




ДОНСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
УПРАВЛЕНИЕ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ И ПОВЫШЕНИЯ  
КВАЛИФИКАЦИИ

Кафедра «Химические технологии нефтегазового  
комплекса»

**Методические указания**  
к лабораторным работам  
по курсу

**«Технология первичной пе-  
реработки нефти и газа»**



Авторы  
Жукова И. Ю.,  
Собчинский А. И.,  
Папина Е. Н.

Ростов-на-Дону, 2017



## Аннотация

Методические указания предназначен для студентов очной, заочной форм обучения направления 18.04.01 «Химическая технология».

## Авторы

д.т.н., зав.каф. «ХТНГК»  
Жукова И. Ю.,  
к.т.н., доц.каф. «ХТНГК»  
Собчинский А. И.,  
инженер каф. «ХТНГК»  
Папина Е. Н.



## Оглавление

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
<b>Лабораторная работа № 1 .....</b>	<b>4</b>
Определение плотности нефти или нефтепродукта.....	4
<b>Лабораторная работа № 2 .....</b>	<b>7</b>
Определение вязкости нефти или нефтепродукта .....	7
<b>Лабораторная работа № 3 .....</b>	<b>9</b>
Определение структурно-группового состава нефти или нефтепродукта .....	9
<b>Лабораторная работа № 4 .....</b>	<b>11</b>
Метод анилиновых точек .....	11
<b>Лабораторная работа № 5 .....</b>	<b>13</b>
Определение температуры застывания нефти.....	13
<b>Лабораторная работа № 6 .....</b>	<b>16</b>
Определение непредельных углеводородов в светлых нефтепродуктах .....	16
<b>Лабораторная работа № 7 .....</b>	<b>18</b>
Определение теплоты сгорания жидких топлив .....	18
<b>Лабораторная работа № 8 .....</b>	<b>19</b>
Определение эффективности деэмульгаторов методом всплывания нефти .....	19
<b>Список литературы .....</b>	<b>21</b>
<b>Приложение 1 .....</b>	<b>21</b>
Температурные поправки при определении плотности..	21

## ВВЕДЕНИЕ

Нефть и нефтепродукты представляют собой сложную смесь углеводородов и их гетеропроизводных. анализ таких смесей с выделением индивидуальных соединений требует много времени. Поэтому в технологических расчетах при определении качества сырья продуктов нефтепереработки и нефтехимии часто пользуются данными технического анализа. Последний состоит в определении некоторых физико-химических и эксплуатационных свойств нефтепродуктов. С этой целью используют следующие методы в комплексе, дающие возможность характеризовать товарные свойства нефтепродуктов в различных условиях эксплуатации. Связать их составом анализируемых продуктов, дать рекомендации для наиболее рационального их применения:

1. Химические. Использующие классические приемы аналитической химии.

2. Физические – определение плотности, вязкости, температуры плавления. Замерзания и кипения. Теплоты сгорания, молекулярной массы. А также некоторых условных показателей.

3. Физико-химические – колориметрия, потенциометрическое титрование. нефелометрия, рефрактометрия, спектроскопия, хроматография.

4. Специальные испытания эксплуатационных свойств и состава анализируемых продуктов (определение октанового и цетанового числа моторных топлив, химической стабильности топлив и масел, коррозионной активности, температуры вспышки и воспламенения и др.).

Определение физических свойств нефти является важным не только потому, что они дают первую и грубую характеристику нефти в отношении ее состава и товарных свойств, но и позволяют получать основания для расчета и проектировки нефтепроводов, аппаратуры для переработки данной нефти и т.п. Подробное рассмотрение некоторых физических свойств нефти освещено в данных методических указаниях.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### Определение плотности нефти или нефтепродукта

Цель работы: определение плотности нефти пикнометрическим методом, приобретение навыков использования физико-химических экспериментальных методов

измерения.

Материалы и оборудование: весы аналитические, пикнометр, ареометр, пипетка, фильтр, нефть, бензин, керосин, ацетон.

Пояснения к работе.

Плотность (удельный вес) – величина, определяемая как отношение массы вещества к занимаемому им объему. Единица плотности в Международной системе единиц (СИ) – килограмм на кубический метр ( $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ). Плотность является простейшей характеристикой, дающей возможность в совокупности с другими константами ориентировочно судить о фракционном и химическом составе данной нефти. Относительная плотность – отношение плотности рассматриваемого вещества к плотности стандартного вещества (чаще всего воды при  $4^\circ\text{C}$ ). Нефть и вода имеют различные коэффициенты расширения, поэтому при определении относительной плотности необходимо указывать температуры воды и нефти, при которых проводилось измерение.

В среднем относительная плотность нефти колеблется от 0,73 до 0,92, однако существуют нефти с плотностью, близкой к единице. Причина различия плотности у различных нефтей состоит в их составе и, прежде всего, в различии химической природы их углеводородной части. Так как углеводороды разных рядов при одинаковой сложности их состава заметно различаются между собой удельным весом, то преобладание в нефти того или иного углеводородного ряда отражается на плотности нефти в целом: нефть с содержанием углеводородов парафинового ряда будет легче нефти нафтенового типа; последние же – легче нефти, богатой ароматическими углеводородами.

