

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ САМАРСКОЙ ОБЛАСТИ
«НОВОКУЙБЫШЕВСКИЙ НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ ТЕХНИКУМ»

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по УР

_____ В. Б. Семисаженова

«_____» _____ 2015 г.

ОЧИСТКА И АНАЛИЗ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ
(ОБЩИЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ НЕФТИ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОМУ
СИНТЕЗУ)

*Руководство к лабораторным занятиям по основам нефтехимии для
студентов специальности 18.02.09 «Переработка нефти и газа»*

Новокуйбышевск

2015 г.

Приведено описание шести лабораторных работ по основам нефтехимии. Методические рекомендации по выполнению лабораторных работ сопровождаются кратким теоретическим введением из одноименного курса, разделом техники безопасности и списком рекомендованной литературы.

СОГЛАСОВАНО

Предметно - цикловой комиссией

Председатель _____ М. В. Коряковская

Протокол № _____ от «_____» _____ 2015 г.

Составители: Коряковская М. В. – преподаватель спец. дисциплин ГАПОУ СО «ННХТ» г. Новокуйбышевска

Бажанова А. С. – преподаватель спец. дисциплин ГАПОУ СО «ННХТ» г. Новокуйбышевска

Эксперты:

Внутренняя экспертиза:

Техническая экспертиза: Л. Н. Кадникова - преподаватель спец. дисциплин ГАПОУ СО «ННХТ» г. Новокуйбышевска

Содержательная экспертиза: О. Д. Щелкова – зам. директора по НМР ГАПОУ СО «ННХТ»

ВВЕДЕНИЕ

Работа в практикуме по химии нефти и нефтехимическому синтезу требует от студента высокой собранности, аккуратности и точности в проведении экспериментальной работы, т. к. большинство нефтепродуктов являются горючими или даже легко воспламеняющимися жидкостями.

Перед началом работы студенты сдают допуск к работе, включающий теоретические основы того раздела практикума, которому посвящено практическое задание, а также экспериментальную часть работы. По результатам эксперимента студент оформляет отчет по работе, содержащий: название работы, цель работы, краткое теоретическое введение, экспериментальную часть, выводы и список использованной при выполнении задания литературы. Отчет по работе представляется на следующее после выполнения работы занятие.

Правила работы в лаборатории органического практикума

При выполнении работ по нефтехимическому синтезу и анализу нефти и нефтепродуктов необходимо строго соблюдать правила противопожарной безопасности, к которым относятся следующие:

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

- в случае воспламенения жидкости необходимо использовать для 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:

- глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха;
- пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории;
- выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов путем 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, обогащенных 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 берет свое начало с перегонного куба, целевым назначением которого было получение осветительного керосина. Кубовая батарея и трубчатая установка для перегонки нефти были изобретены в России во второй половине XIX века. В этих разработках выдающаяся роль принадлежит инженеру В. С. Шухову.

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. При этом обычно разделение паровой и жидкой фаз происходит однократно, поэтому такой процесс называется однократной перегонкой или однократным испарением. 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 определенной 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°C .

I. 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). Для получения нужных фракций (или разного состава дистиллята) применяют фракционную, или дробную, перегонку.

Приборы, реактивы, материалы

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

Проведение работы

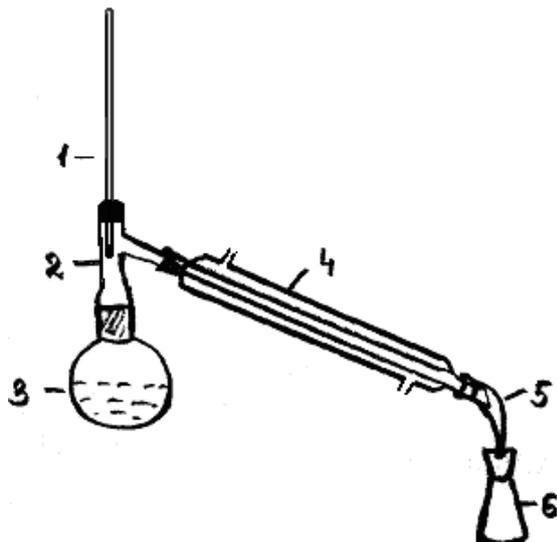


Рис. 1. Установка для перегонки

- 1 – термометр,
- 2 – насадка Вюрца,
- 3 – круглодонная колба,
- 4 – холодильник Либиха,
- 5 – алонж,
- 6 – приемник.

