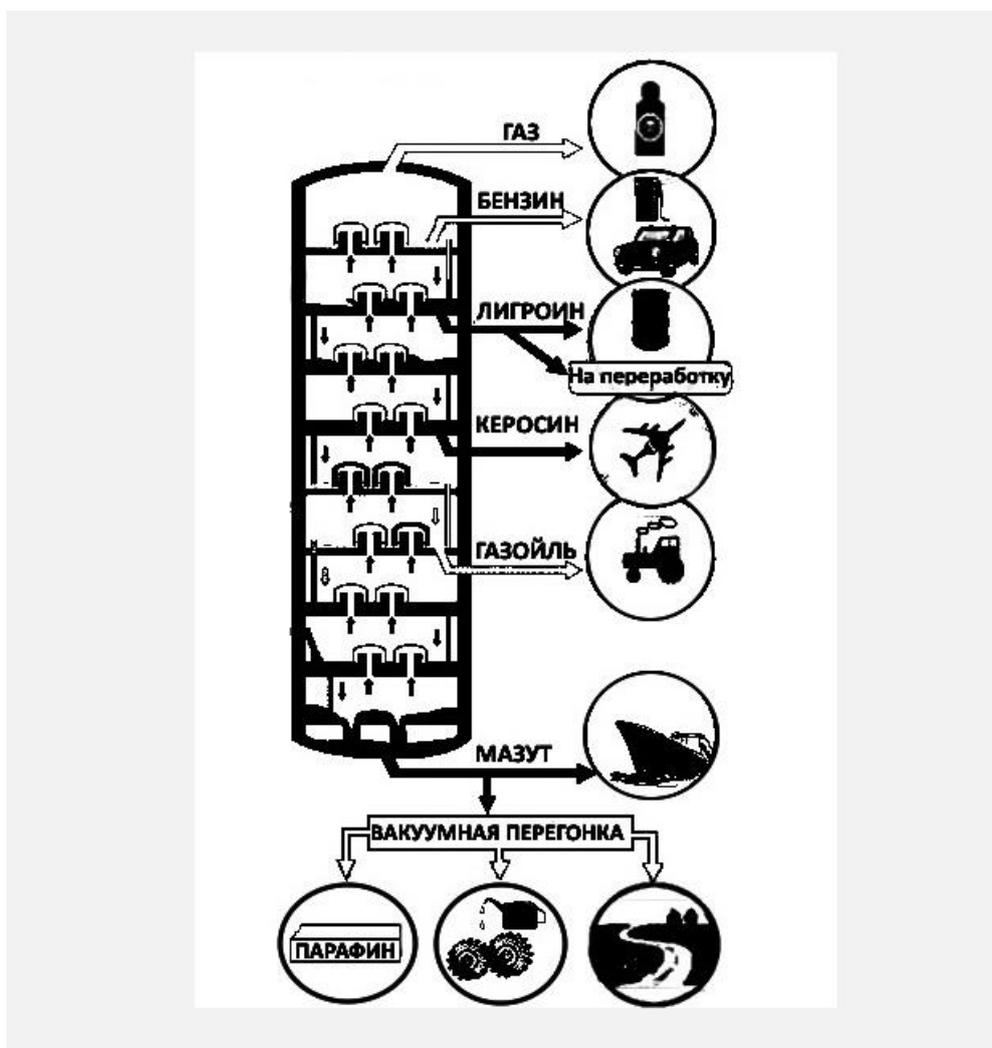


Волкова К.В.
Успенская М.В.
Глазачева Е.Н.

Химия нефти и моторного топлива.
Лабораторный практикум



Санкт-Петербург
2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УНИВЕРСИТЕТ ИТМО

**Волкова К.В.
Успенская М.В.
Глазачева Е.Н.**

**Химия нефти и моторного топлива.
Лабораторный практикум
Учебное пособие**

 **УНИВЕРСИТЕТ ИТМО**

Санкт-Петербург

2015

Волкова К.В., Успенская М.В., Глазачева Е.Н. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум. Учебное пособие— СПб: Университет ИТМО, 2015. – 89 с.

Пособие адресовано для студентов, обучающихся по направлениям 223200 «Техническая физика», 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и содержит материалы к лабораторному практикуму, сопровождающему курсы лекций по химии нефти и нефтепродуктов. Содержащиеся в этих материалах лабораторные работы посвящены определению различных химических, физических и физико-химических показателей различных нефтепродуктов – от сырой нефти до синтетических масел. Описания работ сопровождаются кратким изложением необходимого для их выполнения теоретического материала.

Рекомендовано к печати Ученым советом инженерно-физического факультета, протокол № 3 от 10.03.2015.

Университет ИТМО – ведущий вуз России в области информационных и



фотонных технологий, один из немногих российских вузов, получивших в 2009 году статус национального исследовательского университета. С 2013 года Университет ИТМО – участник программы повышения конкурентоспособности российских университетов среди ведущих мировых научно-образовательных центров, известной как проект «5 в 100». Цель Университета ИТМО – становление исследовательского университета мирового уровня, предпринимательского по типу, ориентированного на интернационализацию всех направлений деятельности.

© Университет ИТМО, 2015

© Волкова К.В., 2015

© Успенская М.В., 2015

© Глазачева Е.Н., 2015

Введение

При изучении нефтехимии основу могут составить знания, полученные при прохождении практикума. Он включает как освоение основных методов оценки состава различных нефтепродуктов (от сырой нефти до различных синтетических масел и присадок), определения важнейших физических и физико-химических показателей этих нефтепродуктов, методики проведения экспресс-анализа, а также пособие содержит лабораторные работы по очистке нефтепродуктов, и определению загрязнения почв различными фракциями нефти.

Успешное выполнение эксперимента требует знание лабораторного оборудования и тщательного изучения методик. Необходимо не только иметь представление во всех подробностях и последовательности тех или иных операций, но и знание ГОСТов и стандартов, предъявляемых к исследуемым образцам топлива или нефтепродуктов. В каждой лабораторной работе приведены нормативные документы, позволяющие на основании проведенных экспериментов и расчетов определить качество исследуемого образца и его соответствие стандарту. Таким образом, при выполнении практикума студент получает не только навыки практического анализа, но и учится способности анализировать полученную в результате эксперимента информацию и учиться работе с нормативной документацией.

Основу активных знаний при этом, а также контроль качества усвоения материала могут обеспечить контрольные вопросы (вопросы допусков), предшествующие выполнению каждой конкретной лабораторной работы. Это к тому же способствует самостоятельной работе студентов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 «Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов».

Теоретическая часть

Нефть представляет собой подвижную маслянистую горючую жидкость, легче воды от светло-коричневого до черного цвета с характерным, специфическим запахом.

С позиции нефтехимии *Нефть* — это дисперсная система, характеризующаяся сложной внутренней организацией, способной изменяться под действием внешних факторов. Она состоит из углеводородных и неуглеводородных компонентов. По химическому составу нефти различных месторождений весьма разнообразны. Основными элементами, составляющими нефть, являются углерод и водород: С — 83-87 %, Н — 11,5-14 %. Из нефти получают: авиационное, автомобильное, дизельное, реактивное, печное и котельное топлива, смазочные масла. Это топливное направление переработки нефти. В этом направлении используется 90 % всей добываемой нефти. Особенно много требуется светлых нефтепродуктов — бензина, дизельного топлива, керосина.

Первичная переработка нефти (*атмосферная перегонка*) — это процесс разделения нефти на составные части — фракции, по их температурам кипения, которому подвергается нефть, поступившая на нефтеперерабатывающий завод (НПЗ). В нефтехимии принято называть этот процесс *разгонка*. В промышленном масштабе, перегонка проводится в специальных колонах, и называется *ректификация*. Ректификация — это разделение жидких смесей на практически чистые компоненты, отличающиеся температурами кипения, путем многократных испарения жидкости и конденсации паров. В этом основное отличие ректификации от разгонки, при которой в результате однократного цикла частичное испарение — конденсация достигается лишь предварительное (грубое) разделение жидких смесей.

Фракции — это определенные группы углеводородов, которых объединяет определенный температурный диапазон кипения. Температура, при которой выкипает определенная фракция нефти, называется граница кипения фракции или предел выкипания.

Обычно, сырая нефть содержит следующие фракции (Таблица 1). Температура, при которой начинается процесс разгонки — *начало кипения*.

Таблица 1 – Основные фракции нефти.

Предел выкипания	Название фракции	Основные продукты
Менее 32°C	Углеводородные газы	бутан, и более легкие газы
(32 – 140) °C	Бензиновая фракция	бензин, газولين
(140 – 180) °C	Лигроиновая фракция	нафта, лигроин
(180 – 240) °C	Керосиновая фракция	Керосин
(240 – 350) °C	Дизельная фракция	газойль, соляровый дистиллят
>350 °C	Остаток	Мазут

При проведении процесса разгонки, вводится понятие *кривая разгонки*. Эта экспериментальная кривая (Рисунок 1) устанавливает зависимость доли отогнанного продукта – *отгона* (*дистиллята*) от температуры нагрева всей исследуемой смеси. Простая перегонка нефтяных смесей изображается кривыми разгонки, которые принято называть *кривыми однократного испарения*.

Важно отметить, что различные нефти сильно различаются по составу. В легких нефтях обычно больше бензина, нафты и керосина, а в тяжелых – газойля и мазута. В целом, вес и температура кипения фракций понятия взаимосвязанные. Чем тяжелее соединение, тем выше температура кипения. И наоборот, чем выше границы кипения фракции, тем она тяжелее.

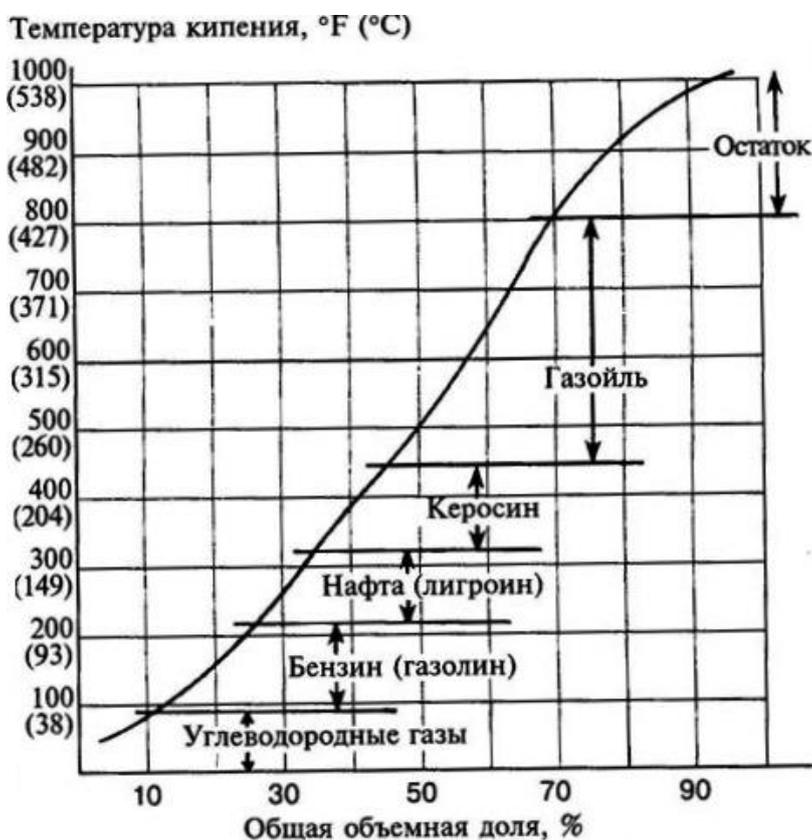


Рисунок 1 – Кривая разгонки сырой нефти с обозначением отогнанных продуктов.

Экспериментальная часть

Цель работы определение фракционного состава образца автомобильного бензина методом прямой перегонки.

Оборудование и реактивы:

1. Аппарат для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-03
2. Колба для разгонки нефтепродуктов КРН-1-125
3. Цилиндр мерный с носиком 1-100-2
4. Цилиндр мерный с носиком 1-10-2
5. Термометр ТИН-4
6. Образец нефтепродукта (бензин)

В лабораторных условиях процесс разгонки нефтепродуктов проводят путем постепенного нагрева в специальной установке АРН-ЛАБ-03. Схема устройства аппарата по разгонке представлена на Рисунке 2.

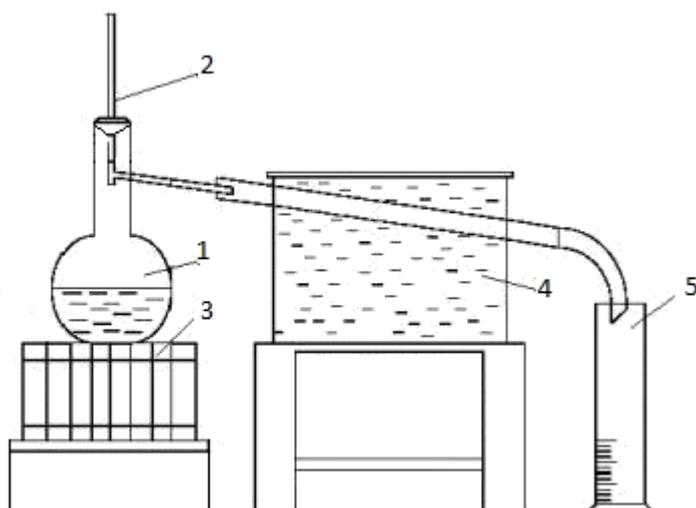


Рисунок 2 – Схема установки «Разгонка нефтепродуктов»; 1 – колба Вюрца, 2 – термометр, 3 – нагревательный элемент, 4 – охлаждающая ванна с холодильником-дистиллятором, 5 – приемный цилиндр.

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по работе на приборе АРН-ЛАБ-03, техникой безопасности и ГОСТ 2177-99. Под Руководством лаборанта подготовить аппарат к работе.
2. В колбу 1 при минимальном перемешивании налить 100 см³ образца исследуемого бензина.
3. Устанавливают в колбу термометр так, чтобы ртутный шарик располагался по центру горловины колбы и нижний конец капилляра

находился на одном уровне с самой высокой точкой нижней внутренней стенки пароотводной трубки (Рисунок 3).

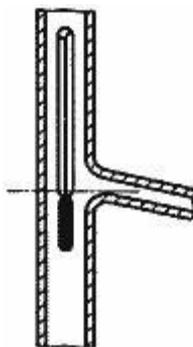


Рисунок 3 – Положение термометра в перегонной колбе

4. Приемный цилиндр ставят под нижний конец трубки холодильника как показано на Рисунке 1. Его накрывают куском фильтровальной бумаги, чтобы он плотно прилегал к трубке.

5. Нагревают колбу для перегонки с ее содержимым. И засекают время начала эксперимента. Для светлых нефтепродуктов оно должно составлять (5 – 10) мин.

6. Заносят в таблицу 2 время начала кипения – это момент когда в приемный цилиндр падает первая капля дистиллята.

7. Через каждые 5 см³ отгона таблицу 2 заносят в температуру, время от начала кипения и объем отгона.

**Если отгон остановился (в течении 5 минут ни упала, ни одна капля дистиллята) повернуть ручку регулировки нагрева на пол деления.*

8. Когда из перегонной колбы испарилась последняя капля исследуемого нефтепродукта, в таблицу 2 заносят температуру выпаривания.

**Если при объеме дистиллята 95 см³ отгон остановился занести в таблицу температуру вскипания. Объем оставшегося нефтепродукта в перегонной колбе измеряют мерным цилиндром на 10см³ и заносят в таблицу как остаток.*

Таблица 2 – Экспериментальные данные.

Образец		Начало кипения, °С	
Температура вскипания, °С		Температура выкипания, °С	
Остаток, мл		Потери, мл	
Объем фракции, мл	Температура образца, °С	Объем фракции, мл	Температура образца, °С
5		55	
10		60	
15		65	
20		70	
25		75	
30		80	
35		85	
40		90	
45		95	
50		100	

Обработка результатов:

1. Используя экспериментальные данные, полученные в ходе эксперимента построить кривую разгонки.
2. Рассчитать потери при перегонке по формуле 1 и занести в таблицу 2:

$$V_{\text{п}} = V_{\text{нач}} - (V_{\text{к.к.}} + V_{\text{o}}), \text{ мл} \quad (1)$$

где: $V_{\text{нач}}$ – начальный объем нефтепродукта (100мл);

$V_{\text{к.к.}}$ – конечный объем дистиллята в цилиндре, соответствующий температуре конца кипения (мл);

V_{o} – объем остатка перегонки при комнатной температуре (мл).

3. Используя построенную кривую разгонки провести анализ фракционного состава испытуемых образцов:

Для исследуемого образца (бензина) нефтепродуктов фиксируют:

- Для характеристики пусковых свойств - температуру начала перегонки ($t_{\text{нк}}$) и разгонки первых 10% бензина (t_{10});
- Для характеристики приемистости - температуру разгонки 50% бензина (t_{50}).
- Полное испарение бензина в двигателе (экономичность двигателя) определяется температурами перегонки 90% (t_{90}) и конца кипения ($t_{\text{кк}}$).
- используя анализ фракционного состава бензина оценить марку бензина (Таблица 3)

Таблица 3 – Фракционный состав различных бензинов

Фракционный состав:	ГОСТ 2084-77	ТУ 38.401- 58-144-95	ТУ 38.401- 58-99-94
	АИ-91	АИ-92	АИ-95
Температура начала перегонки бензина, °С, не ниже			
летнего	35	35	30
зимнего	-	-	-
10% бензина перегоняется при температуре, °С, не выше			
летнего	70	70	75
зимнего	55	55	55
90% бензина перегоняется при температуре, °С, не выше			
летнего	180	180	190
зимнего	160	160	185
конец кипения бензина, °С, не выше			
летнего	205	205	215
зимнего	195	195	205
Остаток в колбе, %, не более	1,5	1,5	1,5
Остаток и потери, %, не более	4,0	4,0	4,0

Контрольные вопросы:

1. Назовите основные фракции нефти и их температурный диапазон?
2. Что такое разгонка?
3. Как выглядят кривые однократного испарения, в каких координатах они строятся?
4. Как связана температура кипения и молекулярный вес соединения?
5. По какой схеме протекает процесс перегонки нефтепродуктов?
6. Как определяют температуру завершения процесса разгонки?