В России плотность нефти и нефтепродуктов определяют при  $20^\circ\text{C}$  и относят к плотности воды при  $4^\circ\text{C}$ . Относительная плотность в этом случае обозначается  $\rho_4^{20}$ . Определение плотности можно проводить при любой температуре, а затем вычислить значение  $\rho_4^{20}$  по формуле:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma (t - 20), \quad (1)$$

где  $\rho_4^t$  – плотность нефти при температуре измерения;  $\gamma$  – коэффициент объемного расширения (его значения приводятся в справочнике);  $t$  – температура, при которой определялась плотность,  $^\circ\text{C}$ .

В зависимости от требуемой степени точности плотность нефтей определяют ареометром (нефтеденсиметром) или пикнометром.

Пикнометрический метод основан на сравнении массы определенного объема испытуемого вещества с массой такого же объема воды при одинаковой температуре. При помощи пикнометра можно довольно точно определить объем и массу анализируемого вещества. Метод незаменим в тех случаях, когда имеется небольшое количество исследуемого вещества. Анализ осуществим для любых нефтей и нефтепродуктов, включая твердые битумы.

Применение ареометров основано на законе Архимеда, согласно которому на тело, погруженное в жидкость, действует выталкивающая сила, направленная вертикально вверх и равная весу вытесненной жидкости в объеме погруженной части тела.

Порядок выполнения экспериментальной части.

I) Определение плотности пикнометрическим методом.

Промытый пикнометр объемом 10 см<sup>3</sup> ополаскивают ацетоном и после высушивания взвешивают на аналитических весах ( $m_0$ , г). При помощи пипетки наливают в пикнометр дистиллированную воду до метки и устанавливают его в водяную баню или термостат при 20 °С. Через 10 – 15 мин., когда уровень воды в пикнометре перестанет изменяться, избыток воды удаляют кусочком фильтровальной бумаги. Наполненный водой пикнометр тщательно вытирают, а затем взвешивают с точностью до 0,0002 г ( $m_1$ , г).

Затем в той же последовательности, начиная с промывки и сушки пикнометра, определяют в нем массу нефти или нефтепродукта (по указанию преподавателя) –  $m_2$ , г.

Указания к составлению отчета.

1. «Видимую плотность»  $\rho_{20}^{20}$  испытуемой нефти или нефтепродукта вычисляют по формуле:

$$\rho_{20}^{20} = (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0) \quad (2)$$

2. Действительную плотность и учетом плотности воды и воздуха при 20 °С рассчитывают по формуле:

$$\rho_{4}^{20} = (0,99823 - 0,0012) \cdot \rho_{20}^{20} + 0,0012 = 0,99703 \cdot \rho_{20}^{20} + 0,0012 \quad (3)$$

где 0,99823 – плотность воды при 20 °С, г мл<sup>-1</sup>; 0,0012 – плотность воздуха при 20 °С и 0,1 МПа (760 мм рт.ст).

3. Делают вывод исходя из значения плотности нефти о преимущественном содержании фракций в составе данной нефти.

II) Определение плотности ареометром.

В стеклянный цилиндр, диаметр которого в два и более раз больше диаметра поплавка ареометра, осторожно по стенке или по стеклянной палочке наливают испытуемый продукт, причем в

таком количестве, чтобы при погружении в него ареометра, уровень жидкости не поднялся выше края цилиндра. Чистый и сухой ареометр берут за верхний конец и осторожно помещают в жидкость. После того, как ареометр установится и прекратятся его колебания, производят отчет по верхнему краю мениска. Глаз наблюдателя при этом должен находиться на уровне мениска. Одновременно с этим отмечают температуру нефтепродукта.

Указания к составлению отчета.

1. Если плотность испытуемой нефти или нефтепродукта определяют не при 20 °С, то полученную так называемую видимую плотность пересчитывают по формуле (1). При этом значение температурной поправки  $\gamma$  берется из Прил. 1.
2. Делают вывод исходя из значения плотности нефти о классе нефти (легкая, средняя, тяжелая и т.д.).

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### Определение вязкости нефти или нефтепродукта

Цель работы: определение вязкости нефти вискозиметрическим способом, исследование влияния температуры на вязкость нефти (или нефтепродукта), построение температурных кривых вязкости.

Материалы и оборудование: нефть, нефтепродукты, вискозиметр Оствальда, термостат, секундомер, штатив, пикнометр, весы аналитические, ацетон.

Пояснения к работе.

Вязкость – свойство жидкостей оказывать сопротивление перемещению одной части жидкости относительно другой. Вязкость является одним из важнейших физических свойств нефти и нефтепродуктов, она имеет большое значение для оценки ее прокачиваемости по трубопроводам, при работе осветительных и смазочных масел и т.д. Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость.