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 четкими температурами кипения, если в течение перегонки не устанавливается четкая температура кипения, то отбор фракций проводится через 5⁰С. Для каждой фракции определить выход и показатель преломления. По окончании перегонки, остывшую колбу взвешивают для определения массы кубового остатка (запись результатов производится как приведено во II разделе).

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

II. 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, электронагревательный прибор.

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

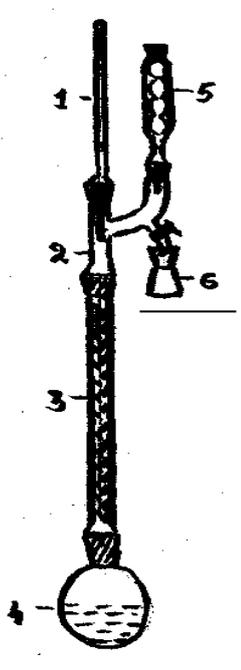


Рис. 2. Ректификационная колонна

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

В колбу 4 загружают взвешенные 30 мл хорошо высушенной исследуемой жидкости. Определение массы нефтепродукта проводят также, как и при прямой перегонке, см. п. I. **Перед началом перегонки в колбу необходимо поместить кипелки.** Колбу присоединяют к дефлегматору 3, сообщенной с головкой полной конденсации 2, к которой присоединен приемник 6. Шлифы прибора должны быть промазаны смазкой, нерастворимой в перегоняемой жидкости. Приемниками служат пришлифованные колбы емкостью 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» желательно 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.

Затем устанавливают оптимальный режим перегонки. По достижении равновесия записывают температуру кипения жидкости, 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 «захлебываться». Для большинства простейших колонок оптимальное флегмовое число должно лежать в интервале 20:1 - 45:1.

Перегонку ведут до заданной глубины отбора, после чего оставляют 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 все 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 5⁰С.

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.

Отсчет температуры производят через равные объемы 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 объем 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 желательно чаще открывать кран на короткий промежуток времени, чем 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 закрывают, 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 расчета

Фракционирование смеси (углеводородов или нефти).

Масса колбы с продуктом, г .

Масса пустой колбы, г.

Навеска, г

Таблица. Результаты опытов фракционирования исследуемого нефтепродукта

№	Т _{кип.} , °С	Масса, г			Выход, %	n ²⁰ фракции
		Приемника		Фракции		
		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:

$$n_{\text{смеси}} = n_1 x + n_2 (100 - x)$$

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 определенных 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 объем 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 объемных % 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, укрепляют в штативе, наверху закрепляют делительную воронку 1 для подсадки пробы и элюента, под нижний конец колонки 2 подводят градуированную пробирку 3.



Рис. 3. Адсорбционная колонка

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

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 (алкано-циклоалкановая) 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.

Появление аренов замечают по формалитовой реакции: в пробирку помещают 1 мл 98 %-й бесцветной серной кислоты, добавляют 2—3 капли 10 %-го раствора формалина и столько же продукта. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтеет. Ярво-красное окрашивание указывает на появление в отобранной фракции аренов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

Определение плотности, кинематической вязкости и показателя преломления нефтепродуктов

I. Подготовка к анализу. Удаление механических примесей

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 твердые 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 объема вещества (нефти, нефтепродукта). Единицей плотности в системе СИ является $\text{кг}/\text{м}^3$.

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 объема дистиллированной воды при 4°C . Относительную плотность обозначают ρ . Умножив значение относительной плотности на 1000, можно получить плотность в $\text{кг}/\text{м}^3$. Плотность нефти и нефтепродукта зависит от температуры.