Литература:

1. ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава».
2. Инструкция по эксплуатации аппарата для разгонки нефтепродуктов «АРН-ЛАБ-03».
3. Леффлер Уильям Л. Переработка нефти. — 2-е изд., пересмотренное / Пер с англ. — М.: ЗАО «Олимп—Бизнес», 2004. — 224 с:
4. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений. Баку: Издательство «Баку Университети», 2009, 660 с

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

«Определение химического состава нефтепродуктов»

Теоретическая часть

Элементарный состав нефтей характеризуется обязательным наличием пяти химических элементов - углерода, водорода, кислорода, серы и азота.

В составе нефти выделяют углеводородную, асфальтосмолистую и зольную составные части, а также порфирины и серу. Сера присутствует в свободном состоянии или в виде соединений сероводородов и меркаптанов. *Порфирины* - это азотистые соединения органического происхождения. *Зольная часть* представляет собой минеральную составляющую, получаемую при сжигании нефти. В золе нефтей обычно содержится кальций, алюминий, никель, медь, натрий, никель и другие. *Асфальтосмолистая часть* подразделяется на асфальтены (растворимы в бензине) и смолы.

Углеводороды, содержащиеся в нефти, подразделяют на три основные группы: *метановые* (парафиновые), *нафтеновые* (полиметиленовые и цикланы) и *ароматические* (арены).

Классификация нефтей по химическому составу.

1. По соотношению углеводородов:
 - метановые, содержание более 66% метановых УВ;
 - нафтеновые, содержание более 66% нафтеновых УВ;
 - нафтеново-метановые, содержание более 66% метановых и нафтеновых УВ;
 - остальные.
2. По содержанию парафина:
 - беспарафиновые, содержание парафина до 1%;
 - слабopарафиновые, содержание парафина 1- 2 %;
 - парафиновые, содержание парафина более 2%.
3. По содержанию серы:
 - малосернистые, содержание серы до 0,5%;
 - высокосернистые, содержание серы более 0,5%.
4. По содержанию асфальтенов и смол:

- малосмолистые, содержание смол менее 8%;
- смолистые, содержание смол 8- 28 %;
- сильносмолистые, содержание смол более 28%.

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.

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.

Для определения химического состава нефтепродуктов в лабораторной практике чаще всего используют *анилиновый метод*. Он заключается в смещении испытуемого образца с анилином, нагревании полученной смеси и определения температуры взаимного растворения анилина и нефтепродукта.

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 (Таблица 4). 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.

Таблица 4 - Анилиновые точки основных классов УВ.

Класс УВ	Анилиновая точка, °С
Арены	20
Циклоалканы	18-54
Парафины	69-84

Экспериментальная часть

Цель работы определение химического состава бензина с помощью анилинового метода

Оборудование и реактивы:

1. Прибор для определения анилиновой точки (Рисунок 4)
2. Термометр ТИН-4
3. Пипетки на 5 мл
4. Анилин
5. Образец нефтепродукта (бензин, керосин, дизельное топливо и т.д.)

Порядок выполнения работы:

6. Ознакомиться с ГОСТ 12329-77 и техникой безопасности.
 7. Во внутреннюю пробирку 2 помещают с помощью пипетки равные объемы (по 3 см³) анилина и пробы нефтепродукта.
 8. Плотнo закрывают пробирку пробкой с термометром и мешалкой.
- *Термометр помещают так, чтобы середина ртутного шарика находилась на уровне границы раздела анилина и исследуемого бензина.*

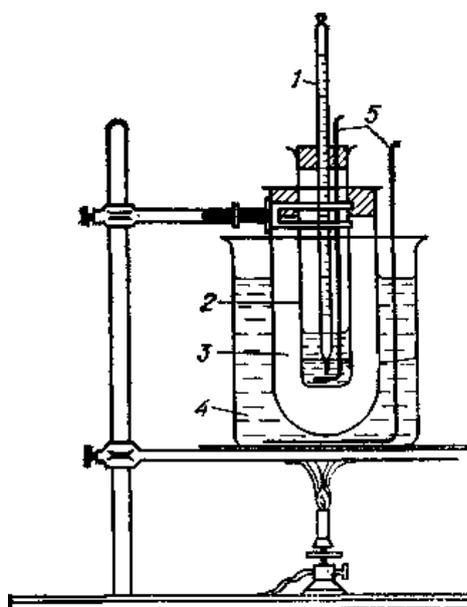


Рисунок 4 - Прибор для определения анилиновой точки: 1 - термометр, 2 - пробирка, 3 - муфта, 4 - водяная баня, 5 - проволочная мешалка, 6 = смесь анилина и исследуемой пробы.

1. Начинают медленный нагрев на водяной бане при постоянном перемешивании рабочей смеси.
2. Когда смесь анилина с бензином становится прозрачной, перемешивание и нагрев прекращают, в Таблицу 5 заносят значение температуры полного смешения, $t_{\text{пс}}$.
3. При появлении в пробирки мутности (при начале процесса разделения фаз) смесь интенсивно перемешивают.
4. Отмечают температуру разделения фаз, при которой помутнение раствора не исчезает и заносят в Таблицу 5 как $t_{\text{рф}}$.
5. Проводят два последовательных эксперимента.

Таблица 5 - Экспериментальные данные.

Образец		
Объем образца нефтепродукта, мл		
Объем анилина, мл		
Температура полного смешения, °С		
Температура разделения фаз, °С		

Обработка результатов:

1. Рассчитать относительную и абсолютную погрешность в определении анилиновой точки, по экспериментальным данным Таблицы 5.
2. Оценить исследуемый образец бензина с помощью таблицы 4.

Контрольные вопросы:

1. Что такое анилиновая точка?
2. Какие бывают нефти по соотношению углеводородов в их составе?
3. Какие составные части (по химическому строению) выделяют в составе нефти?
4. Назовите элементарный состав любой нефти?
5. Расположите в порядке возрастания детонационной стойкости: нафтены, парафины и арены?

Литература:

1. ГОСТ 12329-77 «Нефтепродукты и углеводородные растворители. Метод определения ароматических углеводородов».
2. Природные энергоносители и углеродные материалы: состав и строение: современная классификация : технология производства и добычи / С. Н. Колокольцев. - Москва : URSS :ЛИБРОКОМ, 2013. - 221 с.
3. Проскуряков В.А., Дробкин А.Е. – Химия нефти и газа. 3-е изд. доп. и испр. " Издательство Альянс " 2013

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 «Определение кислотного числа нефтепродуктов»

Теоретическая часть

Химический состав нефти, а именно кислотную составляющую, также можно определить по значению кислотного числа.

Кислотность нефти и нефтепродуктов зависит от содержания в них нафтеновых, карбоновых и оксикарбоновых кислот, фенолов и других соединений кислотного характера. Из перечисленных соединений нафтеновые кислоты играют доминирующую роль.

Кислотность нефти определяют по содержанию в ней нафтеновых, карбоновых и оксикарбоновых кислот, фенолов и других соединений кислотного характера. Поэтому общая кислотность нефти обычно выражается через количество КОН, идущего на нейтрализацию всех кислых органических соединений, отнесенного к единице объема или массы анализируемого образца нефтепродукта. Кислотность бензинов, лигроинов и дизельных топлив выражается в мг КОН на 100 см³ продукта.

В России кислотность нефтей и минеральных масел выражают кислотным числом, которое показывает, сколько миллиграммов КОН необходимо затратить для нейтрализации свободных органических кислот, содержащихся в 1 г нефти или минерального масла. *Кислотность бензинов, лигроинов, керосинов и дизельных топлив* выражается в мг КОН на 100 мл испытуемого нефтепродукта. Различие в количественной оценке кислотности для топлив и масел объясняется тем, что требования для топлив в отношении кислотности гораздо выше, чем для масел.

Жирные кислоты, фенолы и другие кислые вещества присутствуют в нефтях в незначительных количествах, но все же их содержание сказывается на общей кислотности. Исходя из этого, кислотность нефти и нефтепродуктов принято выражать не в содержании тех или иных кислых веществ, а в массовом количестве щелочи, идущем на нейтрализацию всех кислых органических соединений и отнесенном к единице массы или объема анализируемого нефтепродукта или нефти.

Присутствие органических кислот в нефтепродуктах крайне нежелательно. Особенно это относится к низкомолекулярным жирным кислотам, обладающим большой коррозионной активностью. Поэтому содержание органических кислот в нефтепродуктах строго нормируется стандартами.

В тех случаях, когда кислоты не растворяются в воде, применение неводных растворителей неизбежно. Обычно при их анализе поступают так: из нефти извлекают кислоты водными растворами щелочи и избыток щелочи оттитровывают кислотой - Однако удобнее анализ проводить в неводных растворах - Нефть растворяют в неводном растворителе и титруют кислоты раствором основания в неводном растворителе. Хорошим растворителем для нефти является смесь спирта с бензолом и особенно смесь спирта с дихлорэтаном. В этой смеси нефтепродукты хорошо растворимы.

Определение кислотного числа нефтепродуктов проводится можно определить титриметрического метода определения концентрации кислот в нефтепродукте.



Рисунок 5 - Автоматический титратор фирмы TANAКА.

Экспериментальная часть

Цель работы Определение кислотного числа нефтепродуктов неводным титрованием.

Оборудование и реактивы:

1. Автоматический титратор TANAКААТ-500N (Рисунок 5).
2. Магнитная мешалка
3. Стаканы лабораторные
4. Набор электродов для неводного титрования
5. Спиртовой раствор 0,1 М КОН
6. Тoluол
7. Этиловый спирт
8. Образец нефтепродукта (бензин, дизельное топливо, моторное масло и т.д.).

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться инструкцией по эксплуатации титратора, методикой определения кислотного числа, ГОСТ 11362 и техникой безопасности. Под руководством лаборанта установить необходимые электроды и подготовить титратор к работе.
2. Пробу нефтепродукта перемешивают в течении 5 минут на магнитной мешалке.
3. Приготовить растворитель: смешивают 700 см³ толуола и 300 см³ этилового спирта.
4. В стакан для титрования помещают пробу нефтепродукта объемом 100см³ и растворяют в 125 см³ растворителя по пункту 3.

5. стакан помещают на титровальный штатив, помещают электроды так, чтобы они были на половину опущены в испытуемый раствор.
6. Включают мешалку и регулируют обороты так, чтобы раствор не разбрызгивался, и в нем не образовывались воздушные пузырьки.
7. Убедитесь в наличии достаточного отрицательного начального потенциала (примерно -300...-100 мВ).
8. Нажмите клавишу "Start".
9. Проведите два последовательных эксперимента.

Обработка результатов:

1. Полученные на автоматическом титраторе кривые титрования обрабатывают по следующим правилам:
 - a. При наличии двух точек перегиба на кривой титрования первая соответствует кислотному числу сильных кислот в мг(КОН)/г., вторая суммарному кислотному числу сильных и слабых кислот в мг(КОН)/г.
 - b. При наличии одной точки перегиба на кривой титрования, соответствующей изменению отрицательных значений потенциала на положительные определяется кислотное число сильных кислот в мг(КОН)/г, в случае отсутствия сильных кислот одна точка перегиба в положительной области значений потенциала (близким к значению стандартного буферного раствора) соответствует кислотному числу слабых кислот в мг(КОН)/г.
2. Посчитать относительную и абсолютную погрешность определения кислотного числа образца нефтепродукта.

Контрольные вопросы:

1. Каким методом проводят определение кислотности нефти?
2. Какой класс химических соединений определяет кислотность нефтепродуктов?
3. Почему определение кислотного числа нефти проводят в неводной среде?
4. Какого типа бывают кривые титрования при определении кислотности нефтей?
5. В каких единицах выражается кислотность бензинов?

Литература:

1. ГОСТ 11362 «Нефтепродукты и смазочные материалы. Число нейтрализации. Метод потенциометрического титрования».
2. Инструкция по эксплуатации автоматического титратора TANAKA AT-500N.
3. Бардик Д.Л., Леффлер У.Л. Нефтехимия— М.: ЗАО «Олимп—Бизнес», 2001. — 416 с.:
4. Химия нефти и топлив : учебное пособие / Е. В. Бойко. – Ульяновск: УлГТУ, 2007.– 60 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

«Определение плотности и вязкости нефтепродуктов»

Теоретическая часть

Одними из основных физических свойств нефти и нефтепродуктов является плотность и вязкость.

Плотность также является важнейшим показателем товарного качества нефти. Легкие нефти наиболее ценные.

Плотность - это масса единицы объема тела. В системе СИ за единицу плотности принято считать кг/м³. По этому показателю нефти подразделяют на три группы:

- легкие ((820-860) кг/м³);
- средние ((860-900) кг/м³);
- тяжелые (900-950) кг/м³).

В нефтехимии при определении плотности нефти принято оперировать понятием относительная плотность. *Относительная плотность* - это соотношение массы нефти при температуре ее определения к массе воды при температуре в 4°C, в том же объеме. Плотность воды при 4°C - 1000 кг/м³.

Американским Институтом Нефтяной Промышленности совместно с Национальным Институтом Стандартов и Технологии ANSI были введена новая величина измерения плотности нефти - градусы API. Соответствия плотностей и градусов API представлена в Таблице 6.

Таблица 6 - Соответствие измерений плотности нефти в кг/м³ градусам API.

Плотность при температуре 20°C, кг/м ³	Единицы API при температуре 60F	Типы нефти по ГОСТ Р 51858-2002 "Нефть. Общие технические условия"	Плотность при температуре 20°C, кг/м ³	Единицы API при температуре 60F	Типы нефти по ГОСТ Р 51858-2002 "Нефть. Общие технические условия"
750	56.2	0 - особо легкая	870.1	30.6	3 - тяжелая
755	55.0		875	29.7	
760	53.8		880	28.8	
765	52.6		885	27.9	
770	51.4		890	27.0	
775	50.2		895	26.1	
780	49.1		895.1	26.1	4 - битуминозная
785	47.9		900	25.2	
790	46.8		905	24.4	
795	45.7		910	23.5	

800	44.6		915	22.7	
805	43.5		920	21.8	
810	42.5		925	21.0	
815	41.4		930	20.2	
820	40.4		935	19.4	
825	39.3		940	18.6	
830	38.3		945	17.8	
830.1	38.3	1 - легкая	950	17.0	
835	37.3		955	16.3	
840	36.3		960	15.5	
845	35.3		965	14.8	
850	34.4		970	14.0	
850.1	34.3		975	13.3	
855	33.4		2 - средняя	980	
860	32.4	985		11.8	
865	31.5	990		11.1	
870	30.6	995		10.4	
		1000		9.7	

В ходе выполнения работы плотность нефтепродуктов измеряется двумя методами: ареометрический и пикнометрический.

Ареометр - это прибор для определения плотности жидкостей, принцип действия основан на законе Архимеда. Представляет собой стеклянную трубку, нижняя часть которой по калибровке заполняется дробью и закупоривается восковой пробкой для достижения необходимой массы. Верхняя часть представляет собой тонкую трубку в которой находится шкала, которая проградуирована в значениях плотности жидкости. Плотность жидкости равняется отношению массы ареометра к объему, на который он погружен в жидкость. (Рисунок 6).



Рисунок 6 - Устройство ареометра.

Пикнометр - стеклянный сосуд специальной формы и определенной вместимости, применяемый для измерения плотности веществ. Измерение плотности пикнометром основано на взвешивании находящегося в нем вещества, заполняющего пикнометр до метки на горловине, что соответствует номинальной вместимости пикнометра. (Рисунок 7).

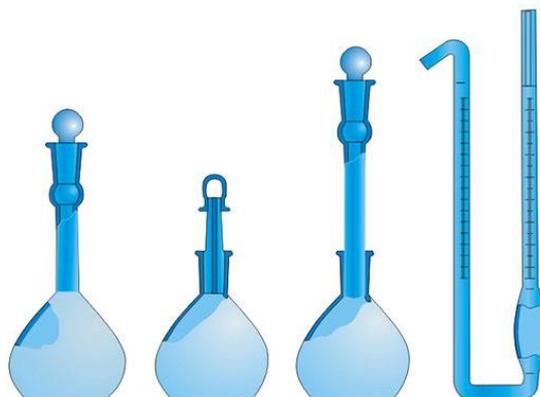


Рисунок 7 - Пикнометры различного исполнения.

Вязкость, как и плотность - важнейший химико-физический параметр, используемый при подсчете запасов нефти, проектировании разработки нефтяных месторождений, выбора транспорта и схемы переработки нефти. Принято различать динамическую и кинематическую вязкость.

Динамическая вязкость — 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. Величина, обратная динамической вязкости, называется *текучестью*. Среди углеводородов наименьшей вязкостью обладают алканы, наибольшей - циклоалканы. Кинематическая вязкость — это отношение динамической вязкости жидкости к плотности при той же температуре:

$$v = \eta/\rho \quad (1)$$

Единица кинематической вязкости $\text{м}^2/\text{с}$, на практике используют обычно $\text{мм}^2/\text{с}$.

Таблица 7 - Значение динамической вязкости различных жидкостей, при температуре 20°C .

Жидкость	Вязкость, 10^{-3} Па·с
Ацетон	0,32
Бензин	0,52
Бензол	0,65
Керосин	1,59
Пентан	0,24
Толуол	0,61
Этанол	1,20

Экспериментальная часть

Цель работы определение вязкости и плотности образцов нефтепродуктов.

Оборудование и реактивы:

1. Ареометр по ГОСТ 3900 или ГОСТ 51069
2. Цилиндр мерный 1-100-2
3. Пикнометр 1-25-2
4. Термометр ТИН-4
5. Термостат суховоздушный ТСО-1/80 СПУ
6. Термостат вискозиметрический LOIP LT-912
7. Вискозиметр ВПЖ-1 или ВПЖТ-1
8. фильтровальная бумага
9. этиловый спирт
10. Уайт-спирит
11. Толуол
12. Образцы различных нефтей/нефтепродуктов

Определение плотности

Порядок выполнения работы:

а. ареометрический метод определения плотности

1. В чистый мерный цилиндр налить исследуемый нефтепродукт на три четверти.
2. Поместить в цилиндр с нефтепродуктом ареометр.
**Уровень жидкости должен попадать на шкалу ареометра. Если ареометр "тонет" - использовать более легкий, если "всплывает" - более тяжелый.*
3. Перенести значение со шкалы ареометра в Таблицу 9.
4. Провести два последовательного определения.
5. Измерить температуру исследуемого нефтепродукта с помощью ртутного или спиртового термометра и занести в Таблицу 9.

