 75, 89
Лактоны	Отсутствует или слабая	43, 57, 71.....
Фураны	Сильная	39, 43, 53, 67, 81.....
Алкилбензолы (фенилалканы)	Очень сильная	39, 50, 51, 52, 65, 77, 91, 92, 105, 119.....
Дифенилы	Сильная	77, 91, 92, 115.....
Дифенилалканы	Сильная	168, 182, 196, 210.....
Ароматические кетоны	Сильная	58, 72, 86, 91.....
Ароматические альдегиды	Сильная	51, 77, 78, 91, 105
Нафталины	Сильная	115, 128, 129, 141, 142.....

На рис. 7 - 10 приведены примеры идентификации индивидуальных соединений методом ХМС. Совпадение экспериментального и эталонного масс-спектров, индексов удерживания.



2  
Иу 650 лит. эксп. 644, конц. 0.13%

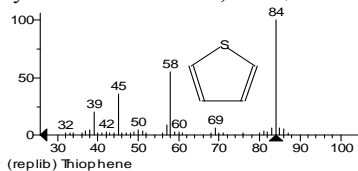


Рис. 7 —

1-Экспериментальный масс-спектр компонента сланцевого бензина, 2-масс-спектр эталона

2  
Иу 912 лит. эксп. 908, конц. 0.04%

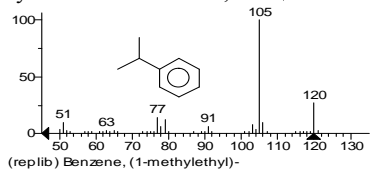
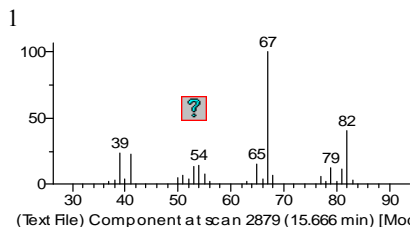
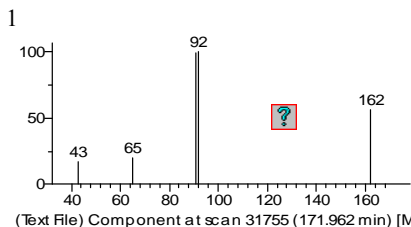


Рис. 8 —

1-Экспериментальный масс-спектр компонента сланцевого бензина, 2-масс-спектр эталона



2  
Иу 1259 лит. эксп. 1268, конц 0.01%

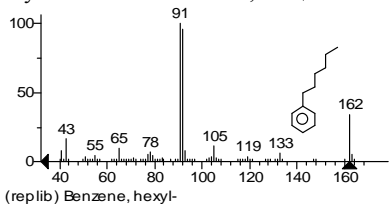


Рис. 9 - 1-Экспериментальный масс-спектр компонента сланцевого бензина, 2-масс-спектр эталона

2  
Иу 590 лит. эксп. 592, конц 0.03%

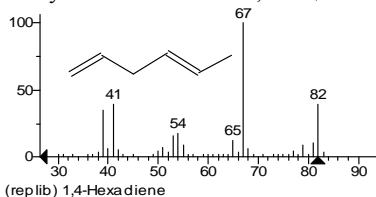
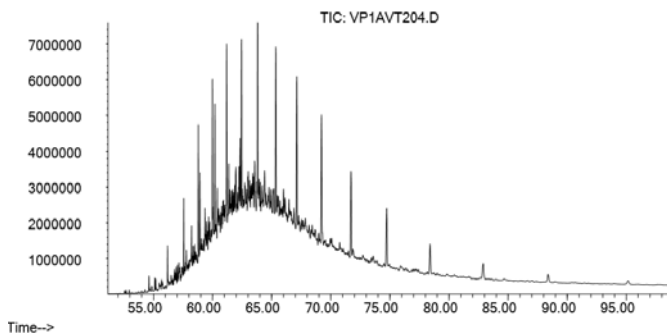
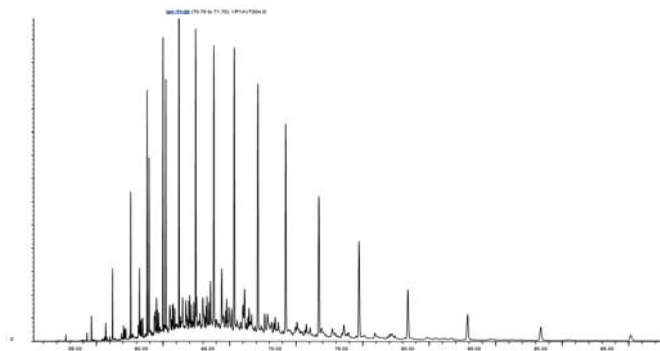