Значение плотности для характеристики нефтей и нефтепродуктов

Плотность принадлежит к числу наиболее распространенных показателей, применяемых при исследовании нефтей и нефтепродуктов. Особое значение этот показатель имеет при расчете массы нефтепродуктов, занимающих данный объем, и, наоборот, объема нефтепродуктов, имеющих определенную массу. Это очень важно как для конструктивно-расчетных 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 трех 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 нефтепродуктов 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 трех 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 емкости (рис. 4). Каждый конкретный пикнометр характеризуется так называемым «водным числом», т. е. массой воды в объеме данного пикнометра при 20°C .

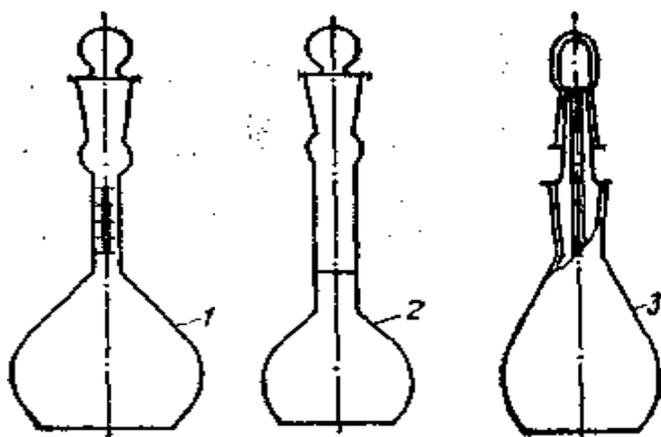


Рис. 4. Пикнометры

- 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 свежекипяченной 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 $18\text{-}20^\circ\text{C}$ (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:

$$\rho_4^{20} = (0.99823 - 0.0012) \rho' + 0.0012 = 0.99703 \rho' + 0.0012$$

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.

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

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		

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.).

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 ° и соответственно обозначают n_{D}^{20} .

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

По изменению показателя преломления можно судить о фазовых превращениях твердых углеводородов. При этом анизотропная жидкая фаза характеризуется одним значением показателя преломления, а анизотропная твердая фаза — двумя значениями показателя преломления. Область появления твердой фазы в некотором интервале температур характеризуется двумя показателями преломления: жидкой и твердой 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 путем 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, проектировании 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 трудоемкость анализа. Кинематическая вязкость ν — это отношение динамической вязкости жидкости к плотности при той же температуре:

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

Единица кинематической вязкости м²/с, на практике используют обычно мм²/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 20⁰С. Единица измерения — условные градусы (⁰ВУ). 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 (мазотов).

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 50⁰С (через 10⁰С). Для маловязких нефтей определение начинают с 20⁰С. Для керосиновых дистиллятов определяют кинематическую вязкость при 20 — 40⁰С. Для дизельных — при 20⁰С, для масляных — при 40, 50 и 100⁰С. Для остатков, выкипающих выше 350⁰С, определяют условную вязкость при 50, 80 и 100⁰С.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью и наиболее полой 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 20⁰С 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 расчета температурного коэффициента вязкости (ТКВ) и индекса вязкости (ИВ).

Определение кинематической вязкости

Приборы, реактивы, материалы

Вискозиметр стеклянный Оствальда, термостат, резиновая трубка, резиновая груша, секундомер.

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема 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).

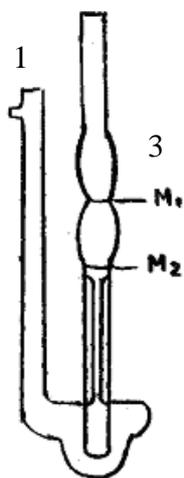


Рис. 5. Вискозиметр Оствальда

- 1- первое колено,
- 2- второе колено,
- 3- расширение.