б. пикнометрический метод определения плотности

Определение постоянной пикнометра

Пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушат при комнатной температуре. Взвешивают с точностью до 0,0002 г и заносят в Таблицу 9, как m_1 . Заполняют до метки пикнометрической жидкостью (в случае определения плотности нефтепродуктов, в качестве пикнометрической жидкости используется вода) и термостатируют при температуре 20°C в течении 20 мин. Взвешивают с точностью до 0,0002 г полученное значение записывают в Таблицу 9, как m_2 .

Определение плотности

Чистый, сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г и заносят в Таблицу 9 как m_3 . С помощью пипетки заполняют пикнометр нефтепродуктом так, что бы он не попал на стенки. Термостатируют при температуре 20°C в течении 20 минут. Взвешивают пикнометр с нефтепродуктом, заносят результат в Таблицу 9, как m_4 . Проводят 2 последовательных измерений.

Определение вязкости

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по работе с криотермостатом LOIPLT-912 техникой безопасности и ГОСТ 33-2000. Под Руководством лаборанта подготовить аппарат к работе.
2. Заполнить ванну рабочей жидкостью до уровня приблизительно 20 мм ниже края ванны. Рабочая жидкость выбирается исходя из температуры проведения анализа (Таблица 8).

Таблица 8 - Подбор рабочей жидкости.

Диапазон рабочих температур, °C	Рабочая жидкость
(-22 ÷ +15)	Спирт этиловый
(+15 ÷ +60)	Вода
(+60 ÷ +100)	Водно-глицериновая смесь

3. Подготовка и выбор вискозиметров

Вискозиметр типа ВПЖ (Рисунок 7.а) используют для прозрачных нефтепродуктов, вискозиметр типа ВНЖ (Рисунок 7.б) - для непрозрачных.

Вискозиметр типа ВПЖ	Вискозиметр типа ВНЖ
Испытуемый нефтепродукт заливают в чистый вискозиметр через трубку 1 так, чтобы ее уровень установился между метками M_3 и M_4 . На концы трубок 2 и 3	На отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Зажав каленом 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтепродуктом и засасывают его (с помощью резиновой груши) до метки M_4 , вискозиметр вынимают из сосуда и быстро перевертывают в нормальное положение. Снимают с внешней

<p>надевают резиновые трубки, при этом первая из них должна быть снабжена краном, вторая - краном и резиновой грушей.</p>	<p>стороны конца колена 1 избыток нефтепродукта и надевают кусочек резиновой трубки длиной 8-15 см с присоединенным закрытым краном. Затем открывают кран для заполнения жидкостью резервуара б и вновь его закрывают, когда жидкость заполнит приблизительно половину резервуара б.</p>
---	--

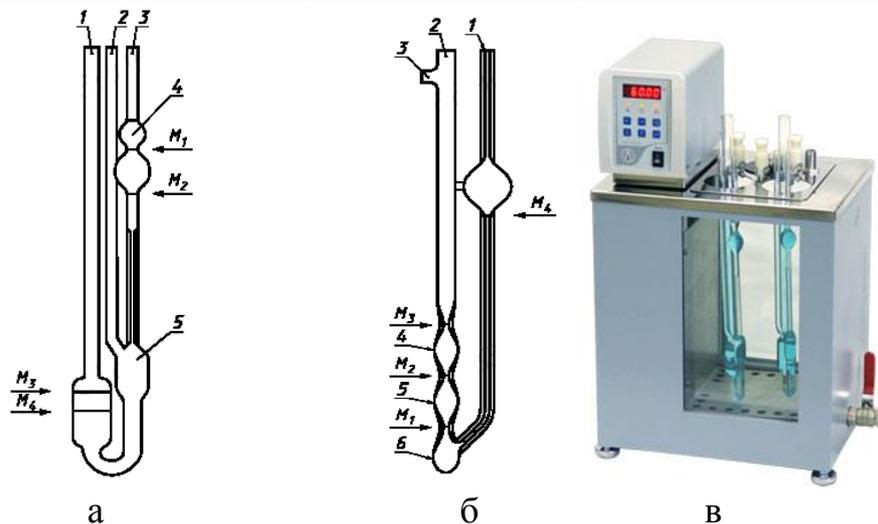


Рисунок 8 - Конструкции вискозиметров: а - ВПЖ; б - ВНЖ; в - термостат с вискозиметрами

4. При включении термостата сначала включить модуль терморегулирования, а затем модуль охлаждения. После этого перевести термостат в рабочий режим.
5. Провести эксперимент в зависимости от типа вискозиметра

Вискозиметр типа ВПЖ	Вискозиметр типа ВНЖ
<p>При температуре опыта вискозиметр выдерживают не менее 15 мин, после чего всасывают (грушей) при закрытой трубке 2 жидкость выше метки M_1 примерно до середины расширения 4 и перекрывают кран, соединенный с трубкой 3. Если вязкость нефтепродукта менее 500 сСт, открывают кран на трубке 3 и потом освобождают зажим на трубке 2. При более вязких нефтепродуктах сначала открывают трубку 2, затем измеряют время понижения уровня жидкости в трубке 2 от метки M_1 и M_2. Необходимо при этом обращать внимание на то, чтобы к моменту подхода уровня жидкости к M_1 в расширении 5 образовался "висячий уровень", а в капилляре не было</p>	<p>При температуре опыта вискозиметр выдерживают не менее 20 мин, после чего открывают колено 1 и, пользуясь секундомерами, измеряют время течения жидкости от метки M_1 до M_2 и от метки M_2 до M_3. По измеренному времени заполнения резервуара 5 вычисляют вязкость. Измеренное время заполнения резервуара 4 служит для контроля.</p>

пузырьков воздуха.	
--------------------	--

6. Измеренные значения заносят в Таблицу 9.
7. Проводят два последовательных измерения.

Таблица 9 - Экспериментальные данные.

<i>Определение плотности</i>				
Образец		$t_{\text{нп}}, ^\circ\text{C}$		Среднее значение
ρ (ареометр), кг/м ³		1	2	
#	m_1	m_2	m_3	m_4
1				
2				
<i>Определение вязкости</i>				
Рабочая жидкость				
Рабочая температура				
$\tau(M1 \rightarrow M2), \text{c}$				
$\tau(M2 \rightarrow M3), \text{c}$				

Обработка результатов:

Определение плотности

1. Постоянную пикнометра рассчитывают по формуле 2:

$$K = m_2 - m_1 \quad (2)$$

где: K - постоянная пикнометра;
 m_1 - масса сухого пикнометра, г;
 m_2 - масса пикнометра с жидкостью, г.

Расхождение между двумя параллельными определениями не должны превышать 1%.

2. Значение плотности нефтепродукта, рассчитывают по формуле 3:

$$\rho = (m_4 - m_3)/K \quad (3)$$

где ρ - плотность нефтепродукта, г/см³;
 m_3 - масса сухого пикнометра, г;
 m_4 - масса пикнометра с нефтепродуктом, г;
 K - постоянная пикнометра.

3. Сравнить значения плотностей, измеренных разными методами. Рассчитать относительную и абсолютную погрешность.

4. Привести плотность (используя среднее значение) к плотности при температуре 20°C

- пользуясь формулой 4:

$$\rho_{20} = \rho_t + y \cdot (t - 20) \quad (4)$$

где: ρ_t - плотность топлива, при температуре испытания, г/см³;
 y - средняя температурная поправка плотности (Таблица 10);
 t - температура, при которой проводится испытание, °C.

Таблица 10 - Таблица средних температурных поправок нефтепродуктов.

Плотность	Температурная поправка на 1 градус С	Плотность	Температурная поправка на 1 градус С
0,6900 – 0,6999	0,000910	0,8500 – 0,8599	0,000699
0,7000 – 0,7099	0,000897	0,8600 – 0,8699	0,000686
0,7100 – 0,7199	0,000884	0,8700 – 0,8799	0,000673
0,7200 – 0,7299	0,000870	0,8800 – 0,8899	0,000660
0,7300 – 0,7399	0,000857	0,8900 – 0,8999	0,000647
0,7400 – 0,7499	0,000844	0,9000 – 0,9099	0,000633
0,7500 – 0,7599	0,000831	0,9100 – 0,9199	0,000620
0,7600 – 0,7699	0,000818	0,9200 – 0,9299	0,000607
0,7700 – 0,7799	0,000805	0,9300 – 0,9399	0,000594
0,7800 – 0,7899	0,000792	0,9400 – 0,9499	0,000581
0,7900 – 0,7999	0,000778	0,9500 – 0,9599	0,000567
0,8000 – 0,8099	0,000765	0,9600 – 0,9699	0,000554
0,8100 – 0,8199	0,000752	0,9700 – 0,9799	0,000541
0,8200 – 0,8299	0,000738	0,9800 – 0,9899	0,000528
0,8300 – 0,8399	0,000725	0,9900 – 1,0000	0,000515
0,8400 – 0,8499	0,000712		

- пользуясь графическим методом (Рисунок 9):

Для этого по температурной шкале 1 откладывают точку измеренной температуры, а на средней шкале 2 точку измеренной плотности. Соединяют точки прямой линией (с помощью линейки) до пересечения со шкалой 3 - точка пересечения является значением плотности при 20°C.

Определение вязкости

5. Кинематическую вязкость рассчитывают по Формуле 5:

$$v = C \cdot \tau \quad (5)$$

где: v - кинематическая вязкость, мм²/с;

C - калибровочная постоянная вискозиметра, мм²/с²;

τ - время измеренное в результате эксперимента, с.

6. Рассчитать относительную и абсолютную погрешность в определении кинематической вязкости.

7. Динамическую вязкость рассчитывают по Формуле 6:

$$\eta = v \cdot \rho \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

где: η - динамическая вязкость, МПа·с;

ρ - плотность нефтепродукта при температуре определения кинематической вязкости, кг/м³.

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

Контрольные вопросы:

1. Какая бывает вязкость?
2. Что такое относительная плотность?
3. В чем заключается ареометрический метод определения плотности?
4. Какие бывают нефти по значению плотности?
5. Что такое градусы API?
6. К какой температуре приводят плотность? Какими методами это делают?

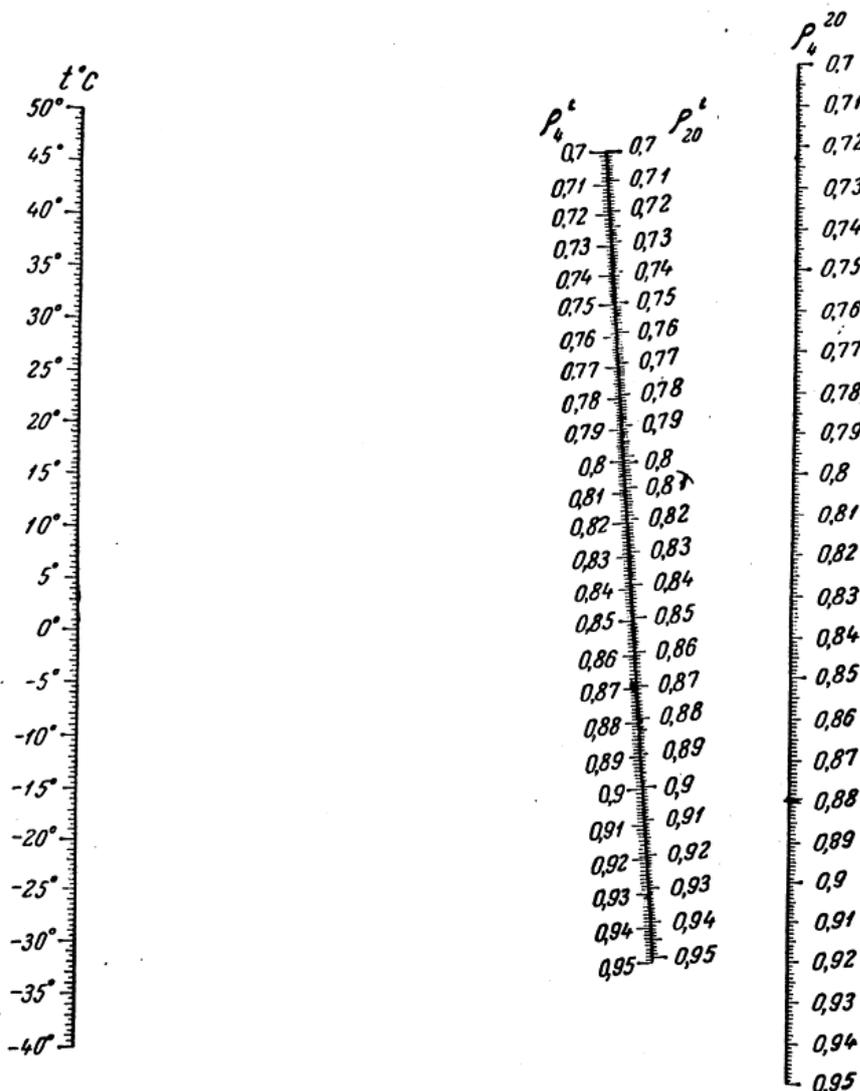


Рисунок 9 - Номограмма для перевода плотности при температуре измерения в плотность при 20°C.

Литература:

1. ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности».

2. ГОСТ 33-2000 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости».
3. Инструкция по эксплуатации Термостата вискозиметрического LOIPLT-912
4. Элверс Б. Топлива. Производство, применение, свойства. Справочник Издательство: "Издательство Профессия" год издания 2012 г.
5. Спейт Дж. Анализ нефти. Справочник "Издательство Профессия" год издания 2012 г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5 **«Определение температуры вспышки»**

Теоретическая часть

Одними из важнейших показателей качества нефтепродуктов является огнестойкость. Основными показателями огнестойкости нефти и нефтепродуктов является температура вспышки, температура воспламенения и температура самовоспламенения. *Температура вспышки* – это самая низкая температура жидкого горючего вещества, при которой образуются пары этого вещества, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, причем горение самого вещества не наблюдается. Другими словами температура вспышки – это такие температурные условия, при которых нефтепродукты становятся огнеопасными при разливе, или нахождении в открытом сосуде, и является критерием разделяющим нефтепродукты по степени огнеопасности (Таблица 11). Таким образом, эта характеристика оказывается одновременно мерой летучести и мерой воспламеняемости. По температуре вспышки нефтепродукты подразделяют на легковоспламеняющиеся ($t_{всп} < 61^{\circ}\text{C}$) и горючие ($t_{всп} > 61^{\circ}\text{C}$). *Температура воспламенения* – это та температура, при которой пары, образующиеся над поверхностью горючей жидкости, воспламеняются и горят, под воздействием источника зажигания (индукционный период не менее 5 секунд).

Нефтепродукты могут воспламеняться и без наличия открытого пламени. *Температура самовоспламенения* – это температура, при которой пары горючих жидкостей воспламеняются без поднесения к ним открытого огня. Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит не от испаряемости, а от их химического состава, наибольшей температурой самовоспламенения обладают ароматические углеводороды, а также богатые ими н/п, наименьшей - парафиновые углеводороды. Чем выше молекулярная масса углеводородов, тем ниже температура самовоспламенения, т.к. она зависит от окислительной способности. С повышением молекулярной массы углеводородов их окислительная способность возрастает, и они вступают в реакцию окисления при более низкой температуре: если бензины самовоспламеняются при температурах выше 500°C , то дизельные топлива при $300 - 330^{\circ}\text{C}$.

Таблица 11 – Классификация нефтепродуктов по степени
огнеопасности.

Класс огнеопасности	Температура вспышки, °С	Типы нефтепродуктов
I	Ниже 28	Бензины, лигроины
II	28-45	Керосины
III	45-120	Мазуты, дизельное и и моторное топливо
IV	Выше 120	Масла, битумы, асфальты, парафин

Следует отметить, что при определении температуры вспышки бензинов и легких нефтей определяют верхний предел взрываемости, а для остальных нефтепродуктов – нижний.

Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов. По температуре вспышки можно судить о наличии примесей более низкокипящих фракций в тех или иных товарных или промежуточных нефтепродуктах.

Для индивидуальных углеводородов существует определенная количественная связь температуры вспышки и температуры кипения, выражаемая соотношением:

$$T_{\text{всп}} = 0,736 T_{\text{кип}}, \quad (1)$$

где $T_{\text{всп}}$ – температура вспышки, °К;

$T_{\text{кип}}$ - температура кипения, °К.

Стандартизованы два метода определения температуры вспышки нефтепродуктов в открытом (ГОСТ 4333-87) и закрытом (ГОСТ 6356-75) тиглях. Разность температур вспышки одних и тех же н/п при определении в открытом и закрытом тиглях весьма велика. В последнем случае требуемое количество нефтяных паров накапливается раньше, чем в приборах открытого типа. Кроме того, в открытом тигле образовавшиеся пары свободно диффундируют в воздух.

Экспериментальная часть

Цель работы определение температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле.

Оборудование и реактивы:

1. Аппарат для определения температуры вспышки в закрытом тигле ТВЗ-ЛАБ-01
2. Колба с притертой стеклянной пробкой, объемом 100 мл
3. Газовый баллон с пропан-бутановой смесью
4. Образец нефтепродукта (керосин, авиационное и дизельное топливо, моторное масло)

В лабораторных условиях процесс определения температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле проводят в установке ТВЗ-ЛАБ-01. Схема устройства представлена на Рисунке 10.