Рис.10 - 1-Экспериментальный масс-спектр компонента сланцевого бензина, 2-масс-спектр эталона

На рис. 11 приведен пример идентификации гомологического ряда линейных парафинов в первом вакуумном погоне нефти.





2

Рис. 11— Хроматограммы первого вакуумного погона нефти : 1- по полному ионному току, 2- по селективному ионному току  $m/z$  57(интенсивные сигналы принадлежат линейным парафинам)

### Лабораторная работа

Фракции нефти анализируют методом хромато-масс-спектрометрии в условиях приведенных выше.

Количественный анализ проводят методом внутреннего стандарта по полному ионному току. В качестве внутреннего стандарта используют октадекан (для анализа ароматических углеводородов) и нафталин (для анализа насыщенных углеводородов).

Фактор отклика для каждого класса соединений рассчитывают по формулам.

$$RF = S_{ст.} \cdot M_x / S_x \cdot M_{ст.},$$

где: RF - фактор отклика,  $S_{ст.}$  - площадь пика эталона,  $M_{ст.}$  - количество эталона в данном стандартном растворе,  $S_x$  - площадь пика определяемого соединения,  $M_x$  - количество определяемого вещества в стандартном растворе.

Расчет количества анализируемого вещества в пробе осуществляли по формуле.

$$M = RF \times S \times M_{ст.} / S_{ст.},$$

где:  $M$  – количество анализируемого соединения в пробе,  $S$  – площадь пика анализируемого соединения,  $RF$  – усредненный фактор отклика для данного класса соединений,  $S_{ст.}$  – площадь пика внутреннего стандарта.

Стандартные растворы готовят весовым способом. Навески (не менее 1 г) октадекана, нафталина, додекана, декалина, изооктана, гептана, бензальдегида, ацетофенона, бутилового спирта, бензилового спирта, дифенила, этилбензола, толуола, бутилацетата и др. взвешивают с точностью  $\pm 0.01$  г. Затем полученную смесь растворяют в ацетоне по весу 1:4 (смесь:ацетон). Приготовленный раствор анализируют на хромато-масс-спектрометре. Относительная погрешность параллельных измерений концентрации компонентов составляет около 2%. Относительная погрешность результатов анализа, при разбавлении стандартного раствора ацетоном в 2, 4, 6, 8, и 10 раз составляет около 6%. На основе полученных количественных данных, рассчитывают усредненные факторы отклика для исследованных классов соединений относительно октадекана и нафталина.

Концентрацию стандартных растворов и проб выбирают с учетом выполнения линейной зависимости интегральной интенсивности пиков (отклика) хроматограммы от концентрации компонентов. Это условие выполняется, когда интегральная интенсивность наиболее интенсивного пика хроматограммы, менее 7 млн.

Концентрацию каждого компонента рассчитывают с учетом фактора отклика для соответствующего класса соединений относительно октадекана и нафталина. Интервал относительной погрешности определения концентрации компонентов в смесях обычно составляет 10-20%.

## 14. Контрольные вопросы

*1. Основные физико-химические свойства и технические характеристики нефти и нефтепродуктов.*

1.2. Плотность. Молекулярная масса. Вязкость.

1.3. Температура кристаллизации, помутнения, застывания.

1.4. Температура вспышки, воспламенения, самовоспламенения.

1.5. Оптические свойства.

1.6. Элементный состав. Фракционный и химический состав.

## **2. Нефть как многокомпонентная система.**

2.1. Классификация методов разделения нефти.

2.2. Основные примеси в нефтях.

2.3. Нефтяные эмульсии.

## **3. Методы исследования состава нефти и нефтепродуктов.**

3.1. Хроматография и хромато-масс-спектрометрия.

3.2. Ультрафиолетовая и инфракрасная спектроскопия.