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого в вискозиметр через воронку заливают точное количество нефтепродукта (отмеченное на вискозиметре). Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и надевают на конец колена 2 резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 3 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают нефть (нефтепродукт) в

колени 2, примерно до 1/3 высоты расширения 3. Соединяют колени 2 с атмосферой и определяют время перемещения мениска нефти - (нефтепродукта) от метки M_1 до M_2 (с погрешностью не более 0.2 с).

Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0.2 %, кинематическую вязкость ν , мм²/с, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C \cdot \tau,$$

где C — постоянная вискозиметра, мм²/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, мм²/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 трех формах: растворенная, диспергированная и свободная. Содержание растворенной 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 степени обводненности 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 ее 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 твердые продукты, находящиеся в нефти в коллоидном состоянии.

К ним относятся асфальтены, микрокристаллы парафина, сульфид железа и другие механические примеси. Эти продукты образуют на поверхности капель механически прочные оболочки, препятствующие их коалесценции.

Стабилизация водонефтяных эмульсий определяется закономерностями адсорбции на поверхности капель различных эмульгирующих веществ. Вначале этот процесс идет 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-трех 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 нефтепродуктах. 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 ($T_{кип}=80-100^{\circ}C$), нефтепродукт.

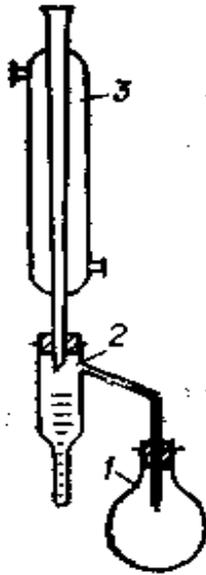


Рис. 6. Прибор Дина и Старка.

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

Подготовка к анализу. По этому методу в качестве растворителя используют бензин-растворитель (петролейный эфир), выкипающий при 80—100°С 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°С. 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**.

Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке 2 (насадке Дина –Старка), а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник 3. Приемник-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 приемник-ловушку падали 2—4 капли в секунду.

Нагрев прекращают после того, как объем 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 приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0.3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20—30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Объемную долю воды X , %, рассчитывают по формуле

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

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

Количество воды в приемнике-ловушке 0.03 мл и меньше считается следами.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

Определение температуры вспышки и воспламенения нефтепродуктов

Большинство нефтей имеют температуру вспышки паров ниже 0°C . Например, температура вспышки усть-балыкской и самотлорской нефтей равна соответственно -30°C и ниже -35°C . Природный битум Мордово-Кармальского месторождения, добытый методом внутрипластового горения, имеет температуру вспышки 59°C . Фракции $120-230^{\circ}\text{C}$ и $180-350^{\circ}\text{C}$ мордово-кармальского природного битума имеют температуру вспышки соответственно 32 и 91°C .

По температуре вспышки нефтепродукты делятся на легковоспламеняющиеся и горючие. К легковоспламеняющимся относятся нефтепродукты, имеющие температуру вспышки паров не более 61°C в закрытом тигле (не более 66°C в открытом тигле). К горючему классу относятся нефтепродукты с температурой вспышки более 61°C в закрытом тигле (более 66°C в открытом тигле).

Легковоспламеняющимися нефтепродуктами являются моторные топлива. Так, автомобильный бензин имеет температуру вспышки в закрытом тигле -50°C , авиационный -30°C . Топлива для реактивных двигателей, в зависимости от сортности, должны иметь температуру вспышки не ниже $28-60^{\circ}\text{C}$, а топлива для быстроходных дизелей $35-61^{\circ}\text{C}$.

Температура воспламенения дизельных топлив находится в пределах $57-119^{\circ}\text{C}$. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки.

Температура самовоспламенения нефтепродукта с увеличением его молекулярной массы уменьшается: если бензины самовоспламеняются при температурах выше 500°C , то дизельные топлива при $300-330^{\circ}\text{C}$.

По температурам вспышки, воспламенения и самовоспламенения оценивают пожаро- и взрывоопасность нефти и нефтепродукта.

Температуру вспышки нефти, легких нефтяных фракций и моторных топлив определяют в закрытом и открытом тиглях. Определение в открытом тигле применяют для масел и темных нефтепродуктов.