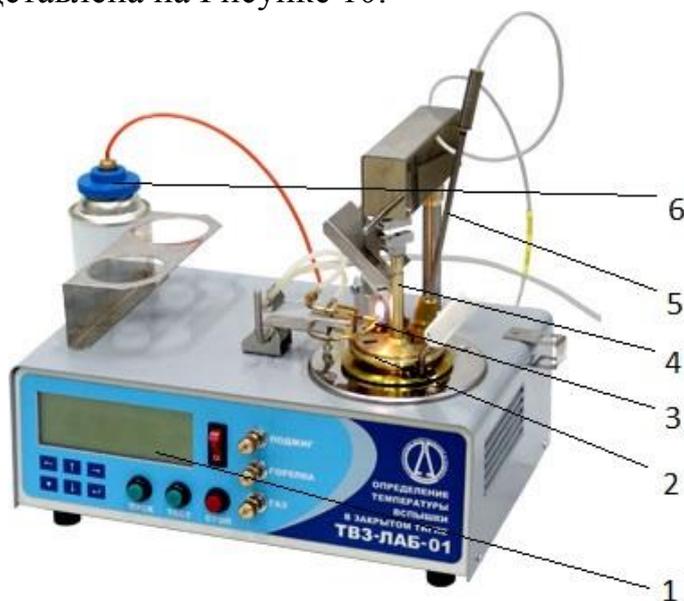


Рисунок 10 – Схема установки «ТВЗ-ЛАБ-01»; 1 –панель управления, 2 – тигель, 3 – горелки, 4 – перемешивающее устройство, 5 – термопара, 6 - баллон с газом.

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по работе на приборе ТВЗ-ЛАБ-01 техникой безопасности и ГОСТ 6356-75. Под Руководством лаборанта подготовить аппарат к работе.
2. С помощью Таблицы 12 подобрать программу проведения анализа для исследуемого образца.
3. Подключить аппарат к газовому баллону с помощью специального переходника.
4. Исследуемый образец помещают в стеклянную колбу (2/3 от ее общего объема) и перемешивают в течении 5 минут встряхиванием.
5. Помещают образец нефтепродукта в тигель так, чтобы уровень жидкости находился на уровне метки на внутренней стороны тигля.
6. Собрать установку, согласно инструкции по эксплуатации.
7. Подключить аппарат к сети электропитания. Клавишами ↑ и ↓ выбрать программу для проведения анализа.
**Предварительно, по литературным данным подбирается теоретический диапазон, в котором содержится температура вспышки для исследуемого образца нефтепродукта (Таблица 13).*
8. Произведите поджиг горелок по следующему механизму:
 - Откройте вентиль "ГАЗ" на 2-4 оборота.
 - Откройте вентиль "ГОРЕЛКА" и зажгите рабочую горелку.

- При помощи вентиля "ГОРЕЛКА" отрегулировать величину пламени - форма пламени должна быть близка к шару, диаметром 4 мм.
 - Откройте вентиль "ПОДЖИГ" и отрегулируйте так, чтобы обеспечить уверенный поджиг рабочей горелки в случае ее погасания в ходе эксперимента.
9. При помощи ручки опустить горелки в рабочее (горизонтальное) положение.
 10. нажмите кнопку "ПУСК" для начала эксперимента.
 11. Момент вспышки фиксируется визуально. При появлении вспышки следует нажать кнопку "СТОП".
 12. Перенести информацию с дисплея в Таблицу 14.
 13. Провести повторный эксперимент, с целью воспроизводимости данных.

Таблица 12 - Программы аппарата ТВЗ-ЛАБ-01 для проведения эксперимента.

№ програ ммы	Значение рабочих параметров				
	Начальная температура, °С	Конечная температура, °С	Приращение температуры, °С	Скорость нагрева, °С/мин	Перемешивание, об/мин
1	40	220	1,0	5,5	120
2	20	370	5,5	10,0	120
3	120	200	2,0	2,0	60
4 – 10	130	180	2,0	5,5	120
11 – 20	130	180	2,0	5,5	120

Таблица 13 - Теоретические данные о термических характеристиках нефтепродуктов.

Наименование	Температура вспышки, °С	Температура самовоспламенения, °С
Дизельное топливо	57	250
Керосин	116	290
Авиационное топливо	28	220
Вазилиновое масло	122	300
Машинное масло	164	280
Трансформаторное масло	135	240

Таблица 14 - Экспериментальные данные.

Параметр	Значение	
Образец		
Теоретическое значение $t_{вспт}, ^\circ\text{C}$		
Программа		
Начальная температура $t_n, ^\circ\text{C}$		
Конечная температура $t_k, ^\circ\text{C}$		
Приращение температуры, $^\circ\text{C}/\text{мин}$		
Перемешивание, об/мин		
Продолжительность эксперимента, мин		
Температура вспышки, $t_{всп}, ^\circ\text{C}$		

Обработка результатов:

1. Рассчитать относительную и абсолютную погрешность в определении температуры вспышки нефтепродуктов по экспериментальным данным Таблицы 14.
2. Оценить исследуемый образец с помощью таблицы 13.

Контрольные вопросы:

1. Какие бывают показатели огнестойкости нефтепродуктов?
2. От чего зависит температура вспышки?
3. К какому классу огнестойкости относят дизельное топливо?
4. Для каких нефтепродуктов температуру вспышки определяют по верхнему пределу, а для каких по нижнему?
5. Как связана температура вспышки с температурой кипения (для индивидуальных углеводородов)?

Литература

1. ГОСТ 6356-75 «Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле».
2. Инструкция по эксплуатации Apparata для определения температуры вспышки в закрытом тигле ТВЗ-ЛАБ-01.
3. Ранд С.Дж. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и применение "Издательство Профессия" год издания 2012 г.
4. «Справочник нефтехимика» в 2-х томах, под ред. Огородникова С.К., Т.2"Химия" год издания 1978 (2013)г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6 «Определение содержания воды в нефти»

Теоретическая часть

Вода является обычным спутником сырой нефти, добываемой из недр. Содержание воды в продуктах переработки, в частности, в очищенных маслах и в легких горючих (бензин, лигроины, керосины), обычно настолько ничтожно, что практически этой величиной можно пренебречь за исключением, конечно, случаев обводнения нефтепродуктов и использования их в качестве растворителей для проведения химических реакций.

Вода может содержаться в нефти и нефтепродуктах либо в виде *взвеси*, и тогда она легко отстаивается при хранении, либо в виде *эмульсии*, защитные пленки которой могут быть образованы солями нефтяных кислот, смолистыми веществами, частицами глины и т.д.; в этом случае приходится прибегать к особым приемам обезвоживания. Обводненные смазочные масла, даже в том случае, когда они содержат воду в виде грубой взвеси, после отстоя продолжают оставаться мутными. Причиной этого являются следы воды, содержащиеся в продукте либо в виде тончайших капелек, оседанию которых препятствует сопротивление молекул масла (вязкость), либо в виде очень тонкой эмульсии. Для осветления таких масел в большинстве случаев прибегают к продуванию нагретого масла струей воздуха или к вакуум-сушке. Применение последней предпочтительнее, так как позволяет избежать окисляющего действия кислорода воздуха.

Содержание воды в нефти и нефтепродуктах крайне нежелательно. При переработке сильно обводненных нефтей создается опасность перебросов, разрушения аппаратуры вследствие создания больших давлений и проч. В сырых нефтях обычно находится буровая вода, содержащая в себе значительное количество минеральных солей и кислот. Катионами этих солей чаще всего являются Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , значительно реже K^+ ; обычно анионы буровых вод Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . Нередко в состав буровых вод входят недиссоциированные окиси Al_2O_3 , Fe_2O_3 и особенно SiO_2 , находящиеся в коллоидном состоянии. В процессе перегонки нефти хлористые соли буровой воды, особенно MgCl_2 , являются источником хлористого водорода, что вызывает сильнейшую коррозию нефтеперегонной аппаратуры. Таким образом, и с этой точки зрения содержание воды в нефти крайне вредно.

Присутствие воды в топочных мазутах значительно уменьшает их ценность, так как понижает их теплотворную способность. Что касается смазочных масел, топлива для двигателей и других подобных продуктов, по совершенно понятным причинам, наличие в них воды недопустимо. Это не значит, однако, что масло или горючее должно быть совершенно освобождено от влаги. Такому освобождению мешает способность нефтепродуктов физически растворять воду, правда, в очень незначительных количествах. Удалить эту растворенную воду в заводских условиях сложно. В том случае, если это необходимо, физически растворенную воду удаляют

химическими методами (осушителями). Обычно в техническом анализе нефтепродуктов под отсутствием содержания воды понимают отсутствие суспензионной воды.

К способам определения воды в нефтепродуктах относятся *качественные* испытания на воду и *количественные* способы определения содержания воды. Качественные испытания, как правило, позволяют открывать, наряду с суспензионной и эмульсионной, также растворенную воду; количественные способы в большинстве случаев либо вовсе не открывают растворенной воды, либо открывают ее частично.

Одним из основных методов количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах является метод по Дину и Старку. Этот метод принят в качестве стандартного ГОСТ 2477-65, так же используется почти во всех странах мира. Метод применим для определения воды в нефти, жидких нефтепродуктах, пластичных смазках, парафинах, церезинах, восках и битумах. Сущность метода – нагрев нефтепродукта с нерастворимым в воде растворителем и измерение объема сконденсированной воды. Прибор для определения воды по Дину и Старку изображен на Рисунке 11.

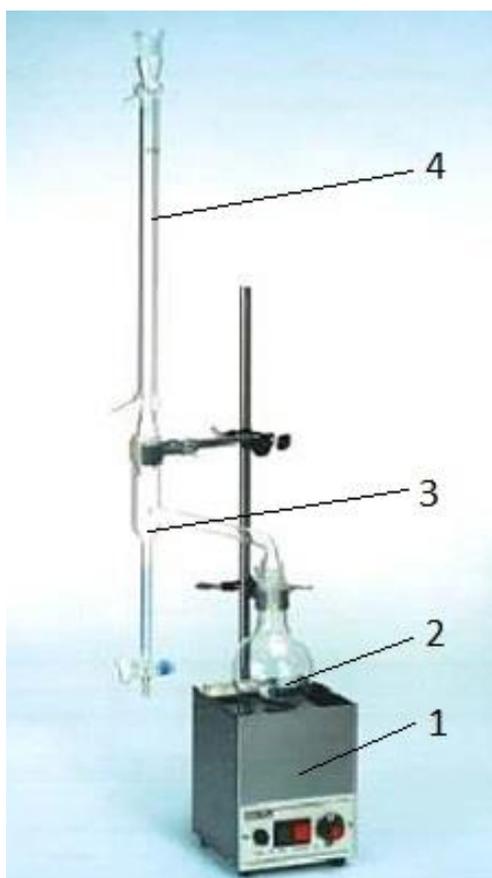


Рисунок 11 - Прибор Дино-Старка: 1 - нагревательный элемент, 2 - колба, 3 - ловушка, 4 - холодильник.

Экспериментальная часть

Цель работы Определение содержания воды в нефти методом Дина-Старка.

Оборудование и реактивы:

1. Прибор Дина-Старка
2. Колба на 50 мл
3. Перемешивающее устройство типа ПЭ-6300
4. Лабораторные весы с точностью 0,01 г
5. Тoluол
6. Кипелки
7. Образец нефти

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с ГОСТ 2477-65 и техникой безопасности. Под руководством лаборанта собрать прибор Дина-Старка.
2. Пробу нефти тщательно перемешивают в течении 5 минут.
3. В колбу прибора отвешивают 25 г продукта
4. Прибавляют с помощью пипетки 25 мл толуола.
5. В колбу добавляют кипелки, тщательно перемешивают и собирают прибор.
6. Собрав прибор, пускают в холодильник воду.
7. Начинают нагревание нефти, таким образом, чтобы из конца трубки холодильника падало 2-4 капли в секунду.

Конденсирующиеся в холодильнике пары стекают в пробирку, причем вода собирается в ее нижней, градуированной части. Если пробирка вся наполнилась жидкостью, то избыток последней стекает обратно в колбу по изогнутой отводной трубке. Иногда под конец определения в трубке холодильника задерживаются капли воды, их смывают посредством кратковременного более сильного кипячения, а если это не помогает, то сталкивают на дно градуированной пробирки приемника медной или стеклянной палочкой с надетым на ее конец кусочком каучуковой трубки.

8. Перегонку продолжают до тех пор, пока уровень воды в пробирке не перестанет изменяться.

**Если при этом растворитель имеет мутный вид, то пробирку выдерживают в течение 30 минут в водяной бане с температурой 60 - 70°C для осветления растворителя, а затем, после охлаждения до комнатной температуры отсчитывают содержание воды.*

9. Провести два последовательных определения.

Обработка результатов:

1. Разница между двумя параллельными определениями не должна превышать одного деления градуировки приемника.

2. Если количество воды меньше половины нижнего деления ловушки, то оно считается следами.

3. Расчет содержания воды в весовых процентах определяют по формуле:

$$X = V/G \cdot 100 \quad (1)$$

где: X - содержание воды, (масс.)%;

V - объем воды в приемнике-ловушке;

G - навеска продукта в г.

Контрольные вопросы:

1. В каком состоянии вода может содержаться в нефти?
2. Как сказывается содержание воды на качество нефтепродуктов?
3. В чем заключается метод Дина-Старка?
4. Каким методом удаляют растворенную воду из нефтепродуктов?

Литература:

1. ГОСТ 2477-65 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды».
2. «Справочник нефтепереработчика», под ред. Ласточкина Г.А., Радченко Е.Д., Родин М.Г. «Химия» год издания 1986 (2013) г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7 «Изучение нефти методом Фурье-ИКС»

Теоретическая часть

Инфракрасную спектроскопию можно использовать для определения типа нефтей. По отношению сигналов колебания аренов и парафинов определяется такой показатель, как *ароматизированность* нефтей.

Применение ИК-спектроскопии для структурно-группового анализа алкано-циклоалкановых фракций позволяет получать качественные и количественные характеристики структурных фрагментов гипотетической средней молекулы. По характеристическим полосам поглощения ведут расчет среднего содержания метиленовых групп в алкильных цепях различной длины. По полученным данным можно приблизительно оценить степень разветвленности алифатических цепей, которая связана с октановым числом топлив.

Достаточно широко используют ИК-спектроскопию и для исследования гетероатомных соединений нефти после ее выделения и разделения на узкие фракции.

Наличие в нефти серо- и кислородсодержащих соединений требует сооружения специальных установок очистки. Следовательно, для проведения качественной нефтепереработки необходимы сведения о содержании в нефти серы, кислорода и других элементов. Стандартные исследовательские

методы (а также методы, определенные ГОСТом) для изучения элементного анализа основаны на деструкции нефтяной фракции или нефтепродукта (сжигание для определения серы, углерода и водорода, деструктивное окисление для определения азота). Кроме того, они трудоемки и длительны. В свою очередь, ИК-спектроскопия позволяет провести быстрый анализ без разложения образца. Благодаря наличию в спектре резко выделяющихся характеристических полос колебания связей серы, кислорода с углеродом и водородом, возможно определение качественного и количественного содержания этих соединений даже во фракции, состоящей из сотен соединений.

Данные элементного и структурно-группового состава узких фракций масел и тяжелых остатков, из которых выделение индивидуальных соединений практически невозможно, позволяет значительно расширить представления о структуре веществ, входящих в эти фракции, и построить модель их «средней» молекулы.

Фурье-ИК-спектроскопия (Фурье-ИКС) – это широко известная и проверенная технология анализа для идентификации неизвестных химических веществ. Метод основан на микроскопическом взаимодействии инфракрасного света с химическим веществом посредством процесса поглощения и в результате дает набор диапазонов, называемый спектром (данный спектр уникален для химического вещества и служит «молекулярным отпечатком»). Помимо того, что Фурье-ИКС – это широко применимый метод, в ней используется анализ присущих свойств химического вещества, благодаря этому Фурье-ИКС очень подходит для сопоставления со спектральной библиотекой. С помощью обширной базы данных подход сопоставления со спектральной библиотекой дает возможность быстро идентифицировать тысячи химических веществ на основании их уникального «молекулярного отпечатка».

Кроме того что поглощение характерно для отдельных групп атомов, его интенсивность прямо пропорциональна их концентрации. Таким образом, измерение интенсивности поглощения дает после простых вычислений количество данного компонента в образце.

Физический смысл метода Фурье-ИКС: Источник излучает электромагнитные волны в инфракрасном диапазоне. Электромагнитное излучение проходит через интерферометр Майкельсона и исследуемый образец (пробу). Детектор регистрирует зависимость интенсивности выходящего из интерферометра светового потока от оптической разности хода в разных плечах интерферометра. В интерферограмме содержится полная информация о спектральном составе излучения.

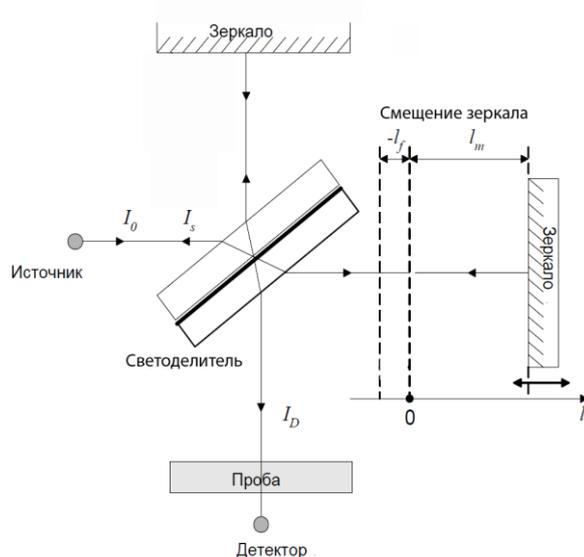


Рисунок 12 – Схема измерений по методу Фурье-ИКС.

Экспериментальная часть

Цель работы Изучение состава нефти методом инфракрасной Фурье спектроскопии

Оборудование и реактивы:

1. ИК-Фурье спектроскопии TENZOR 37
2. Пластины из бромида калия
3. Пипетки
4. Этиловый спирт
5. Образец нефти

Порядок выполнения работы:

1. Нефть наносят капельным способом с помощью пипетки на пластинку из материала, прозрачного в исследуемой области (например, KBr, NaCl). Сверху помещается другая аналогичная пластинка. В итоге получаем «сэндвич», где объект исследования находится между двумя пластинками.
2. Толщина поглощающего слоя обычно устанавливается вручную с помощью прижима пластинок от 0.005 до 0.1 мм.
3. Затем этот «сэндвич» устанавливается в стандартный соответствующий держатель образца из комплекта прибора.
4. Перед выполнением работы следует внимательно ознакомиться с руководством пользователя ИК-Фурье спектрометра TENSOR 37 и программой OPUS, с помощью которой осуществляется управление экспериментом.
5. Включите спектрометр, загрузите компьютер и активируйте программу OPUS.
6. . В основном меню выберите опцию «Измерение» и нажмите «Расширенное измерение». На экране появится окно, в котором:
 - а) вводим параметры образца;

- б) снимаем спектр фона;
- в) снимаем спектр образца;
- г) проводим компьютерную обработку полученного сигнала.