Динамическая вязкость  $\eta$  – это сопротивление, оказываемое жидкостью при перемещении относительно друг друга со скоростью  $1\text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$  её слоев площадью  $1\text{ м}^2$  каждый, находящихся на расстоянии  $1\text{ м}$ , под действием приложенной силы в  $1\text{ Н}$ . Единица динамической вязкости в СИ - [Па с]. Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью  $f=1/\eta$ .

Кинематическая вязкость равна отношению динамической

вязкости к плотности жидкости при температуре определения:  $\eta_k = \eta / \rho$ . Единица измерения кинематической вязкости  $[m^2 \cdot c^{-1}]$ . Для характеристики вязкости на практике наиболее широко применяется именно кинематическая вязкость.

Условная вязкость (ВУ), получившая применение в нефтепереработке, - это величина, которая выражается отношением времен вытекания определенного объема воды и нефти или нефтепродукта или просто временем вытекания продукта из стандартного прибора. Условная вязкость выражается в секундах и измеряется на вискозиметрах.

Вязкость нефти тем больше, чем выше ее относительная плотность и меньше содержание светлых нефтепродуктов (особенно бензина). Однако при равных этих показателях вязкость нефтей с изменением температуры может изменяться по-разному в зависимости от их группового химического состава.

Зависимость вязкости от температуры носит криволинейный характер. Наиболее наглядное представление о том, как изменяется вязкость нефти или нефтепродукта с температурой, можно получить, если определить вязкость при нескольких температурах и построить соответствующие кривые: на оси абсцисс откладывают температуры в градусах Цельсия, на оси ординат - вязкость, выраженную в тех или иных единицах. Такие кривые показывают, что по мере повышения температуры вязкость нефти сначала падает очень быстро, а затем все более и более медленно.

В настоящее время имеется значительное количество эмпирических уравнений, позволяющих описать зависимость вязкости от температуры. Наибольшее распространение получила формула Вальтера:

$$\lg \lg (v_e + a) = A - B \lg T,$$

где  $a = 0,6$ ;  $A$  и  $B$  - константы.

Графически эта зависимость в логарифмических координатах представляет собой прямую линию. На основании формулы Вальтера построены сетчатые диаграммы. Достаточно знать вязкость нефтепродукта при двух температурах, чтобы определить ее при любой температуре внутри этого температурного интервала.

Порядок выполнения экспериментальной части.

1. Определяют плотность нефти по формулам (1,2), см. лаб. работу № 1.
2. С помощью вискозиметра Оствальда определяют условную вязкость воды при температуре 20, 25, 30, 35, 40 и 45 °С. В



## Нефтегазовая переработка: процессы, установки, оборудование

- термостате устанавливают температуру с точностью  $\pm 0,1$  °С. Определение времени истечения нефти или нефтепродукта через капилляр проводят несколько раз (не мене трех раз). За конечный результат принимают среднее арифметическое значение времени истечения из произведенных измерений.
3. Определяют условную вязкость нефти при выше указанных температурах аналогичным способом.  
Указания к составлению отчета.
  1. Рассчитывают плотность нефти по формулам (1,2), см. лаб. работу №1.
  2. Определяют динамическую вязкость нефти  $\eta$  по формуле:  

$$\eta = (\eta_{(H_2O)} \cdot \rho_{\text{нефть}} \cdot t_{\text{нефть}}) / (\rho_{(H_2O)} \cdot t_{(H_2O)})$$
  3. Строят температурную кривую динамической вязкости  $\eta = f(T)$ .
  4. Делают вывод о влиянии температуры на вязкость нефти.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

#### Определение структурно-группового состава нефти или нефтепродукта

Цель работы: определение структурно-группового состава нефти или нефтепродукта по методу  $n - d - M$  (показатель преломления – плотность – молекулярная масса).

Материалы и оборудование: пикнометр, весы аналитические, рефрактометр, бензин, керосин, ацетон.

Пояснения к работе.

Метод  $n - d - M$ , разработанный Ван-Несом и Ван-Вестеном в 1954 г., дает возможность определять распределение углерода и содержание колец в нефтяных фракциях, не содержащих алкенов. Метод позволяет составить представление о «средней» молекуле данной фракции, которая содержит углерод, входящий в ароматические, алициклические кольца и насыщенные алифатические структуры. Последний включает как углерод алканов, так и углерод алкильных заместителей при алициклических и ароматических кольцах. Сумма всех «видов» углерода равна 100%.

Под определением числа колец подразумевается определение ароматических и алициклических колец в средней молекуле или в среднем во фракции. Для определения структурно

– группового состава нефтепродукта по этому методу необходимо знать: показатель преломления (с точностью  $\pm 0,0001$ ), плотность (с точностью  $\pm 0,0002$ ) и молекулярную массу (с точностью до  $\pm 3\%$ ).