3.3. Ядерный магнитный и электронный парамагнитный резонанс.

## **4. Алканы нефти**

4.1. Содержание алканов в нефтях и попутных газах.

4.2. Газообразные жидкие и твердые алканы.

4.3. Свойства алканов.

## **5. Циклоалканы нефти**

5.1. Содержание циклоалканов в нефтях.

5.2. Моно- и полициклические циклоалканы.

5.3. Нафтеновые углеводороды высококипящих фракций.

5.4. Свойства циклоалканов.

## **6. Арены и гибридные углеводороды нефти**

6.1. Типы аренов и их содержание в нефтях и нефтяных фракциях.

6.2. Свойства аренов.

## **7. Гетероатомные соединения и минеральные компоненты нефти**

7.1. Общие сведения.

7.2. Кислородсодержащие соединения.

7.2. Серосодержащие соединения.

7.3. Азотсодержащие соединения.

7.4. Минеральные кислоты, щелочи, соли. Металлоорганические соединения.

7.5. Смолисто-асфальтеновые вещества.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 12.1.005-88. Система стандартов безопасности труда. Общие положения санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
2. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
3. ГОСТ 12.1.014-84 ССБТ. Воздух рабочей зоны. Метод измерения концентрации вредных веществ индикаторными трубками.
4. ГОСТ 12.1.016-79 ССБТ. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентрации вредных веществ.
5. ГОСТ 28640-90 (МЭК 590-77). Масла минеральные электроизоляционные. Метод определения ароматических углеводородов.
6. *Другов Ю. С. Родин Ю. С.* Газохроматографический анализ загрязнений воздуха: Практическое руководство/ 4-е изд. перераб. доп. – БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 528 с.
7. *Другов Ю. С. Родин Ю. С.* Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов: 2-е изд. перераб. доп. – БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 270 с.
8. *Купцов А.Х., Жижин Г. Н.* Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. М., Физматлит, 2001, - 656 с.
9. *Потехин В.М., Потехин В.В.* Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки: Учебник для вузов. – СПб: ХИМИЗДАТ, 2005. - 720 с.
10. ASTM D 4053-98. Standard Test Method for Benzene in Motor and Aviation Gasoline by infrared Spectroscopy.



## Содержание

Введение .....	3
Требования к оформлению отчета по лабораторным .....	3
работам .....	3
1. Характеристика химического состава нефти .....	4
2. Определение йодных чисел и содержания .....	12
непредельных углеводородов в нефтяных фракциях .....	12
3. Определение фракционного состава нефтяных фракций и .....	15
нефтепродуктов .....	15
Лабораторная работа .....	17
4. Определение плотности нефтяных фракций и .....	19
нефтепродуктов .....	19
Лабораторная работа .....	20
5. Определение коэффициента преломления нефтяных фракций и .....	22
нефтепродуктов .....	22
Лабораторная работа .....	23
6. Расчет молекулярной массы нефтяных фракций и нефтепродуктов .....	25
7. Определение вязкости нефтяных фракций и нефтепродуктов .....	25
8. Определение кислотности нефтяных фракций и .....	28
нефтепродуктов .....	28
9. Определение содержания парафиновых углеводородов нормального .....	30
строения в нефтяных фракциях .....	30
10. Определение ароматических углеводородов в нефтяных фракциях и .....	31
дизельном топливе .....	31
11. Определение бензола в нефтяных фракциях .....	37
и товарных бензинах .....	37
Лабораторная работа .....	41
12. Определение углеводородов в воздухе рабочей зоны .....	44

Лабораторная работа .....	46
13. Анализ нефтяных фракций методом хромато-масс-спектрометрии .....	48
Лабораторная работа .....	52
14. Контрольные вопросы .....	53
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	55

## **ТЕХНИЧЕСКИЙ И ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ ТОПЛИВ**

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

Сост.: *В.В Васильев, Е.В. Саламатова*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой  
химических технологий и переработки энергоносителей

Ответственный за выпуск *В.В Васильев*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 29.04.2021. Формат 60×84/16.  
Усл. печ. л. 3,3. Усл.кр.-отт. 3,3. Уч.-изд.л. 3,0. Тираж 75 экз. Заказ 376.

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