7. После окончания работы осторожно вытрите KBr-окна ватным диском, смоченным в спирте.

**Контакт пластинок KBr с водой, жиром, потом и др. веществами выводит эти пластинки из строя.*

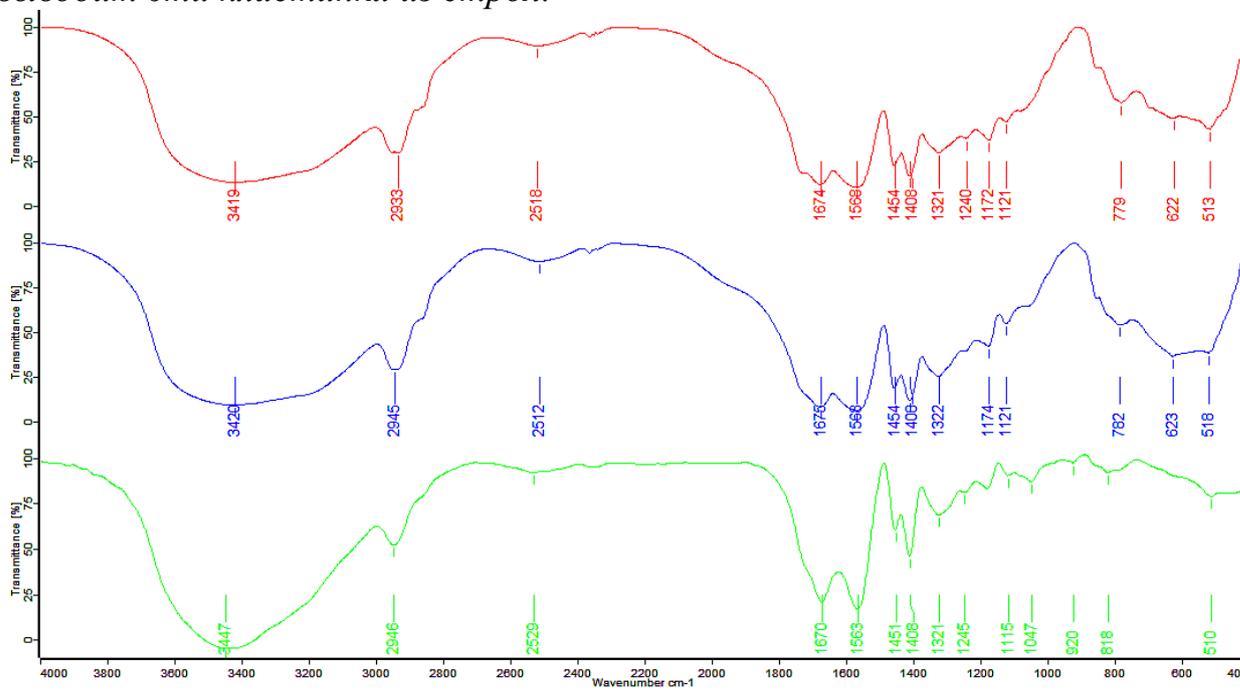


Рисунок 13 – Спектры различных образцов нефтей, полученных на ИК-Фурье спектрометре TENZOR 37.

Обработка результатов:

1. Провести обработку полученного спектра с помощью библиотеки спектров OPUS.
2. Пользуясь таблицей, найдите характеристичные частоты для функциональных групп нефти и идентифицируйте их.
3. Составить полное описание химического строения изученного образца нефти.

Контрольные вопросы:

1. Что подразумевается под ароматизированностью нефтей и нефтепродуктов?
2. Что такое молекулярный отпечаток?
3. В чем заключается физический смысл Фурье-ИКС?
4. Для каких целей используется метод инфракрасной спектроскопии в нефтехимии?

Литература

1. Инструкция по эксплуатации инфракрасного Фурье-спектрометра TENZOR 37.
2. Поконова Ю. Нефть и нефтепродукты. СПб, Из-во Промис, 2003.
3. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. М., Техника, 2004.
4. Смит А. «Прикладная ИК-спектроскопия»

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8 «Определение содержания серы в нефти»

Теоретическая часть

Сера и ее соединения являются постоянными составляющими частями сырой нефти. Большое количество серы в нефти увеличивает расходы на ее транспортировку, усложняет переработку и ухудшает качество нефтепродуктов, активно действует на металлы. Широкое применение различных видов топлива на основе нефти (бензин, керосин, мазут и другие) на автомобильном, судовом и авиационном транспорте и для выработки электроэнергии приводит к загрязнению атмосферы продуктами горения, в первую очередь сернистым газом, что непосредственно угрожает здоровью людей и вызывает кислотные дожди, снижающие плодородие почвы. В связи с этим содержание серы, как в сырой нефти, так и в продуктах ее переработки регламентируется множеством национальных и международных стандартов.

В зависимости от массовой доли серы в России нефть подразделяют на четыре класса (ГОСТ Р 51858-02. Нефть. Общие технические условия): малосернистая, сернистая, высокосернистая, особо высокосернистая. Контроль на содержание серы подлежит каждая товарная партия нефти. При этом концентрация серы в российской нефти имеет значения от 0,05 % (Ямало-Ненецкий автономный округ) до 3,5 % (Республика Башкортостан). Нефтеперерабатывающие организации также вынуждены контролировать содержание серы на всех технологических этапах и при оформлении паспорта качества товарной продукции. При этом диапазон анализируемых концентраций в соответствии с действующими в России ГОСТами на нефтепродукты может составлять от 0,015 до 0,5 % и выше.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Физическая сущность РФА объясняется классической моделью взаимодействия излучения с атомом вещества. На рисунке представлена классическая модель атома.

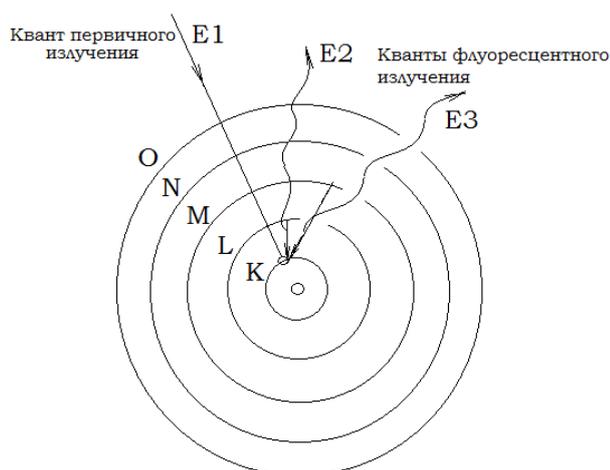


Рисунок 14 – Классическая модель атома.

Электронные оболочки, начиная от ядра атома, обозначаются буквами латинского алфавита: К, L, M, N, O и т.д. Чем дальше от ядра, тем больше возрастает сложность этих оболочек, растет число энергетических подуровней и число электронов на них, уменьшается энергия связи электрона с атомом. Квант электромагнитного излучения возникает в случае перехода электрона с одной из удаленной от ядра оболочки на более близкую к ядру оболочку при наличии в ней вакансии, образующейся в результате ионизации. При этом энергия излученного кванта определяется разностью энергий уровней, между которыми произошел переход электрона. В результате бомбардировки атомов образца рентгеновскими квантами, исходящими из рентгеновской трубки, выбивается один из электронов атома с одной из ближайших к ядру оболочек К-, L-, M- и образуется вакансия на соответствующей оболочке.

Процесс возбуждения рентгеновской флуоресценции носит вероятностный характер, т.е. возникновение разных линий определяется вероятностью соответствующих переходов, этим определяется и «яркость» различных линий спектра. Первичный квант E1 выбивает электрон на К-оболочке, где образуется вакансия, которая заполняется электроном с L-, M- и происходит излучение вторичного (флуоресцентного) кванта. В процессе одновременно участвует огромное число атомов, в то же самое время происходят и те и другие переходы, но вероятность перехода с ближайшего (L) уровня в несколько раз выше, поэтому количество излученных квантов E2, определяемых переходом L-K, в то же число раз больше, чем для случаев перехода M-K (E3). «Яркость» возникающих при этом линий рентгеновского спектра различна в той же пропорции.

Все линии, образующиеся при заполнении вакансии на К-уровне относятся к так называемой К-серии, а внутри серии эти линии обозначаются буквами греческого алфавита (α , β , γ ...). Аналогично, при образовании вакансии на L-оболочке и дальнейшем ее заполнении образуются линии, называемые L-серией. Переходу L-K отвечает K_{α} линия, переходу M-K отвечает K_{β} -линия и т.д.

Принцип работы рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра «СПЕКТРОСКАН-МАКС GV»

Прибор «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» предназначен для качественного и количественного рентгенофлуоресцентного анализа в диапазоне от натрия (11 Na) до урана (92 U). В работе спектрометра используется рентгеновская трубка для облучения анализируемого объекта, в результате чего образец сам начинает излучать (флуоресцировать) в рентгеновском диапазоне. По спектральному составу этого вторичного излучения определяют элементный состав анализируемого образца. Каждый химический элемент имеет свои характеристические спектральные линии. Таким образом, наличие или отсутствие в спектре образца тех или иных линий говорит о присутствии или отсутствии соответствующих химических элементов в анализируемом образце.

Существуют различные способы выделения из флуоресцентного излучения интересующих аналитика линий. Приборы, использующие квантово-энергетические свойства электромагнитного излучения, называют энергодисперсионными. Спектрометры, которые используют волновые свойства электромагнитного излучения, а именно его способность дифрагировать на физических препятствиях называют кристалл-дифракционными. «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» является спектрометром с волновой дисперсией. Это значит, что для выделения рентгеновского излучения с той или иной длиной волны λ используют дифракцию излучения на кристаллической решетке.

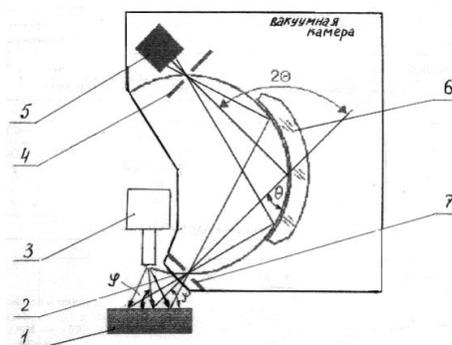


Рисунок 15 – Рентгенооптическая схема: 1 – исследуемый образец, 2 – окно вакуумной камеры, 3 – рентгеновская трубка, 4 – выходная щель, 5 – блок детектирования, 6 – кристалл-анализатор, 7 – входная щель.

Под действием электрического поля, разгоняемые разностью потенциалов порядка 40 кВ между катодом и анодом, электроны устремляются внутри рентгеновской трубки к аноду и фокусируются на выходном окне, которое представляет собой бериллиевую пластинку. На внутренней стороне пластинки напылен слой металла в несколько микрон толщиной – материал анода. Электроны, поглощенные материалом анода, возбуждают атомы этого материала, а те, в свою очередь, в результате электронных переходов испускают кванты рентгеновского излучения, которое, пройдя сквозь окно трубки, «освещает» поверхность

образца и через входную щель 7 попадает на фокусирующий кристалл-анализатор 6, установленный под определенным углом θ . При падении пучка света на кристалл из спектра образца выделяется характеристическая линия, соответствующая условиям отражения по закону Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

где n – порядок отражения ($n = 1, 2, \dots$)

λ – длина волны падающего излучения, А

d – межплоскостное расстояние кристалл-анализатора, А

θ – угол падения излучения на кристалл, град.

Выделенное излучение кристалл-анализатор 6 фокусирует в приемную щель 4 блока детектирования 5, сигнал с которого поступает на вход усилителя-дискриминатора, затем на вход счетного устройства. Число импульсов, зарегистрированное за установленное время экспозиции пропорционально содержанию соответствующего химического элемента в образце.

Экспериментальная часть

Цель работы - ознакомление с основами рентгенофлуоресцентного анализа и определение наличия серы в нефти с использованием спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС GV.

Оборудование и реактивы:

1. Рентгеновский спектрометр СПЕКТРОСКАН МАКС-GV
2. Кюветы измерительные
3. Пленка полиэтилентерефталатная
4. Образец моторного топлива (бензин, авиационный керосин)



Рисунок 16 – Состав аппарата «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV»: 1 – спектрометрический вакуумный блок, 2 – устройство водяного охлаждения, 3 – вакуумный насос, 4 – компьютер.

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с порядком работы на спектрометре и техникой безопасности.
2. Под руководством лаборанта подготовить прибор к работе:
 - а) включить сетевой фильтр «Pilot»;

- б) включить источник бесперебойного питания нажатием правой нижней кнопки (удерживать в течение 3-5 секдо звукового сигнала);
- в) нажать кнопку «Power» (на задней панели прибора слева) – загорится индикатор 1 на передней панели спектрометра;
- г) через 5 мин подать высокое напряжение, повернув ключ 5 по часовой стрелке на 90 градусов (загорится фонарь);
- д) включить компьютер;
- е) прогреть трубку в течение 45 мин.



Рисунок 17 – Спектрометрический блок: 1 – световой индикатор включения сети, 2 – пробозагрузочное устройство, 3 – крышка, 4 – корпус, 5 – ключ для включения высокого напряжения.

3. Подготовить пробу к анализу: налить нефть в кювету. Уровень образца в кювете должен быть чуть выше уступа, находящегося в верхней части корпуса. Плотнo натянув зафиксировать пленку с помощью обсадного кольца 2, закрепить пленку зажимным кольцом 3 до характерного щелчка.

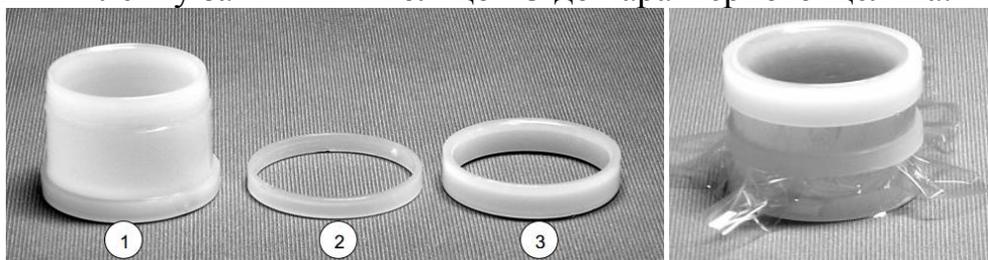


Рисунок 18 – Кювета жидкостная: 1 – корпус кюветы, 2 – обсадное кольцо, 3 – зажимное кольцо.

При использовании кювет перед каждым применением их очищают и сушат. Для каждого образца требуется новый (неиспользованный) кусочек рентгеновской пленки для кюветы. Избегать касания руками внутренней поверхности кюветы, части пленки внутри кюветы, так как при анализе низких концентраций серы отпечатки пальцев могут повлиять на показание прибора. Морщины на пленке влияют на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей, поэтому для обеспечения достоверных результатов важно, чтобы пленка была натянутой и чистой.

4. Открыть основную рабочую программу прибора «SpV-4296» на рабочем столе компьютера

5. Проверить готовность спектрометра к анализу: открыть вкладку «Настройки», выбрать программу «Управление ВИП», в открывшемся окне

«ВИП-250» в меню «Статус» должен гореть зеленым цветом параметр «Готов».

6. Открыть во вкладке «Исследования» программу «Измерение SPW спектров»:

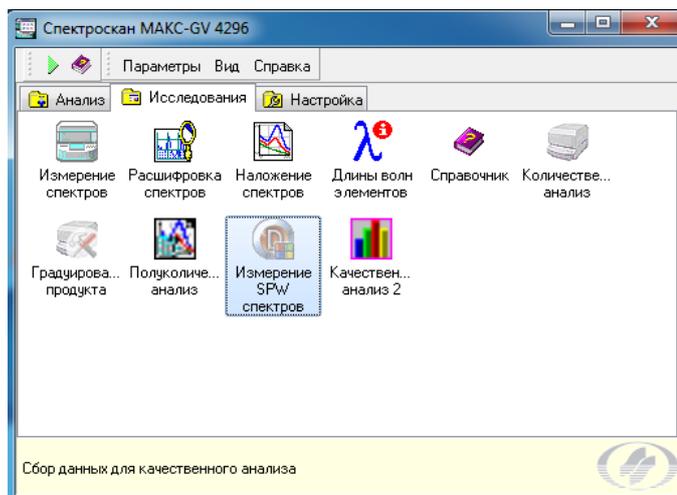


Рисунок 19 – Диалоговое окно программы SPW

7. Создать новый образец. Для этого в программе «Мастер образцов»: задать имя, адрес папки в которой необходимо сохранить спектр, можно ввести краткое описание исследуемого образца, и указать номер гнезда, в которое будет помещен образец. Нажать «Вперед».

8. Указать метод сканирования – «Задать элементы». В «Таблица» выбрать определяемый элемент - сера S. «Вперед». С помощью функции «Изменить» увеличить время экспозиции до 4 сек. для обоих диапазонов. «Вперед».

9. Установить кювету в пробозагрузочное устройство 2 спектрометра. Для этого в меню «Гнезда» выбрать функцию «Вывести под загрузку». Установить образец в гнездо и нажать «ок».

10. Запустить измерения «Измерения» - «Пуск».

Обработка результатов:

1. По окончании измерений открыть в программе «Качественный анализ» измеренный спектр.

2. Провести идентификацию спектра образца бензина, определив присутствующие на нем пики.

3. Сделать вывод о присутствии в образце серы.

4. Сохранить измеренный спектр в графическом редакторе и включить в отчет о лабораторной работе.