Порядок выполнения экспериментальной части:

1. Определяют плотность нефти или нефтепродукта  $\rho_{\text{нефть}}$  – по указанию преподавателя (см. лаб. Работу № 1).
  2. С помощью рефрактометра определяют показатель преломления  $n_D^{20}$  заданного вещества.
  3. Определяют температуру кипения данной фракции  $t_{\text{кип}}$ . Для этого в пробирку с заданным веществом вставляют притертую корковую пробку с термометром, который не должен касаться стенок пробирки. Пробирку погружают в стакан с водой и укрепляют в штативе. Воду нагревают, следя за температурой в пробке. За температуру кипения принимают ту, при которой жидкость в пробирке закипит.
- Указания к составлению отчета.

1. Рассчитывают плотность нефти  $\rho_{\text{нефть}}$  по формулам (1,2), см. работу № 1.

2. Молекулярная масса связана с температурой кипения и показателем преломления следующим выражением:

$$\lg M = 1,939436 + 0,0019764 t_{\text{кип}} + \lg (2,150 - n_D^{20})$$

3. Для расчета структурно – группового состава вводят обозначения:

$S_A$  – содержание углерода в ароматических структурах, % (масс.);

$S_K$  – содержание углерода в кольчатых структурах, % (масс.);

$K_A$  – среднее число ароматических колец в молекуле;

$K_0$  – общее число ароматических и алициклических колец в молекуле.

Рассчитывают сумму выражения в скобках ( $\Delta n - \Delta d$ ). Необходимые для расчета факторы  $\Delta n - \Delta d$  представляют собой разность между соответствующими показателями нефтепродукта и гипотетически насыщенного углеводорода нормального строения:

для жидких фракций:

$$\Delta n = n_D^{20} - 1,4750$$

$$\Delta d = \rho_4^{20} - 0,8510$$

для твердых фракций :

$$\Delta n = n_D^{20} - 1,4600$$

$$\Delta d = \rho_4^{20} - 0,8280$$

Высоким значением  $S_A$ ,  $S_{\text{кол}}$ ,  $K_A$ ,  $K_0$  считается тот случай, когда алгебраическая сумма выражений в скобках ( $\Delta n - \Delta d$ ) положительна; если эта сумма отрицательна, следует расчет

вести по формулам для низкого значения указанных показателей.

При высоких значениях  $C_A$ ,  $C_{кол}$ ,  $K_A$ ,  $K_0$

Для жидких фракций:

Для твердых фракций:

$$C_A = 3660/M + 430 (2,5 \Delta n - \Delta d) \quad C_A = 3660/M + 410 (2,72 \Delta n - \Delta d)$$

$$C_K = 10^4/M + 820 (\Delta d - 1,11 \Delta n) \quad C_K = 11500/M + 775 (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

$$K_A = 0,44 + 0,055M (2,5 \Delta n - \Delta d) \quad K_A = 0,41 + 0,055M (2,42 \Delta n - \Delta d)$$

$$K_0 = 1,33 + 0,146M (\Delta d - 1,11 \Delta n) \quad K_0 = 1,55 + 0,146M (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

При низких значениях  $C_A$ ,  $C_{кол}$ ,  $K_A$ ,  $K_0$

$$C_A = 3660/M + 670 (2,51 \Delta n - \Delta d) \quad C_A = 3660/M + 720 (2,42 \Delta n - \Delta d)$$

$$C_K = 10600/M + 1440 (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

$$C_K = 12100/M + 1400 (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

$$K_A = 0,44 + 0,8M (2,51 \Delta n - \Delta d) \quad K_A = 0,41 + 0,8M (2,42 \Delta n - \Delta d)$$

$$K_0 = 1,33 + 0,18M (\Delta d - 1,11 \Delta n) \quad K_0 = 1,55 + 0,18M (\Delta d - 1,11 \Delta n)$$

4. Делают вывод о структурно – групповом составе нефти или нефтепродукта.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

### Метод анилиновых точек

Цель работы: определение анилиновой точки анализируемого нефтепродукта.

Материалы и оборудование: нефтепродукт, анилин, пробирки, 40 %-ный водный раствор формальдегида, серная кислота, силикагель марки АСК, стеклянная адсорбционная колонка, термометр, штатив.

Пояснения к работе.

Метод анилиновых точек, получивший за последнее время широкое применение при анализе нефтепродуктов, основан на определении температуры взаимного растворения анилина в углеводородной смеси.

Критические температуры растворения в анилине настолько характерны для различных классов углеводородов, что этим свойством оказалось удобно пользоваться как для качественной характеристики отдельных углеводородов, так и для количественного их определения в смесях.

Сущность метода сводится к расчету содержания Аренов А, % (по массе), причем исходя из изменения критических

температур взаимного растворения равных объемов бензина и анилина до и после извлечения аренов:

$$A = K(t_1 - t_2), \quad (4)$$

где  $K$  – расчетный коэффициент, характеризующий содержание аренов в продукте, вызывающее понижение анилиновой точки на  $1^\circ\text{C}$ ;  $t_1$  и  $t_2$  – анилиновые точки исходного и деароматизированного продуктов,  $^\circ\text{C}$ .