Определение температур вспышки и воспламенения в открытом тигле по методу Бренкена

Приборы, реактивы, материалы

Нефтепродукт, железный тигель, песчаная баня, электронагревательный прибор, термометр до 360 °С, лучины, защитная маска.

Подготовка к анализу. Для определения температур вспышки и воспламенения берут обезвоженный нефтепродукт. Тигель промывают бензином, затем при наличии углеродистых отложений очищают металлической щеткой, промывают дистиллированной водой и высушивают.

Прибор для определения температуры вспышки и воспламенения устанавливают в таком месте, где **нет заметного движения воздуха** и попадания дневного света на поверхность тигля, и защищают от движения воздуха щитом или экраном.

Для проведения анализа тигель охлаждают до 15—25°С и ставят в наружный тигель аппарата с прокаленным песком. При этом песок должен быть на высоте около 12 мм от верхнего края внутреннего тигля, а между дном этого тигля и наружным тиглем толщина песка должна быть 5—8 мм.

Анализируемый нефтепродукт наливают во внутренний тигель так, чтобы его уровень был ниже края тигля на 12 мм для нефтепродуктов со вспышкой до 210 °С включительно и на 18 мм для нефтепродуктов со вспышкой выше 210 °С.

Внимание! Не допускается заливание нефтепродукта выше уровня, отмеченного на внутренней стороне тигля и разбрызгивания нефтепродукта.

Термометр устанавливают во внутренний тигель с нефтепродуктом в строго вертикальном положении, так чтобы ртутный шарик находился в центре тигля приблизительно на одинаковом расстоянии от дна тигля и уровня нефтепродукта.

Проведение анализа. При анализе наружный тигель аппарата нагревают на электроплитке. За 40°C до ожидаемой температуры вспышки скорость нагрева ограничивают до $4^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. За 10°C до ожидаемой температуры вспышки проводят медленно по краю тигля на расстоянии 10—14 мм от поверхности анализируемого нефтепродукта и параллельно этой поверхности пламенем лучины. Длина пламени должна быть 3—4 мм, время продвижения пламени от одной стороны тигля до другой 2—3 с. Определение повторяют через 2°C подъема температуры.

За температуру вспышки принимают температуру, которую показывает термометр при появлении первого синего пламени над частью или над всей поверхностью анализируемого нефтепродукта. При этом не следует смешивать истинную вспышку с отблеском от пламени лучины. В случае появления неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой через 2°C .

После установления температуры вспышки нефтепродукта, если требуется определить температуру его воспламенения, продолжают нагревание наружного тигля так, чтобы анализируемый нефтепродукт нагревался со скоростью $4^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Через каждые 2°C подъема температуры к нефтепродукту подносят пламя лучины. За температуру воспламенения принимают температуру, показываемую термометром в тот момент, в который анализируемый нефтепродукт при поднесении к нему пламени загорается и продолжает гореть не менее 5 с.

Расхождения между двумя последовательными определениями температуры вспышки не должны превышать при температуре вспышки до 150°C - 4°C , выше 150°C - 6°C . Расхождения между двумя последовательными определениями температуры воспламенения не должны

превышать 6⁰С. **Внимание! Данную работу следует проводить только в защитных масках.**

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

Определение анилиновой точки

Свойства нефтепродуктов в значительной степени определяется их углеводородным составом. Его знание необходимо для правильного применения нефтепродуктов, в частности, знание углеводородного состава бензинов необходимо для их рационального применения в качестве моторного топлива и смазочных масел.

Различные классы углеводородов ведут себя в автомобильных и авиационных двигателях карбюраторного типа неодинаково. Например, парафины нормального строения вызывают при сгорании нежелательное явление – детонацию, в то время, как ароматические углеводороды и изопарафины отличаются высокой детонационной способностью. Нафтены занимают в отношении детонационной способности промежуточное положение. Сейчас можно считать установленным, что все основные характеристики качеств масел - вязкость, индекс вязкости, стабильность против окисления, термическая стабильность, зависят от содержания и состава ароматических углеводородов.