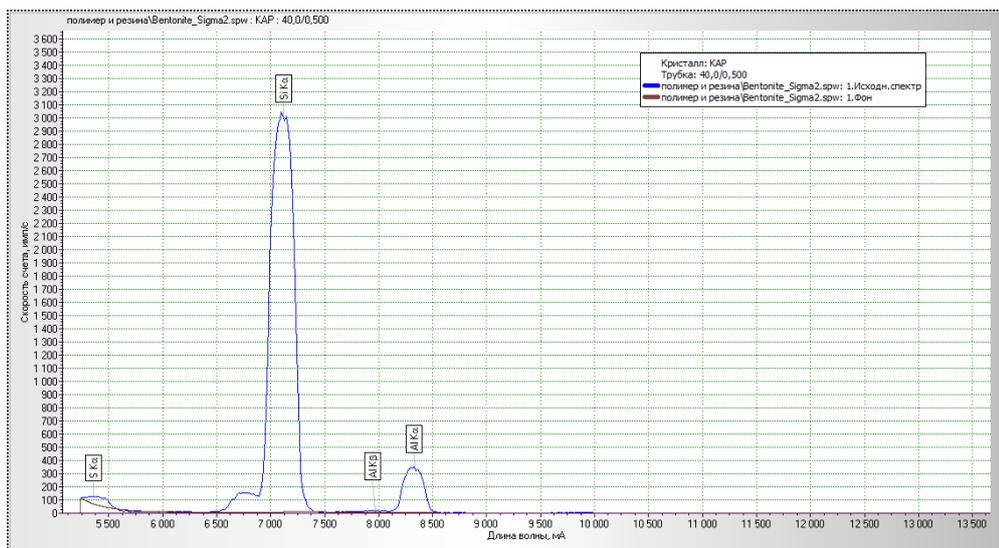


Рисунок 20 – Образец спектра, полученный на «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV».

Контрольные вопросы:

1. Физическая сущность рентгенофлуоресцентного метода анализа?
2. Характеристическое излучение элемента?
3. Устройство прибора для рентгенофлуоресцентного анализа?
4. Принцип работы спектрометра СПЕКТРОСКАН МАКС-GV?
5. Виды рентгенофлуоресцентных спектрометров?

Литература:

1. Аппарат рентгеновский для спектрального анализа СПЕКТРОСКАН МАКС-GV. Паспорт РА5.000.000 ПС.
2. Новиков Е.А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2008. № 1. С. 28-34.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9 **«Определение свинца в автомобильном бензине»**

Теоретическая часть

Проблема загрязнения окружающей среды свинцом и его соединениями является острой и опасной. Основным источником загрязнения атмосферного воздуха свинцом в РФ является автотранспорт, использующий свинецсодержащий бензин.

Одним из способов повышения детонационной стойкости топлив является добавление к ним антидетонаторов, т. е. химических соединений, которые существенно увеличивают детонационную стойкость. В качестве такого вещества до 2002 года при производстве бензина активно использовался тетраэтилсвинец, однако в настоящее время закон РФ

запрещает ввоз и использование этилированного бензина на территории России вследствие его негативного влияния на окружающую среду, особенно на здоровье человека, ГОСТ Р 51866-2002 устанавливает норму концентрации свинца не более 2,5 мг/дм³.

Один из применяемых методов определения массовых концентраций свинца является рентгенофлуоресцентный метод (РФА).

Принцип метода РФА

Исследуемый образец, установленный в пробозагрузочное устройство, в рабочем положении облучается рентгеновской трубкой. В результате взаимодействия рентгеновского излучения с веществом в исследуемом образце возникает вторичное флуоресцентное излучение, в спектре которого присутствуют характеристические линии тех элементов, которые входят в состав образца. Наличие в спектре линий данного элемента свидетельствует о присутствии его в образце, а интенсивность этих линий позволяет судить о содержании элементов.

Принцип действия спектрометра основан на последовательном выделении кристаллом характеристических линий флуоресцентного излучения исследуемого образца, возбуждаемого излучением острофокусной рентгеновской трубки, регистрации интенсивности этих линий и пересчета их в содержание соответствующих элементов.

Экспериментальная часть

Цель работы – изучение принципов рентгенофлуоресцентного анализа. Качественный анализ образца нефти на присутствие в нем свинца.

Работа выполняется на спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GV фирмы НПО «СПЕКТРОН», который предназначен для элементного анализа различных материалов.

Оборудование и реактивы:

1. Рентгеновский спектрометр СПЕКТРОСКАН МАКС-GV
2. Кюветы измерительные
3. Пленка полиэтилентерефталатная
4. Образец топлива

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с порядком работы на спектрометре и техникой безопасности.
2. Под руководством лаборанта подготовить прибор к работе:
 - а) включить сетевой фильтр «Pilot»;
 - б) включить источник бесперебойного питания нажатием правой нижней кнопки (удерживать в течение 3-5 сек до звукового сигнала);
 - в) нажать кнопку «Power» (на задней панели прибора слева) – загорится индикатор 1 на передней панели спектрометра;

г) через 5 мин подать высокое напряжение, повернув ключ 5 по часовой стрелке на 90 градусов (загорится фонарь);

д) включить компьютер;

е) прогреть трубку в течение 45 мин.

3. Подготовить пробу к анализу: налить бензин в кювету. Уровень образца в кювете должен быть чуть выше уступа, находящегося в верхней части корпуса. Плотнo натянув зафиксировать пленку с помощью обсадного кольца 2, закрепить пленку зажимным кольцом 3 до характерного щелчка.

4. Открыть основную рабочую программу прибора «SpV-4296» на рабочем столе компьютера.

5. Проверить готовность спектрометра к анализу: открыть вкладку «Настройки», выбрать программу «Управление ВИП», в открывшемся окне «ВИП-250» в меню «Статус» должен гореть зеленым цветом параметр «Готов».

6. Открыть во вкладке «Исследования» программу «Измерение SPW спектров»:

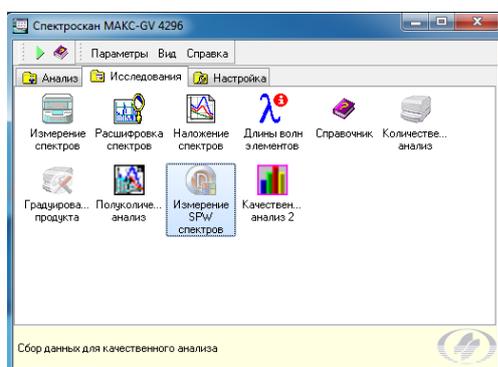


Рисунок 21 – Окно программы «SpV-4296».

7. Создать новый образец. Для этого в программе «Мастер образцов»: задать имя, адрес папки в которой необходимо сохранить спектр, можно ввести краткое описание исследуемого образца, и указать номер гнезда, в которое будет помещен образец. Нажать «Вперед».

8. Указать метод сканирования – «Задать элементы». В «Таблица» выбрать определяемый элемент - свинец Pb. «Вперед». С помощью функции «Изменить» увеличить время экспозиции до 4 с. «Вперед».

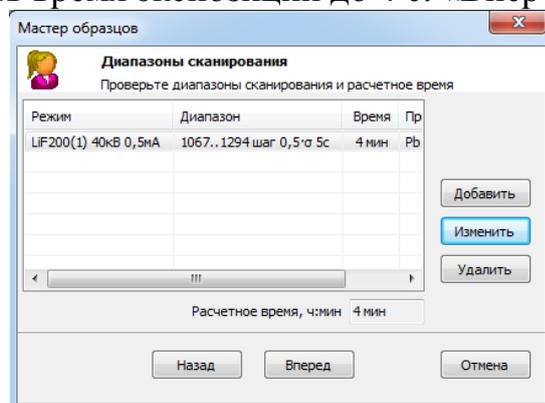


Рисунок 22 – Окно программы «Мастер образцов».

9. Выбрать в открывшемся окне параметры, указанные на рисунке 23.

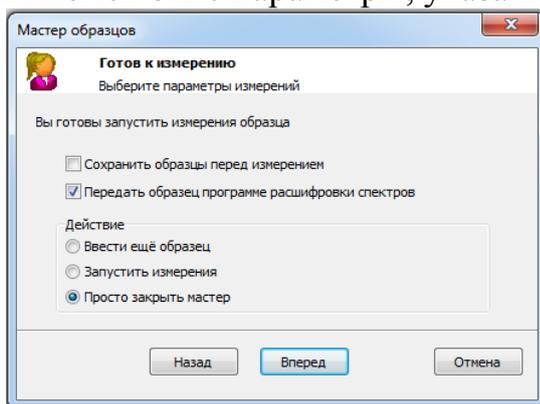


Рисунок 23 – Выбор параметров измерения.

10. Установить кювету в пробозагрузочное устройство спектрометра. Для этого в меню «Гнезда» выбрать функцию «Вывести под загрузку».

**При использовании кювет перед каждым применением их очищают и сушат. Для каждого образца требуется новый (неиспользованный) кусочек рентгеновской пленки для кюветы. Избегать касания руками внутренней поверхности кюветы, части пленки внутри кюветы, так как при анализе низких концентраций серы отпечатки пальцев могут повлиять на показание прибора. Морщины на пленке влияют на интенсивность пропускаемых рентгеновских лучей, поэтому для обеспечения достоверных результатов важно, чтобы пленка была натянутой и чистой.*

11. Установить кювету в пробозагрузочное устройство спектрометра. Для этого в меню «Гнезда» выбрать функцию «Вывести под загрузку». Установить образец в гнездо и нажать «ок».

12. Запустить измерения «Измерения» - «Пуск».

Обсуждение результатов:

1. По окончании измерений открыть в программе «Качественный анализ» измеренный спектр.
2. Провести идентификацию спектра образца бензина, определив присутствующие на нем пики.
3. Сделать вывод о присутствии в образце свинца.
4. Сохранить измеренный спектр в Paint: Файл – Копировать график – Вставить в Paint и включить в отчет о лабораторной работе.

Контрольные вопросы:

1. Проблема содержания свинца в автомобильном бензине?
2. Денотационная стойкость топлива и антидетонаторы.
3. Физическая сущность метода рентгенофлуоресцентного анализа.
4. Принцип работы рентгенофлуоресцентного спектрометра.
5. Подготовка жидкой пробы к рентгенофлуоресцентному анализу.

Литература

1. Введение в рентгенофлуоресцентный анализ (РФА). Фирмы Bruker AXS.
2. Аппарат рентгеновский для спектрального анализа СПЕКТРОСКАН МАКС-GV. Паспорт РА5.000.000 ПС.
3. Бойко Е.В. Химия нефти и топлив: учебное пособие / Е.В. Бойко. – Ульяновск: УлГТУ, 2007. – 60 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10 «Экспресс-анализ моторного топлива»

Теоретическая часть

В настоящее время анализ качества топлива является весьма распространенной услугой. На самом деле, хорошая работоспособность автомобиля заключается в правильно подобранном горючем и исправности его основных узлов. Некачественный продукт подвергает опасности поломки элементов топливной системы и самого двигателя автомобиля. От использования некачественных смол, масел, бензина, нефтепродуктов страдает техника самого разного рода, страдают ее пользователи, автовладельцы, транспортные компании, предприниматели и целые предприятия. Заправка на сомнительной АЗС – это всегда повод для волнений. Уже давно известно, что плохое качество бензина, увеличивает его потребление приблизительно на 15-20%, в среднем. Благодаря лабораторному анализу топлива, можно доказать вину производителя, если низкое качество продукта привело к поломке автомобиля.

В анализ качества топлива входит большое количество исследований, в ходе выполнения которых определяется состав, природа, вид примесей. Экспертиза также помогает узнать их качественный и количественный состав.

Для проведения экспертизы бензина, дизельного топлива, нефтепродуктов и горючих смазочных материалов, предмет экспертизы на которых предполагают наличие продуктов нефтеперегонки, упаковывают в специальную полиэтиленовую пленку, а жидкие нефтепродукты в стеклянную тару с стеклянной корковой пробкой.

Основными показателями качества топлива являются:

- **октановое/цетановое число**

Октановое число данного сорта бензина численно равно содержанию (в объёмных процентах) изооктана в его смеси с гептаном, при котором эта смесь эквивалентна по детонационной стойкости исследуемому топливу в стандартных условиях испытания. Октановое число может превышать 100 (если бензин ещё более стоек к детонации, чем чистый изооктан).

**Детонация — это взрывное воспламенение топлива, которое проявляет себя в виде характерного звука и приводит к быстрому износу двигателя. При детонации фронт пламени распространяется со скоростью*

2—2,5 км/с, тогда как при нормальном сгорании топлива в цилиндре скорость составляет лишь 15—60 м/с.

Октановое число определяют разными способами. Для автомобильных бензинов применяют два метода – моторный и исследовательский. В первом случае моделируют работу двигателя в условиях больших нагрузок (движение по шоссе с высокой скоростью), во втором – в городских условиях (скорость движения невелика и происходят частые остановки). Буква «И» в марке бензина АИ-93 как раз и означает, что октановое число этого бензина получено исследовательским методом. А если указано, что октановое число бензина равно просто 76, то это означает, что оно получено моторным методом.

Если для бензина важно, чтобы он не воспламенялся в смеси с воздухом даже при высокой степени сжатия, то для дизельного топлива, напротив, необходимо, чтобы оно самопроизвольно воспламенялось в цилиндре. Для характеристики способности разных сортов дизельного топлива к воспламенению принято использовать цетановое число. Его определяют, сравнивая способность к воспламенению данного топлива и смеси углеводорода цетана (гексадекана $C_{16}H_{34}$ t кип=287 °С) с метилнафталином (жидкость с t кип=245 °С).

Цетановое число соответствует процентному содержанию цетана в смеси: чем оно выше, тем легче топливо самовоспламеняется при сжатии. Чем больше в топливе неразветвлённых насыщенных углеводородов и чем меньше разветвлённых и ароматических, тем выше способность к самовоспламенению и детонации. Бензобаки автомобилей заправляют смесью бензиновых фракций, выделенных в различных процессах переработки нефти. Базовые компоненты бензина, помимо бензина прямой перегонки, — это фракции, полученные в результате процессов каталитического и термического крекинга и риформинга. Октановые числа этих фракций, как правило, не превышают 90. Поэтому в состав автомобильного бензина включают также высокооктановые компоненты, которые получают в ходе специальных промышленных реакций.

- **Плотность** (теоретические сведения представлены в лабораторной работе №4)
- **Вязкость** (теоретические сведения представлены в лабораторной работе №4)
- **температура вспышки, воспламенения и самовоспламенения** (теоретические сведения представлены в лабораторной работе №5)
- **Содержание водорастворимых кислот и щелочей**

Водорастворимые кислоты и щелочи (ВКЩ) качественно определяются по ГОСТу 6307 - 75 и характеризуют наличие в топливе остатков химических реагентов от процессов очистки топлив на нефтеперегонных заводах. *Водорастворимые кислоты* и щелочи (ВКЩ) могут быть причиной коррозии оборудования. При попадании на кожу они могут вызывать ожоги, поэтому присутствие ВКЩ в продукте не

допускается. *Водорастворимые кислоты* и щелочи, содержащиеся в масле, свидетельствуют о его низком качестве. Они могут образовываться в процессе изготовления масла при нарушении технологии производства, а также в процессе эксплуатации в результате его окисления. Эти кислоты вызывают коррозию металла и ускоряют старение изоляции.

Для повышения октанового числа бензина в России разрешены к использованию органические соединения марганца, железа и ароматические амины, также на наших заправочных станциях можно встретить и высокооктановые сорта бензина, включающего добавки метил-третбутилового эфира.

- **Содержание моющих присадок**

В настоящее время, одним из самых эффективных способов борьбы с отложениями в топливной системе и сохранения регулировок двигателя является применение моющих присадок. В целом, понятие «моющие присадки» гораздо шире, и включает в себя многофункциональный пакет присадок, в том числе включающих в себя и моющий компонент. Кроме того, туда входят ингибиторы коррозии, деэмульгаторы и прочие компоненты. Положительный эффект от моющих присадок научно доказан и обоснован многими исследованиями, проведенными как зарубежными учеными, так и российскими. Считается, что их применение в среднем уменьшает отложения на впускных клапанах на 70%, в карбюраторах на 60%, сокращает расход топлива на 3%. Кроме того, они снижают содержание СО и углеводородов в отработавших газах. Как следствие, надежность и срок службы топливной аппаратуры автомобиля повышается, а затраты на техническое обслуживание снижаются. Кроме того, считается, что моющие присадки позволяют контролировать нагарообразование в камере сгорания, снижая при этом требования двигателя к октановому числу бензина.

- **Содержание свинца**

Наиболее эффективными и дешевыми антидетонационными (октаноповышающими) присадками являются органические соединения свинца — тетраэтилсвинец (ТЭС) и тетраметилсвинец, причем первый получил большее распространение. ТЭС представляет собой густую бесцветную и ядовитую жидкость с температурой кипения 200°C. ТЭС хорошо растворяется в углеводородах и плохо в воде. Он ингибирует образование перекисных соединений в топливе, понижая вероятность детонации. Способность ТЭС повышать антидетонационные свойства топлив была открыта в 1921 году, а уже два года спустя ТЭС стали интенсивно производить в промышленности.

ТЭС не применяют в чистом виде, поскольку образующийся металлический свинец осаждается на стенках цилиндров двигателя, что приводит к отказу последнего. По этой причине в смеси с ТЭС вводят так называемые выносители, которые образуют с металлическим свинцом летучие соединения. Выносители обычно представляют собой хлор- или бромсодержащие соединения. Смесь ТЭС и выносителя называют этиловой

жидкостью, а бензин, содержащий добавки этиловой жидкости, — этилированным.

Этиловая жидкость очень эффективна в повышении антидетонационных свойств топлив. Добавка долей процента этиловой жидкости в бензин позволяет увеличить его октановое число на 5—10 пунктов. Самая эффективная концентрация ТЭС составляет 0,5—0,8 г на 1 кг бензина. Более высокие концентрации ведут к повышению токсичности топлива, тогда как детонационная стойкость возрастает незначительно. С ростом содержания ТЭС также может снижаться надежность работы двигателя из-за накопления свинца камере сгорания. Если в топливе содержится сера, то эффективность ТЭС резко снижается, поскольку образующийся сернистый свинец препятствует разложению перекисей. При хранении этилированных бензинов их детонационная стойкость уменьшается в результате разложения ТЭС. Этот процесс ускоряется при наличии в топливе воды, осадков, смол, хранения при повышенной температуре и др.