Порядок выполнения экспериментальной части.

Определение анилиновой точки исходного продукта. В пробирку наливают 3 мл анилина и 3 мл анализируемого продукта. Вставляют термометр так, чтобы ртутный шарик находился на линии раздела анилина и испытуемого продукта и не касался дна и стенок пробирки. Пробирку погружают в стакан с водой и укрепляют в штативе. Воду нагревают при помешивании до полного растворения нефтепродукта в анилине (до получения однородного раствора).

Оставив пламя, наблюдают при постоянном перемешивании термометром смеси за охлаждением и за показаниями термометра. За анилиновую точку принимают температуру, при которой начинает происходить расслоение раствора, что наблюдается в виде помутнения. Температуру с точностью до  $0,1^\circ\text{C}$  отмечают в тот момент, когда образовавшаяся равномерная муть скроет ртутный шарик термометра.

Удаление из продукта ароматических углеводородов. В адсорбционную колонку с силикагелем наливают 15 мл исследуемого продукта. После того как он полностью впитается в силикагель, добавляют в колонку 25–35 мл этилового спирта для вытеснения из колонки деароматизированной части исходного продукта. С низа колонки в градуированные пробирки отбирают порции, вытекающие из нее: первую в размере 2 мл, а последующие по 0,5 мл.

Во всех отобранных порциях проводят качественную формалитовую реакцию на присутствие ароматических углеводородов. Для этого 1–2 капли продукта вводят в пробирку и туда же добавляют 1 мл серной кислоты и 2–3 капли формалина. Образование темного кольца (формалиты) на границе раздела серная кислота – продукт указывает на наличие ароматических углеводородов. После деароматизации (отсутствие темного кольца в исследуемой пробе) отбирают 3 мл для определения второй анилиновой точки, которую определяют аналогично первой точке.

Указания к составлению отчета.

1. Расчет ведут по формуле (4). Расчетный коэффициент  $K$  принимают равным 1, 2 [1, 2, 3].
2. Делают вывод о содержании ароматических углеводородов в исследуемом продукте.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

### Определение температуры застывания нефти

Цель работы: определение температуры застывания нефти.

Материалы и оборудование: нефть, хлористый натрий, серноокислый натрий безводный, серная кислота, лед и вода для температур выше  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , лед или снег, поваренная соль для температур от  $0$  до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , пробирка, водяная баня, термометр, штатив.

Пояснения к работе.

По мере охлаждения индивидуального химического соединения наступает его переход из жидкого состояния в твердое. Этот переход протекает при постоянной температуре, называемой температурой затвердевания. Каждое индивидуальное химическое соединение имеет свою температуру плавления, которая является его физической константой. По ней можно судить о чистоте химических соединений, так как всякие посторонние примеси понижают температуру плавления.

Нефть и продукты ее переработки не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое. При понижении температуры их отдельные компоненты или примеси становятся постепенно более вязкими и малоподвижными, а некоторые из них переходят в твердое стекловидное состояние и выделяются в виде осадка или кристаллов. Поэтому признаки, по которым приходится судить о низкотемпературных свойствах нефти, выбраны условно, а сами определения проводятся по строго стандартизированным методикам.

За температуру застывания принимают ту температуру, при которой налитый в пробирку стандартных размеров испытуемый продукт при охлаждении застывает настолько, что при наклоне пробирки с испытуемой жидкостью под углом  $45^{\circ}$  уровень жидкости остается неподвижным в течение 1 мин.

Температура застывания нефти не является физической константой, а представляет собой определенную техническую

характеристику, по которой судят об эксплуатационных свойствах данной нефти. Эта характеристика имеет большое значение при всех товаро – транспортных операциях при низких температурах, а также при использовании нефтепродуктов в зимних условиях.

Застывание нефти и нефтепродуктов вызывается резким увеличением вязкости при низких температурах, а также наличием в них растворенных твердых парафинов и церезинов, которые постепенно, в зависимости от температуры их плавления и растворимости, переходят при охлаждении в твердое состояние и образуют кристаллическую решетку, внутри которой удерживаются жидкие углеводороды. Зная температуру застывания, можно иметь некоторое представление о количественном содержании парафина в продукте. Чем больше содержание парафина, тем выше температура застывания. Например, грозненская парафинистая нефть застывает при 11 °С, а мазут из нее при 30 °С, тогда как беспарафинистая нефть того же района застывает при – 20 °С.

Существенное влияние на температуру застывания оказывает присутствие асфальто-смолистых веществ, которые обволакивают частички парафина и тем затрудняют образование кристаллической решетки. Поэтому их двух нефтей с одинаковым содержанием парафина температура застывания будет выше у той, которая содержит меньше смолистых веществ.

При механическом перемешивании кристаллическая решетка парафина разрушается и температура застывания несколько снижается. Поэтому даже застывшие нефтепродукты после перемешивания могут снова переходить в подвижное состояние и перекачиваться насосом по трубопроводам в определенных температурных условиях.