Черножуков и Крейн показали, что нафтеносодержащие углеводороды весьма подвержены окислительному воздействию кислорода, причем окисляемость их возрастает с повышением среднего молекулярного веса фракций. Ароматические углеводороды в определенных концентрациях тормозят окисление нафтеносодержащих.

Вязкость масел и пологость кривой вязкости также до известной степени объясняются наличием и концентрацией ароматических углеводородов различного строения.

При определении группового состава нефти и нефтепродуктов следует учитывать, что эти соединения состоят из чрезвычайно большого числа индивидуальных углеводородов и других соединений. Вследствие

сложности и длительности определения индивидуального углеводородного состава нефтепродуктов определяют суммарное количество углеводородов определенных классов, содержащихся в нефтепродуктах.

Анилиновый метод

Среди неинструментальных методов определения группового химического состава бензиновых фракций наиболее широкое распространение получил анилиновый метод, основанный на неодинаковой растворимости углеводородов различных классов в анилине. При смешении нефтяной фракции с анилином при комнатной температуре обычно образуются два слоя, т. е. не происходит полного растворения нефтепродукта в анилине. Если эту смесь нагревать, постоянно перемешивая, то при достижении определенной температуры произойдет полное взаимное растворение анилина и нефтепродукта, слои исчезнут, и жидкость станет однородной. Температуру, соответствующую полному взаимному растворению анилина и нефтепродукта, называют анилиновой точкой или критической температурой растворения (КТР) данного нефтепродукта в анилине. Наиболее низкими анилиновыми точками среди углеводородов характеризуются арены, наиболее высокими — алканы; циклоалканы занимают промежуточное положение. Алкены и циклоалкены имеют несколько более низкое значение анилиновых точек по сравнению с циклоалканами близкой молекулярной массы. В пределах одного гомологического ряда анилиновые точки, как правило, возрастают с увеличением массы и температуры кипения углеводорода. Такая же закономерность наблюдается и для фракций, выделенных из одной и той же нефти.

Существуют два метода определения анилиновых точек: метод равных объемов и метод максимальных анилиновых точек. В первом случае берут равные объемы анилина и исследуемой фракции и определяют температуру их полного смешения. Полученную температуру называют анилиновой

точкой. Во втором случае находят температуру, называемую максимальной анилиновой точкой или истинной критической температурой растворения в анилине. Ее получают после нескольких определений температуры растворения продукта в возрастающих количествах анилина. При увеличении количества анилина температура полного растворения сначала повышается и при некотором соотношении фракции и анилина достигает максимума, после чего при дальнейшем увеличении количества анилина начинает падать. Максимальную температуру полного растворения принимают за максимальную анилиновую точку (истинную КТР в анилине). Обычно разница между анилиновыми точками фракций и их максимальными анилиновыми точками невелика, причем она увеличивается с ростом температур кипения фракций и увеличением содержания в них аренов.

Приборы, реактивы, материалы

Пробирка с муфтой объемом 15 мл, стакан из термостойкого стекла вместимостью 750—1000 мл, термометр с длинной ножкой, анилин свежеперегнанный марки ч., пипетки на 2 мл.

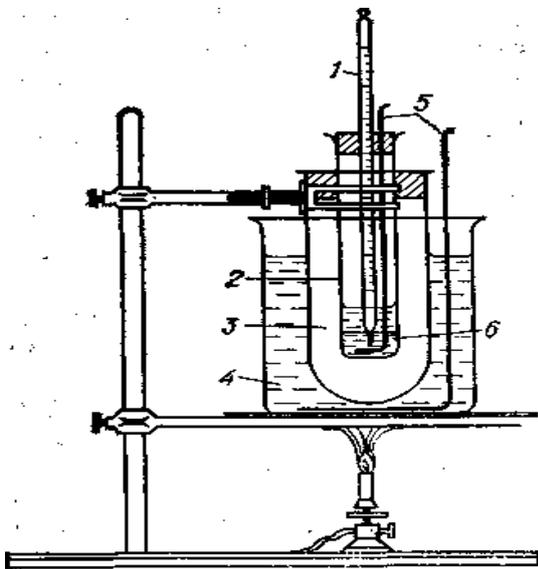


Рис. 7. Прибор для определения анилиновой точки:

- 1 — термометр,
- 2 — пробирка,
- 3 — муфта,
- 4 — водяная баня,
- 5 — мешалки,
- 6 — смесь анилина с исследуемой фракцией.