Однако ТЭС очень ядовит и является канцерогенным веществом. Он может проникать в кровь человека через поры кожи и постепенно накапливаться в ней. Также возможно попадание в организм через дыхательные пути, что может вызвать тяжелые заболевания. В пище даже небольшие дозы ТЭС вызывают смертельные отравления. Свинцовые соединения, удаляющиеся из двигателя с выхлопными газами, оседают в почве и откладываются в листьях придорожной растительности. Обнаружено повышенное содержание свинца даже в шерсти городских собак.

- **Содержание воды** (теоретические сведения представлены в лабораторной работе №6)

- **Содержание тяжелых углеводородов**

Тяжелые углеводороды (гексан, гептан, октан, ноан и др.) при редуцировании газа скапливаются в виде неиспаряющегося осадка (конденсата) в газовой аппаратуре, в т.ч. и автомобиля. Наибольшее кол-во конденсата осаждается на мембранах газового редуктора, нарушая тем самым его работу.

- **Содержание смол**

Из всех этих примесей основную опасность для двигателя представляют смолы. Смолы в бензине образуют нерастворимые липкие, вязкие осадки темного цвета, которые отлагаются на стенках топливных баков, топливопроводов, в карбюраторе, во впускном трубопроводе, камере сгорания, на стержнях и тарелках впускных клапанов и т. д. Под действием высокой температуры смолистые образования коксуются и превращаются в нагар. Осадки смолы ухудшают подачу бензина в цилиндры двигателя, а иногда и полностью нарушают ее, превратившись в нагар, приводят к зависанию клапанов, самовоспламенению рабочей смеси, работе с детонацией и другим неисправностям.

Кроме смол, которые могут образовываться, различают фактические смолы, т. е. те, которые уже имелись в бензине или же образовались при

испытании. Содержание фактических смол в бензине строго ограничивается и устанавливается предельное их содержание на месте производства и на месте потребления, т. е. на нефтебазе, в момент получения бензина. Первоначальные качества бензина вследствие происходящих в них физико-химических процессов постепенно ухудшаются. Особенно это характерно для бензинов термического крекинга. Сохранение первоначальных качеств бензина в процессе транспортирования, хранения и применения зависит от его физической и химической стабильности.

Окисление и осмоление возрастает с повышением температуры бензина. Поэтому все меры, которые способствуют понижению температуры бензина при хранении и транспортировании, будут уменьшать его окисление и осмоление. Понижение температуры также уменьшает потери легко испаряемых углеводородов.

Окислению и осмолению способствует контакт бензина с воздухом, поэтому он быстрее осмолится при неполном заполнении тары. Процесс окисления является самоускоряющимся и поэтому бензин, залитый в тару, не очищенную от остатков старого осмелившегося бензина, осмолится преждевременно. Ускоряют образование смол ржавчина и загрязнение тары, нежелательно попадание в бензин воды. О химической стабильности бензина судят по величине индукционного периода.

Токсичность является важнейшей характеристикой бензина. В связи с этим чрезвычайно важно, чтобы ни сам бензин, ни его пары и нагар не представляли повышенной опасности для здоровья лиц, соприкасающихся с ними.

Экспериментальная часть

Цель работы проведение экспресс-анализа качества образца моторного топлива.

Оборудование и реактивы:

1. Лабораторный комплект экспресс-анализа топлив 2М6У
2. Образцы моторного топлива (бензины различных марок, дизельное топливо, авиационный керосин)



Рисунок 24 - Набор для проведения экспресс-анализа моторного топлива.

Порядок выполнения работы:

Экспресс-метод определения наличия тяжелых углеводородов

Оборудование и реактивы:

- Бумага ГОСТ 597-78
- Пипетка
- Секундомер

Порядок проведения:

1. В пипетку набирают небольшое количество предварительно перемешанного анализируемого бензина
2. Наносят одну каплю бензина на бумагу
3. Высушивают в течении 5 минут на воздухе
4. Остаток высушенной капли рассматривают в лучах проходящего света.

Обработка результатов:

Бензин считается не содержащим тяжелых углеводородов, если на бумаге визуально не остается масляного пятна.

Экспресс-метод определения содержания смол

Оборудование и реактивы:

- Фарфоровая чашка
- Линейка
- Шприц медицинский
- Теплоизоляционная прокладка

Порядок проведения:

1. Взять фарфоровую чашку, поставить на теплоизоляционную прокладку

2. Набрать в шприц 1 мл исследуемого бензина
3. Выдавить из шприца в центральную часть фарфоровой чаши 1 см³ бензина
4. Поджечь бензин в чаше
- 5.

Обработка результатов:

После выгорания бензина на фарфоровой чашке остается пятно в виде круга темно-желтого или коричневого цвета. Замерить диаметр круга в 3-4 направлениях и определить средний диаметр пятна. Определить количество смол по Таблице 15.

Таблица 15 - Содержание фактических смол.

Диаметр пятна, мм	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20	22
Содержание смол, мг на 100 см ³ топлива	4	7	11	15	20	32	43	54	70	85	102

Экспресс-метод определения октанового числа

Оборудование и реактивы:

- Октанометр ПЭ 7300



Рисунок 25 - Октанометр ПЭ 7300.

Порядок проведения:

1. Налить исследуемый образец в цилиндр максимально его заполнив.
2. Включить прибор клавишей "ВКЛ"
3. На дисплее высветиться значение октанового числа по Исследовательскому методу.
4. Удерживать клавишу "РЕЖИМ"
5. На дисплее высветиться значение октанового числа по Моторному методу.

3. Содержание в топливе водорастворимых кислот и щелочей и присадок аминной группы определяют путем визуальной оценки окраски водной вытяжки находящейся под сорбентом, между сужениями индикаторной трубки
4. Желтый или оттенки желтого цвета свидетельствует об отсутствии водорастворимых кислот и щелочей и отсутствии присадок аминной группы.
5. Красный цвет (оранжевый) – о наличии водорастворимых кислот и отсутствии присадок аминной группы.
6. Зеленый или оттенки зеленого цвета в анализируемом бензине имеются присадки аминной группы 0,5-1 %.
7. Синий или оттенки синего цвета в анализируемом бензине содержание присадок аминной группы превышает 1%.

Экспресс-метод определения наличия свинца в бензинах индикаторно-адсорбционным

Оборудование и реактивы:

- Индикаторная трубка ИТ-ТЭС
- трехгранный надфиль
- Толкатель для уплотнения сорбента
- Резиновый шланг или трубка ПВХ длиной 10 мм внутренним диаметром 2,5-3,5 мм.
- Подставка с герметиком
- Шприц полимерный емкостью 5 мл
- Секундомер

Порядок проведения:

1. Пробу анализируемого бензина (в количестве не менее 10 см³) перемешайте и наберите 2 см³ в шприц.
2. С помощью резака (надфиля) нанесите два надреза: один – на узкой части индикаторной трубки, другой на расстоянии не менее 10 мм от верхнего тампона. Отломите концы трубки, и слегка уплотните сорбент толкателем.
3. Наденьте шланг (полимерную трубку) на шприц и на тот конец индикаторной трубки, где нет перетяжки.
4. Установите трубку и шприц вертикально.
5. Пропустите с помощью шприца через индикаторную трубку 1 см³ анализируемого топлива со скоростью 1 капля в секунду. Скорость контролируйте с помощью секундомера.
6. Отсоедините трубку от шприца, загерметизируйте и фиксируйте изменение окраски ИТ.

Обработка результатов:

Содержание в бензине этиловой жидкости определяется путем визуального сравнения окраски сорбента в ИТ с контрольной шкалой. Бледно-желтая окраска свидетельствует о содержании свинца, не более 0,013 г/дм³, что соответствует содержанию свинца в неэтилированных бензинах. Более интенсивная окраска (коричневая, темно-коричневая), переходящая в бледно-желтую, свидетельствует о содержании свинца более 0,013 г/дм³, что соответствует содержанию свинца в этилированных бензинах.

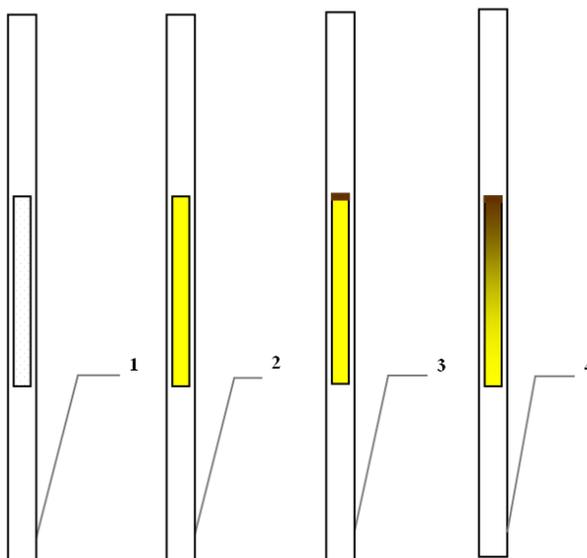


Рисунок 27 - Контрольная шкала индикаторной трубки. 1 - трубка до заполнения бензином; 2 - свинец отсутствует; 3 - содержание свинца менее 0,013 г/л; 4 - содержание свинца более 0,013 г/л.

Контрольные вопросы:

1. Назовите основные показатели качества топлива?
2. Что такое октановое число? Для какого топлива оно определяется?
3. Каким образом сказывается содержание свинца на качество топлива?
4. Какие присадки Вы знаете, и для чего они используются?
5. Что такое детонация?

Литература

1. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей. Химия, 2000.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11 «Очистка нефтепродуктов от ароматических углеводородов»

Теоретическая часть

С химической точки зрения сырая нефть представляет собой сложную смесь нескольких тысяч жидких углеводородов (80–90%) с примесью других органических соединений (нафтеновые кислоты, асфальтены, смолы, меркаптаны и др.), а также воды (до 10%), растворенных газов (до 4%), минеральных солей и микроэлементов. Установлено, что «типичная» нефть содержит в среднем 57% алифатических углеводородов, 29% ароматических углеводородов, 14% асфальтенов и других соединений.

Ароматические углеводороды нефти по сравнению с другими соединениями обладают повышенной растворяющей способностью асфальто-смолистых веществ. Замечено, что нефти с повышенным содержанием ароматических углеводородов легче поддаются деэмульсации. По сравнению с нафтенами ароматические углеводороды химически более активны: довольно легко вступают в различные реакции замещения.

Ароматические углеводороды нефти могут быть использованы в двух направлениях:

- 1) или после их выделения из нефти как сырье для дальнейшей химической переработки на те или иные соединения ароматического ряда;
- 2) или без выделения из нефтяных погонов как составная часть последних, придающая им известные специальные качества.

Содержание аренов в различных нефтях изменяется в широких пределах и составляет, как правило, от 15 до 50 %. Среднее содержание аренов, по данным о составе 400 нефтей, в малопарафинистых нефтях составляет 37,4 %, среднепарафинистых 30,6 %, высокопарафинистых 20,8 %. (К малопарафинистым отнесены нефти, содержащие менее 1 %, среднепарафинистым — от 1 до 7% и высокопарафинистым — свыше 7% твердых углеводородов.)

Арены представлены в нефтях бензолом и его гомологами, а также производными би- и полициклических углеводородов. В нефтях содержатся и гибридные углеводороды, включающие не только ароматические циклы и алкановые цепи, но и насыщенные циклы.

Ароматические углеводороды нефти изучены лучше, чем углеводороды других классов. Многие индивидуальные арены были выделены из нефтяных фракций при помощи методов, основанных на использовании повышенной реакционной способности, избирательной адсорбции, растворимости в полярных растворителях, высоких температур плавления аренов.

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-нафтеную 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-нафтеную фракцию без отбора промежуточной. Измеряя показатель преломления фильтрата, можно обнаружить компоненты смеси в такой последовательности: парафины + нафтенны —> парафины + нафтенны + 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.

Экспериментальная часть

Цель работы выделение ароматических углеводородов из нефтепродукта путем адсорбции в хроматографической колонке.

Оборудование и реактивы:

1. Стеклоанная хроматографическая колонка
2. Рефрактометр АББЕ
3. Перемешивающее устройство типа ПЭ-6300
4. Градуированные пробирки с ценой деления шкалы 0,1 мл
5. активный оксид алюминия/цеолит/силикагель
6. Изопропиловый спирт
7. Серная кислота
8. Формалин
9. Образец светлого нефтепродукта

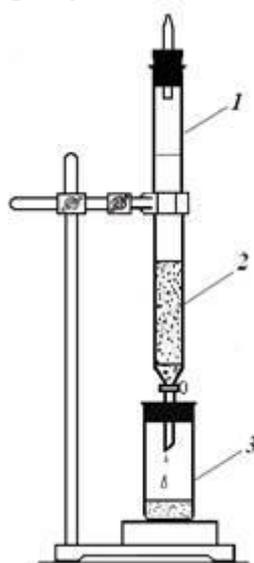


Рисунок 28 -Схема установки: 1 - хроматографическая колонка, 2 - сорбент, 3 - приемный сосуд.

Порядок выполнения работы:

1. Колонку заполняют предварительно подготовленным сорбентом. Сорбент высушивают в течении 2 часов при температуре 110°C.
2. Исследуемый нефтепродукт объемом 5 мл помещают в хроматографическую колонку.
3. После того, как нефтепродукт поглотится сорбентом, вносят десорбент - изопропиловый спирт объемом 15 мл.
4. На выходе с хроматографической колонки последовательно отбирают порции по 0,5 мл в градуированные пробирки.
5. Для каждой порции проверяют показатель преломления.
6. Проводят качественную реакцию на определение аренов
В чистую сухую пробирку помещают 1 мл 98 %-й бесцветной серной кислоты, добавляют 2—3 капли 10 %-го раствора формалина и столько же отобранной порции. Ярко-красное окрашивание указывает на появление в отобранной фракции аренов.

7. Полученные результаты вносят в таблицу 16.

Таблица 16 - Экспериментальные данные.

Образец			
Сорбент			
Номер отбора	Объем, мл	Показатель преломления	Наличие аренов

Обработка результатов:

1. Построить график зависимости показателя преломления от объема выхода нефтепродуктов.
2. Отметить на нем точку начала выхода ароматической фракции.
3. Рассчитать количественное содержание аренов в исследуемом нефтепродукте.

Контрольные вопросы:

1. Каким методом проводится очистка нефтепродуктов от аренов?
2. Что используется в качестве десорбента?
3. Как могут использоваться выделенные ароматические соединения?
4. Что такое «типичная» нефть?

Литература:

1. ГОСТ 12329-77 «Нефтепродукты и углеводородные растворители. Метод определения анилиновой точки и ароматических углеводородов».
2. Поконова Ю. Нефть и нефтепродукты. СПб, Из-во Промис, 2003.
3. Цыркин Е.Б., Олегов С.Н. «О нефти и газе без формул» Издательство Альянс" год издания 1989 (2013) г.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12
«Определение нефтепродуктов в пробах почв»

Теоретическая часть

Ежегодно в мире добывают свыше 4 млрд. т. сырой нефти. При добычи, хранении, транспортировке и переработке нефти в землю и на воду попадает около 50 млн. т нефтепродуктов. Что приводит к обширному загрязнению суши, морских и океанических акваторий.

Загрязнение нефтью и нефтепродуктами чрезвычайно опасно, они создают значительную токсичную химическую нагрузку на воду, почву, воздух, биологические объекты. Это влияние наносит колоссальный ущерб народному хозяйству и природной среде.

Таблица 17 - Нефтяные загрязнения.

Источники загрязнения	Загрязняющие вещества
Работа автотранспорта, предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности; газообразные выбросы и сточные воды промышленных предприятий; опасные отходы, накапливающиеся на промышленных и муниципальных свалках; разливы нефти и нефтепродуктов в результате аварий трубопроводов и танкеров, аварий и пожаров на нефтехранилищах и тд.	Сырая нефть, товарная нефть, конденсаты, сажа, канцерогенные углеводороды, сернистые соединения, жидкие нефтепродукты, легкие углеводороды, мазуты, дизельные и другие топлива, сероводород, окислы серы и углерода, фенолы, бензол, бенз(а)пирен и др.

Растекаясь по поверхности почв, водоемов, нефть нарушает газообмен животного мира с атмосферой. Когда нефть или нефтепродукты поступают в атмосферу, происходит испарение и образуются газовые ареолы в зоне аэрации. Некоторая часть углеводородов возвращается на поверхность земли с осадками, что приводит к вторичному загрязнению.

Нефть и нефтепродукты образуют на поверхности воды пленку, в воде появляется керосиновый запах. Легкие фракции растворяются в воде, тяжелые нефтепродукты откладываются на дне водоема. Нефтяная пленка изменяет физико-химические процессы: повышается температура поверхностного слоя воды, ухудшается газообмен. Ядовитые растворимые компоненты нефти становятся причиной гибели рыбы, морских птиц и фитопланктона, флоры и фауны водоемов в целом. Попадающие в природные воды из различных источников, нефтяные загрязнения имеют тенденцию к рассеиванию и миграции.

Нефтяное загрязнение приводит к активным изменениям химического состава структуры и почвы. Тяжелые нефтепродукты, содержащие значительное количество смол, асфальтенов и тяжелых металлов, оказывают не только токсичное воздействие на организмы, но и существенно изменяют водно-физические свойства почв. Пропитывание нефтью и нефтепродуктами почвенной массы подавляет фотосинтетическую активность растений и оказывает отрицательное воздействие на почвенных животных, вызывая их массовую гибель в интенсивной среде загрязнения.

Почву принято считать загрязненной нефтепродуктами, если концентрация горючего материала достигает уровня, когда происходит:

- угнетение или деградация растительного покрова;

- снижение продуктивности сельскохозяйственных угодий;
- нарушение экологического равновесия в почвенного биоценоза;
- вытеснение одним или двумя произрастающими видами растительности других, замедление деятельности микроорганизмов;
- вымывание нефти из почв в поверхностные или подземные воды.

Если же загрязнение почвы нефтепродуктами произошло, то в процессе отбора проб устанавливается:

- глубина проникновения нефти в почву, ее направление и скорость внутрипочвенного покрова;
- возможность и масштабы проникновения нефти из почв в водоносные горизонты;
- область распространения нефти в пределах загрязняемого водоносного горизонта.