Абсолютное значение температуры застывания в известной мере зависит также от предварительного подогрева испытуемого продукта. При таком подогреве взвешенные частицы парафина распределяются в массе продукта более равномерно. Это, в свою очередь, облегчает процесс адсорбции асфальто-смолистых веществ на частицах парафина, что и приводит к некоторому понижению температуры застывания.

На величину температуры застывания, помимо состава и свойств испытуемого продукта, большое влияние оказывают и условия самого определения – диаметр пробки, скорость и характер охлаждения, а также другие факторы.

Порядок выполнения экспериментальной части.

Проводят обезвоживание нефти путем перемешивания в

течение 15 мин. С прокаленным безводным серноокислым натрием и фильтрованием через воронку с фильтром.

Нефть наливают в пробирку, укрепляют в штативе и нагревают на водяной бане до 50 °С, а затем для повторного обезвоживания пропускают через слой свежeproкаленного хлористого натрия. Для этого хлористый натрий помещают на перфорированный фарфоровый кружок, вставленный в коническую воронку или на воронку Бюхнера.

Обезвоженную нефть наливают до метки в пробирку высотой 160 мм и диаметром 20 мм с кольцевой меткой на расстоянии 30 мм от дна. Пробирку закрывают корковой пробкой, в середину которой вставлен термометр. Ртутный шарик термометра должен находиться на расстоянии около 10 мм от дна пробирки. Очень важно, чтобы термометр не мог шевелить застывший продукт.

Подготовленную пробирку помещают в водяную баню с температурой воды 50 °С и выдерживают в ней, пока продукт не нагреется до той же температуры. Затем пробирку вытирают и оставляют ее на пробке в другую более широкую пробирку-муфту высотой 130 мм и диаметром 40 мм. В пробку-муфту наливают около 1 мл серной кислоты для поглощения влаги из воздуха и предупреждения появления на стенках муфты росы при охлаждении.

Когда нефть остынет до 35 °С, собранную пробирку с муфтой опускают в охлаждающую смесь и устанавливают в строго вертикальном положении. После некоторого времени выдерживания пробирку с нефтью наклоняют под углом 45° на 1 мин., не вынимая из охлаждающей смеси, быстро вытирают и наблюдают за поведением мениска.

Если мениск сместится, продолжают охлаждать нефть. Повторное определение проводится при температуре на 4° ниже предыдущей, до тех пор пока мениск не перестанет смещаться.

Определив температуру застывания нефти, проводят повторные определения, повышая и понижая температуру испытания на 2 °С.

За температуру застывания принимают ту, при которой мениск будет постоянным, но при повышении температуры на 2 °С он основа способен смещаться.

Определение проводят в двух параллельных пробах, причем результаты не должны отличаться друг от друга более, чем на 2 °С.

Указания к составлению отчета.

1. Определяют температуру застывания нефти как среднее арифметическое значение результатов измерений на двух пробирках.
2. Делают вывод с обоснованием о содержании парафина в нефти.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

### Определение непредельных углеводородов в светлых нефтепродуктах

Цель работы: определение содержания непредельных углеводородов в нефтепродуктах методом иодного числа.

Материалы и оборудование: бензин, этиловый спирт, 20% спиртовой раствор йода, ацетон, 20% раствор иодида калия, 0,1 н. раствор тиосульфата натрия, 0,5% раствор крахмала.

Пояснения к работе.

Непредельные соединения в сырой нефти отсутствуют, они образуются в процессах переработки нефти. Непредельные углеводороды являются важнейшим сырьем для нефтехимического и основного органического синтеза.

Химический состав нефтепродуктов оказывает большое влияние на их эксплуатационно-технические свойства. Поэтому в технических условиях на бензины, моторные топлива нормируются показатели, характеризующие химический состав этих продуктов, а именно, непредельных углеводородов.

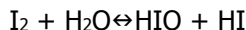
Все методы определения количественного содержания непредельных углеводородов в жидких углеводородных смесях основаны на реакциях присоединения различных веществ к этим углеводородам по месту двойной связи. В качестве реагентов применяются: серная кислота, окислы азота, водород, галогены или их производные и другие вещества. Наибольшее распространение нашли методы, основанные на реакциях присоединения йода или брома, в которых о «непредельности» вещества судят по иодным или бромным числам.

Иодным числом называют количество йода в граммах, присоединившееся к 100 г анализируемого продукта. В общем виде определение иодного числа заключается в проведении реакции иодирования с определенным количеством реагента и титрованием избытка йода тиосульфатом натрия. Одновременно в контрольном опыте оттитровывают такое же количество йода, какое взято для проведения основного опыта. По разности между

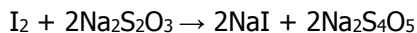
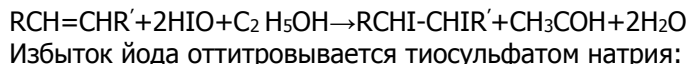


количеством тиосульфата натрия, пошедшим на титрование в контрольном и целевом опытах, определяют количество вошедшего в реакцию йода.