Метод равных объемов. В чистую и сухую пробирку 2 (рис. 7) помещают по 2 мл анилина и анализируемой бензиновой фракции, плотно закрывают пробкой со вставленным в нее термометром 1 и мешалкой 5 и укрепляют в муфте 3, погруженной в водяную баню 4. Продукт и

анилин берут с помощью пипеток вместимостью 2 мл. Термометр помещают так, чтобы середина ртутного шарика находилась на уровне линии раздела слоев анилина и продукта. Температуру водяной бани медленно повышают, при этом непрерывно перемешивают мешалкой продукт с анилином. Отмечают температуру полного смешения жидкостей (при этом раствор становится прозрачным), прекращают нагревание и дают воде медленно остывать. Когда в пробирке 2 появляется муть, что свидетельствует о начале разделения фаз, снова начинают перемешивать раствор мешалкой. Вначале при перемешивании муть исчезает, но затем наступает момент исчезающего помутнения. За анилиновую точку принимают наивысшую температуру, при которой муть при перемешивании не исчезает. Температуры полного смешения и помутнения не должны расходиться более чем на 0.1°C . Определение анилиновой точки повторяют с новым образцом исследуемой фракции. Расхождение анилиновых точек в параллельных опытах не должно превышать 0.2°C .

Метод максимальной анилиновой точки (истинной КТР в анилине). В пробирку 2 помещают 2 мл исследуемой фракции, 1.6 мл анилина и определяют температуру полного растворения, как описано выше. После этого к смеси добавляют еще 0.2 мл анилина и снова определяют температуру растворения. Обычно она бывает выше, чем при первом определении. Анилин прибавляют по 0.2 мл до тех пор, пока после некоторого максимума температуры растворения не наметится ее снижение. Максимальную анилиновую точку фиксируют; она соответствует истинной критической температуре растворения исследуемого продукта в анилине. При наличии достаточного количества вещества для каждого определения следует брать новые порции продукта и анилина.

Литература

1. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. М.: Химия, 1965.
2. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962.
3. Петров А.А. Углеводороды нефти. М.: Химия, 1984.
4. Химия нефти и газа /под. ред. В.А. Проскурякова, А.Е.Драбкина. Л.: Химия, 1989.
5. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 2002. Т.2.
6. Розенгарт М.И. Техника лабораторной перегонки и ректификации. М.: Госхимиздат, 1951.
7. Лебедев Н.И. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988.
8. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: Химия, 1980.
9. Химия нефти/ под. ред. З.И. Скопяева. Л.: Химия, 1984.
10. Эрих В.Н., Расина М.Т., Рудин М.Т. Химия и технология нефти и газа. Л.: Наука, 1985.
11. Пэрэушану В., Коробя М., Муска Г. Производство и использование углеводородов. М.: Мир, 1987.
12. Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1989. Т.34. № 6.
13. Обзорные и оригинальные статьи в журналах «Успехи химии», «Нефтехимия», «Химическая технология» и др.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	3
Лабораторная работа № 1	5
Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов путем прямой перегонки и ректификации	
Лабораторная работа №2	13
Очистка нефтепродуктов от ароматических углеводородов адсорбцией на адсорбционной колонке	
Лабораторная работа №3	16
Определение плотности, кинематической вязкости и показателя преломления нефтепродуктов	
Лабораторная работа № 4	27
Определение содержание воды в нефтях и нефтепродуктах	
Лабораторная работа №5	33
Определение температуры вспышки и воспламенения нефтепродуктов	
Лабораторная работа №6	37
Определение анилиновой точки	
Литература	41