Метод иодного числа основан на проведении реакции между спиртовым раствором йода и спиртовым раствором анализируемого продукта в присутствии большого избытка воды. Иод реагирует с водой с образованием иодноватистой кислоты:



Образовавшаяся иодноватистая кислота вступает во взаимодействие с ненасыщенными соединениями быстрее, чем иод, присоединяясь по месту двойных связей:



Порядок выполнения экспериментальной части.

Навеску бензина в количестве 0,2 – 0,4 г отбирают в бюкс с притертой крышкой. Основные операции анализа проводят в конической колбе объемом 500 мл. Эти сосуды должны быть снабжены притертыми пробками. В колбу наливают 15 мл спирта в качестве растворителя и вносят туда содержимое бюкса. Бюкс обмывают осторожными движениями спиртом, имеющимся в колбе.

К спиртовому раствору в колбе приливают 25 мл 20 %-ного спиртового раствора йода и плотно закрывают колбу пробкой, предварительно смоченной 20 %-ным раствором йодистого калия, во избежание потерь йода. Колбу осторожно встряхивают. Затем добавляют 150 мл дистиллированной воды, снова закрывают пробкой, взбалтывают ее содержимое в течение 5 мин. и выдерживают в покое еще 5 мин. После этого добавляют 1-2 мл раствора крахмала и оттитровывают избыток йода тиосульфатом натрия до обесцвечивания раствора. Записывают полученное значение объема тиосульфата натрия  $V_1$ , пошедшее на титрование раствора.

Для проведения контрольного опыта в пустую колбу наливают 25 мл 20 %-ного спиртового раствора йода, добавляют 150 мл дистиллированной воды, 1-2 мл раствора крахмала и титруют тиосульфатом натрия как в предыдущем целевом опыте. Записывают полученное значение объема тиосульфата натрия  $V$ , пошедшее на титрование раствора.

Указания к составлению отчета.

1. Вычисляют иодное число по формуле:  $x = ((V - V_1) T 100) / G$ ,  
Где  $V$  – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование в контрольном опыте, мл;  $V_1$  – то же в целевом опыте, мл;  $T$  – титр раствора тиосульфата натрия, г йода;  $G$  – навеска бензина, г.
2. Находят содержание в % (по массе) непредельных углеводородов по формуле  $H = (x M) / 254$ , где  $x$  – иодное число,  $M$  – молекулярная масса бензина (может быть принята 175); 254 – молекулярная масса йода.
3. Делают вывод о содержании непредельных соединений в бензине.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

### Определение теплоты сгорания жидких топлив

Цель работы: определение теплоты сгорания бензина расчетным способом.

Материалы и оборудование: нефть, весы аналитические, пикнометр, пипетка, фильтр, бензин, керосин, ацетон.

Пояснения к работе.

К одной из важнейших энергетических характеристик топлива относится теплота сгорания, которая является функцией химического состава и молекулярной массы топлива и отражает содержание ароматических углеводородов в нем. Ее определяют экспериментально сжиганием топлива в калориметре. Кроме того, для некоторых топлив теплоту сгорания подсчитывают по значениям плотности и анилиновой точки испытуемого топлива.

Известно, что ароматические углеводороды имеют наибольшие плотности и наименьшие анилиновые точки и в то же время обуславливают наибольшую теплоту сгорания на единицу объема и наименьшую – на единицу массы. Между плотностью, анилиновой точки анализируемого топлива и теплотой сгорания  $Q_H$  установлена математическая связь:

$$Q_H = [9940 + (t + 17,8) \cdot K] \cdot 4,1868, \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1}, \quad (5)$$

где  $t$  – равнообъемная анилиновая точка испытуемого топлива, °С;  $K$  – коэффициент, который вычисляется с точностью до 0,01 по формуле:

$$K = 15,65 / [p_4^{20} + 4,44 y] - 14,56,$$

где  $p_4^{20}$  – плотность испытуемого топлива, г·мл<sup>-1</sup>;  $y$  – сред-

няя температурная поправка.

Порядок выполнения экспериментальной части.

Определяют плотность бензина по методике, описанной в работе № 1.

Находят значение анилиновой точки бензина (см. работу № 4).

Указания к составлению отчета.

1. Находят плотность бензина по формуле (1), где  $\gamma$  выбирают из прил. 1.
2. Вычисляют значение анилиновой точки по формуле (4) (см. работу №4).
3. Находят теплоту сгорания топлива по формуле (5).

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

### Определение эффективности деэмульгаторов методом всплывания нефти

Цель работы: определение эффективности деэмульгатора, основанное на его способности разрушать пленку, образующуюся на границе раздела нефть – вода.

Материалы и оборудование: нефть, 2 %-ные растворы ПАВ: мыла, олеиновой кислоты, ОП-7, фенола; пробирка с диаметром 5 мм и высотой 20 мм, стакан емкостью 20 – 30 мм, стеклянная палочка, секундомер.

Пояснения к работе.

При добыче и переработке нефть дважды смешивается с водой, образуя эмульсии: при выходе с большой скоростью из скважины вместе с сопутствующей ей пластовой водой и в процессе обессоливания, то есть промывки пресной водой для удаления хлористых солей. В результате эффективного разрушения образующихся нефтяных эмульсий улучшаются свойства нефти и нефтепродуктов и увеличивается срок службы нефтеперерабатывающих установок, так как образование эмульсий при добыче нефти – основная причина больших потерь ее, удорожания ее транспортировки и подготовки к переработке [5, 7].

Способы разрушения нефтяных эмульсий весьма разнообразны. Простейшие из них основаны на подогреве эмульсионной нефти или ее фильтрации; более сложные – на применении центробежной силы или электричества. Существуют также такие способы борьбы с нефтяными эмульсиями, которые основаны на прибавлении к последним различных химических веществ, разрушающих эмульсии, - деэмульгаторов. Действие

этих веществ сводится к нарушению устойчивости тех пленок, которые разъединяют капельки воды от окружающей их нефти. По своей природе эти вещества могут быть подразделены на несколько основных групп:

- электролиты – различные кислоты (серная, соляная, уксусная), щелочи (едкий натр, известь) и их соли (поваренная соль, хлористый кальций, железный купорос, глауберова соль, хлорное железо, азотнокислое железо). В своем простейшем виде применение электролитов для борьбы с эмульсиями заключается в том, что эмульсию заставляют проходить сквозь слой подогреваемой соленой воды.

- неэлектролиты. К этой группе веществ относится целый ряд органических соединений различного состава и строения: газолин, бензол, сероуглерод, четыреххлористый углерод, спирт, фенол, ацетон и многие другие. Эффективность их действия поразительна. Так, например, добавкой 0,1 – 0,3 % фенола удавалось разбить нефтяную эмульсию, которая сохранялась при нагревании даже под давлением; при 100°C та же эмульсия разбивалась уже прибавлением всего лишь 0,01 % фенола.

- коллоидные вещества. К этой группе относят разнообразнейшие коллоиды: мелко раздробленные кремнезем и глины; натровые соли высокомолекулярных кислот, жирных и сульфокислот; крахмал, клей и альбумин; некоторые сложные составы, являющиеся отходами нефтепереработки. Физико – химические способы разрушения нефтяных эмульсий с помощью этих веществ характеризуются простотой и дешевизной применяемой аппаратуры, которое состоит из системы резервуаров, подающего насоса и отопительного устройства. Деэмульгирующее вещество смешивается с нефтяной эмульсией при требуемой температуре, после чего смесь оставляется в покое для разделения воды и нефти.

Указания к работе.

Стеклянную пробирку заполняют нефтью до края, устанавливают на подставку, которую помещают на дно стакана. Пробирки, в которых проводится определение, должны быть совершенно чистыми и обезжиренными, иначе часть нефти будет прилипать к их стенкам. В стакан осторожно (по стеклянной палочке) наливают 2 %-ный раствор исследуемого ПАВ до метки на стакане. Метка должна быть на 3 – 5 мм выше уровня нефти в пробирке. Затем включают секундомер и определяют время, в течение которого вся нефть из пробирки всплывает на поверхность водного раствора.

Указания к составлению отчета.

Делают вывод об эффективности использованных деэмульгаторов, обоснуют его.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. – М.: изд.-во «Техника», ТУМА ГРУПП, 2004. – 288 с.
2. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. – Л.: Химия, 1975, 336 с.
3. Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов/ Под ред. В.А. Проскурякова и А.Е. Драбкина. – СПб.: Химия, 1995, 359 с.
4. Наметкин С.С. Химия нефти. – М.-Л.: Редакция горно-топливной и геологоразведочной литературы, 1965, 792 с.
5. Левченко Д.Н. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. – М.: Химия, 1967, 200 с.
6. Соколов В.А. Нефть. – М.: Недра, 1970, 384 с.
7. Сюняев З.И., Сафиев Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. – М.: Химия, 1990.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### Температурные поправки при определении плотности

Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Поправка на 1°С, кг/м <sup>3</sup>	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Поправка на 1 °С, кг/м <sup>3</sup>
700 – 710	0,897	831 – 840	0,725
711 – 720	0,884	841 – 850	0,712
721 – 730	0,870	851 – 860	0,699
731 – 740	0,857	861 – 870	0,686
741 – 750	0,844	871 – 880	0,673
751 – 760	0,831	881 – 890	0,660
761 – 770	0,818	891 – 900	0,647
771 – 780	0,805	901 – 910	0,633
781 – 790	0,792	911 – 920	0,620
791 – 800	0,778	921 – 930	0,607
801 – 810	0,765	931 – 940	0,594
811 – 820	0,752	941 - 950	0,581
821 - 830	0,738		