Флуориметрический метод измерений массовой концентрации нефтепродуктов основан на их экстракции гексаном из пробы почвы, при необходимости очистки экстракта, измерении массовой концентрации нефтепродуктов с использованием градуировочной характеристики, заложенной в память анализатора, и вычислении массовой концентрации нефтепродуктов в пробе.

Оптическая схема и внешний вид анализатора Флюорат 02-2М представлена на Рисунке 29.



Рисунок 29 - Оптическая схема и внешний вид анализатора Флюорат 02-2М

Оптическая схема анализатора может быть условно разбита на три канала: опорный(возбуждения), регистрации люминесценции и пропускания (фотометрический).

В опорном канале излучение ксеноновой лампы 1, работающей в импульсном режиме, проходит через систему зеркал (два прямых 2 и 4, и сферическое 3), светофильтр 5, выделяющий спектральную область возбуждения, отражается от светоделительной пластины 6 и попадает на приемник излучения 7 опорного канала. Электрический сигнал от этого

приемника называется сигналом сравнения и служит для учета нестабильности работы лампы от импульса к импульсу, а также для запуска импульсной схемы регистрации и обработки сигналов. В канале пропускания излучение ксеноновой лампы 1, проходит через систему зеркал 2-4, светофильтр канала возбуждения 5, светоделительную пластину 6, кварцевую кювету с образцом 13 и, отражаясь от светоделительной пластины 14 и зеркала 15, попадает на приемник излучения 16 канала пропускания. Электрический сигнал от этого приемника зависит от оптической плотности образца и называется *сигналом пропускания*. Под действием ксеноновой лампы в кювете с образцом проходит возбуждение люминесценции растворенных веществ. В канале регистрации излучение люминесцирующих компонентов пробы из кварцевой кюветы 13, проходит через собирающую линзу 12, светофильтр 11, выделяющий спектральную область регистрации, фокусирующую линзу 10 и попадает на приемник излучения канала люминесценции 8. Электрический сигнал этого приемника зависит от концентрации и состава определяемых веществ в растворе и называется *сигналом люминесценции*, который определяется следующим соотношением:

$$J = \frac{1}{n} \times \sum \frac{J_{\text{люм}}}{J_{\text{оп}} \times \sqrt{J_{\text{ф}} / (J_{\text{оп}} \times K)}} \quad (1)$$

где: J - итоговый результат измерений в условных (приборных) единицах;

$J_{\text{люм}}$ - результат измерений по каналу регистрации люминесценции;

$J_{\text{оп}}$ - результат измерений по опорному каналу;

$J_{\text{ф}}$ - результат измерений по фотометрическому каналу;

n - число усредняемых измерений;

k - приборная константа.

Экспериментальная часть

Цель работы определение содержания нефтепродуктов в почве флуориметрическим методом.

Оборудование и реактивы:

1. Анализатор Флюорат 02-2М
2. Весы лабораторные с ценой деления 0,01 г
3. Перемешивающее устройство типа ПЭ-6300
4. Пипетки мерные и градуированные объемом 1, 2, 5 и 10 мл
5. Колбы мерные объемом 25, 50 и 100 мл
6. Сито с размером отверстий 1 мм
7. Фарфоровая ступка с пестиком
8. Стаканы лабораторные термостойкие объемом 50 мл
9. ГСО состава раствора нефтепродуктов в гексане
10. Фильтр "красная лента"
11. Гексан
12. Образец почвы «зараженной» нефтепродуктами

Порядок выполнения работы:

1. Ознакомиться с инструкцией по эксплуатации анализатора, методиками определения и техникой безопасности. Под Руководством лаборанта подготовить прибор к работе.
2. Провести градуировку прибора по гексану:
В режиме "градуировка" записать сигнал люминесценции сигнала как J_0 , сигнал раствора ГСО с концентрацией 10 мг/дм^3 как J_1 ; для этого в кварцевую кювету налить необходимый раствор, установить в кюветное отделение, закрыть крышку и на приборной панели выбрать режим измерение, и нажать Ent.
3. Провести проверку чистоты посуды:
Налить в колбу порцию гексана, сполоснуть стенки сосуда и перенести в кварцевую кювету. Измерить сигнал в режиме "Измерение". Полученное значение не должно превышать $0,05 \text{ у.е.}$
**Если значение выше, отмывать посуду маленькими порциями гексана, проверяя их сигнал, пока значение не достигнет необходимого.*
4. Подготовить фильтр "красная лента".
Сложить фильтр и поместить в стеклянную воронку. Проверить чистоту фильтра фильтрацией пробы гексана. Сигнал люминесценции фильтрата не должно превышать $0,05 \text{ у.е.}$
**Если значение выше, отмывают фильтр маленькими порциями гексана, проверяя их сигнал, пока значение не достигнет необходимого.*
5. Пробу почвы высушивают при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния, измельчают в фарфоровой ступке и просеивают через сито 1 мм.
6. Навеску пробы массой от $0,9$ до $1,1 \text{ г}$ помещают в коническую колбу и добавляют 10 см^3 гексана. Неплотно закрывают пробку и интенсивно перемешивают в течении 15 минут.
7. Полученный экстракт фильтруют декантацией через фильтр "красная лента" в мерную колбу вместимостью 25 см^3 .
8. К остатку в колбе добавляют 10 см^3 гексана, неплотно закрывают пробкой и интенсивно перемешивают в течении 5 минут.
9. Полученный экстракт фильтруют через тот же фильтр "красная лента" в мерную колбу вместимостью 25 см^3 , объединяя фильтраты.
10. Содержимое колбы доводят до метки гексаном, перемешивают и измеряют в режиме "Измерение".

Обработка результатов:

Массовую долю нефтепродуктов в пробе почвы вычисляют по формуле 2:

$$X = \frac{C_{\text{изм}} \times V_{\text{г}} \times K_1}{m} \quad (2)$$

где: X - массовая доля нефтепродуктов в почве, млн^{-1} ;

$C_{\text{изм}}$ - массовая концентрация нефтепродуктов в гексановом экстракте, измеренная в пункте 10, у.е.;

$V_{\text{г}}$ - суммарный объем гексанового экстракта, (25 см³);

K_1 - коэффициент разбавления экстракта (соотношение объемов полученного разбавленного экстракта и аликвоты исходного). Если экстракт не разбавляют, то $K_1 = 1$;

m - навеска почвы, г.

Результат измерений в полном формате представляют в виде $(X \pm U) \text{ млн}^{-1}$ (3)

где: U - значение расширенной неопределенности измерений, рассчитанный по формуле 4.

$$U = 0,01 \cdot U_{\text{отн}} \cdot X \quad (4)$$

Значение $U_{\text{отн}}$ приведены в таблице 15.

Таблица 18 - Значение относительной расширенной неопределенности измерений.

Диапазон измерений массовой доли нефтепродуктов, млн ⁻¹	$U_{\text{отн}}$, %
От 5 до 250	40
От 251 до $20 \cdot 10^3$	25

Для сравнения нормируемый уровень содержания нефтепродуктов в почве представлен в таблице 19.

Таблица 19 - ОДК для различных почв.

Тип почвы	ОДК, мг/кг
Тундровые глеевые, тундровые, болотные	700
Средне и южно-таежные подзолы и дерново-подзолистые	2000
Серые лесные, черноземы, каштановые	4000
Пустынные бурые, пустынно-песчаные	2000

Контрольные вопросы:

1. В чем смысл флуориметрического метода анализа?
2. В чем заключается нефтяное загрязнение почвы?
3. Какие Вы знаете источники нефтяных загрязнений?
4. Какие параметры устанавливаются при отборе «загрязненной» пробы почвы?

Литература

1. Инструкция по эксплуатации анализатора Флюорат 02-2М
2. ПНД Ф 16.1:2.21-98 «Методика измерения массовой доли нефтепродуктов в пробах почв и грунтов флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02»»
3. Петряшин Л.Ф. «Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности»
4. Небел Б. «Наука об окружающей среде. В 2-х томах. Т.1», учебник

Дополнительная литература:

1. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа. Л.: Наука, 1985.
2. Химия нефти и газа/ под ред.В.А.Проскурякова и А.Е.Драпкина. Л.: Химия, 1989.
3. Пэрэушану В., Коробя М., Муска Г. Производство и использование углеводородов. М.: Мир, 1987.
4. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962.
5. Крель Э. Руководство по лабораторной перегонке. М.: Химия, 1980.
6. О нефти и газе без формул / Е. Б. Цыркин, С. Н. Олегов. - Ленинград : Химия, 1989. – 157
7. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. – 208 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

«Техника безопасности в лаборатории нефтехимии»

При выполнении практикума по нефтехимии студенты приобретают основные навыки в области химического эксперимента и с самого начала работы в лаборатории должны усвоить правила техники безопасности при работе в лаборатории.

I. Общие правила работы в лаборатории

1. Перед началом работы в лаборатории необходимо внимательно ознакомиться с темой работы, уяснить цель работы, составить план её выполнения и лишь после этого приступить к анализу.

2. В химической лаборатории необходимо работать в халате. Верхнюю одежду следует оставлять в гардеробе или размещать в специально предназначенных для этого шкафах в лаборатории.

3. В лаборатории запрещается громко разговаривать, принимать пищу, курить, включать и выключать рубильники и трогать приборы не относящиеся к данной работе.

4. Рабочее место следует содержать в чистоте, не загромождая его предметами, не относящимися к данной работе. Реактивы, пролитые или рассыпанные на столе или на полу, необходимо тотчас убрать и нейтрализовать.

5. Методические пособия, рабочие тетради и лабораторные журналы, предназначенные для выполнения работы, следует оберегать от попадания на них воды, растворов кислот, щелочей и других химических реактивов. Лишние книги, журналы и тетради не должны находиться на рабочем столе.

6. Реактивы, предназначенные для общего пользования, нельзя уносить на своё рабочее место. Чтобы не спутать пипетки, служащие для взятия реактивов, и пробки от склянок, после взятия требуемого количества реактива их следует немедленно возвращать на место. Прежде чем отойти от горки с реактивами, убедитесь, что использованный реактив поставлен на своё место. Сухие реактивы берут чистым шпателем или специальной ложечкой.

7. Если реактив взят в избытке и полностью не израсходован категорически воспрещается выливать его в склянку с реактивом.

8. Реактивы, дистиллированную воду, газ и электричество следует расходовать экономно.

9. По окончании работы необходимо тщательно убрать рабочее место, выключить электронагревательные и другие электрические приборы, закрыть воду и газ, закрыть окна и форточки, выключить вытяжную вентиляцию и освещение в лаборатории.

10. Категорически запрещается проводить опыты, не относящиеся к данной работе, без ведома преподавателя.

II. Техника безопасности и меры предосторожности

1. При работе с химическими реактивами (особенно с растворами кислот и щелочей) необходимо соблюдать осторожность и аккуратность. Добавлять в пробирку с реакционной смесью именно те реактивы и в таких количествах, которые указаны в методических указаниях к выполнению лабораторной работы.

2. Не толпиться возле горок и поддонов с химическими реактивами, не мешать друг другу выполнять реакции и пользоваться реактивами.

3. Отработанные химические реактивы следует сливать в специальную емкость для слива реактивов, находящуюся в лаборатории. Запрещается выливать продукты реакции и сами реактивы в канализацию.

4. Во избежание попадания паров и брызг кислот и щелочей в глаза, приготовление растворов следует проводить в предохранительных очках.

5. Следует помнить, что многие химические реактивы ядовиты и могут вызвать отравление. Поэтому следует избегать попадания реактивов на открытые участки кожи и по окончании работы тщательно вымыть руки.

6. Все опыты, связанные с применением или образованием газообразных ядовитых веществ, а также паров вредных и дурнопахнущих соединений, разрешается проводить только в вытяжном шкафу (под тягой). В случае остановки работы вытяжной вентиляции опыты в вытяжных шкафах должны быть немедленно прекращены.

7. Нагревание растворов в пробирке следует проводить на водяной или песочной бане. При этом необходимо постоянно поддерживать достаточное количество воды в резервуаре бани/песка во избежание пожаро- и взрывоопасной ситуации.

8. При нагревании растворов следует пользоваться держателями и следить за тем, чтобы отверстие пробирки не было обращено в сторону самого работающего или соседа по рабочему столу, что особенно важно соблюдать при нагревании концентрированных растворов кислот и щелочей.

9. Не следует наклоняться над сосудом, в котором происходит нагревание или кипячение жидкости, во избежание попадания брызг в лицо и глаза. При необходимости определить запах паров или выделяющегося газа не вдыхать их непосредственно из рабочего сосуда, а легким движением руки направить газы к себе и осторожно вдохнуть.

10. Работу с малыми количествами горючих и легковоспламеняющихся веществ (спирты, углеводороды, эфиры, кетоны и т.д.) следует проводить только вдали от огня и электронагревательных приборов (плиток, муфель, сушильных шкафов).

11. После окончания работы следует убрать с рабочего места в специальный металлический ящик или шкаф остатки легковоспламеняющихся и горючих жидкостей.

12. В лаборатории запрещается:

- загромождать пути эвакуации (проходы, выходы), а также подступы к средствам пожаротушения и электрооборудованию;

- использовать средства пожаротушения не по назначению;

- курить, бросать в мусорные корзины спички, окурки и прочие отходы, пропитанные легковоспламеняющимися и горючими жидкостями.

13. При возникновении пожара или при загорании немедленно вызвать пожарную охрану по телефону «01», организовать встречу и приступить к тушению пожара имеющимися средствами пожаротушения.

14. При воспламенении одежды необходимо загасить огонь на горящем (не бегать!!!), набросив на него асбестовое одеяло или другие подручные средства – пальто, халат, шерстяное одеяло и др. Погасив огонь приступить к оказанию первой помощи.

III. Меры оказания первой помощи

При работе в химической лаборатории наиболее вероятными случаями являются повреждения, связанные с неосторожным обращением с химическими реактивами, огнем и электронагревательными приборами, стеклянной посудой, авариями лабораторного оборудования (например, химические и термические ожоги, отравления, порезы стеклом).

1. При ожогах химическими веществами, особенно кислотами и щелочами, пораженный участок кожи быстро промывают большим количеством воды, а затем на обожженное место накладывают примочку:

- при ожогах кислотой из 2% раствора питьевой соды;
- при ожогах щелочами из 2% раствора уксусной кислоты.

При сильных ожогах после оказания первой помощи следует обратиться к врачу.

2. При попадании брызг или паров кислоты или щелочи в глаза их следует немедленно промыть большим количеством воды, а затем разбавленными растворами (2-3%) питьевой соды или уксусной кислоты. Все остальные мероприятия проводит только врач-офтальмолог.

3. При термических ожогах обожженное место присыпают двууглекислым натрием (питьевая сода), крахмалом или тальком, либо прикладывают примочки из 96% этилового спирта, 2% свежеприготовленного раствора питьевой соды или 2% раствора перманганата калия. Затем смазывают пораженное место мазью от ожогов. При тяжелых ожогах пострадавшего следует немедленно отправить в медпункт.

4. При отравлении парами вредных и ядовитых веществ вывести пострадавшего на чистый воздух, при необходимости сделать искусственное дыхание, дать противоядие (молоко), вызвать врача или отправить в медпункт.

5. При отравлении через пищевод дать пострадавшему большое количество 2% раствора перманганата калия, вызвать рвоту, дать противоядие (молоко), вызвать врача или отправить в медпункт.

6. При порезах рук или лица стеклом необходимо удалить из раны мелкие осколки, затем промыть рану 3% раствором перекиси водорода или 96% этиловым спиртом, и, смазав настойкой йода, при необходимости забинтовать.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

«Листы измерений»

В данном приложении находятся бланки для записи экспериментальных данных полученных в ходе выполнения лабораторной работы.

Перед началом выполнения лабораторной работы студент распечатывает лист измерений к назначенной преподавателем лабораторной работе, и готовится к коллоквиуму по теме работы.

Лист измерений вкладывается в отчет о выполнении лабораторной работы после титульного листа.

В поле «Коллоквиум» отмечается допуск к лабораторной работе студента преподавателем после устной беседы на тему выполняемой лабораторной теоретического материала.

В поле «Эксперимент» отмечается выполнение эксперимента и достоверность полученных экспериментальных данных. Заполняется преподавателем или лаборантом.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов».			
Образец		Начало кипения, °С	
Температура вскипания, °С		Температура выкипания, °С	
Остаток,мл		Потери, мл	
Объем фракции,мл	Температура образца, °С	Объем фракции,мл	Температура образца, °С
5		55	
10		60	
15		65	
20		70	
25		75	
30		80	
35		85	
40		90	
45		95	
50		100	

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Определение химического состава нефтепродуктов»			
Образец			
Объем образца нефтепродукта, мл			
Объем анилина, мл			
Температура полного смешения, °С			
Температура разделения фаз, °С			

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Определение кислотного числа нефтепродуктов»			
Кривая титрования			

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

Студент				
Группа		Коллоквиум		
Дата		Эксперимент		
«Определение плотности и вязкости нефтепродуктов»				
<i>Определение плотности</i>				
Образец			$t_{\text{нп}}, ^\circ\text{C}$	
ρ (ареометр), кг/м^3		1	2	Среднее значение
#	m_1	m_2	m_3	m_4
1				
2				
<i>Определение вязкости</i>				
Рабочая жидкость				
Рабочая температура				
$\tau(M1 \rightarrow M2), \text{с}$				
$\tau(M2 \rightarrow M3), \text{с}$				

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Определение температуры вспышки»			
Параметр		Значение	
Образец			
Теоретическое значение $t_{вспт}, ^\circ\text{C}$			
Программа			
Начальная температура $t_n, ^\circ\text{C}$			
Конечная температура $t_k, ^\circ\text{C}$			
Приращение температуры, $^\circ\text{C}/\text{мин}$			
Перемешивание, об/мин			
Продолжительность эксперимента, мин			
Температура вспышки, $t_{всп}, ^\circ\text{C}$			

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Определение содержание воды в нефти»			
№1			
№2			

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Изучение нефти методом Фурье-ИКС»			
ИК-Спектр исследуемой нефти			

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Определение содержания серы в нефти»			
Спектр РФА исследуемой нефти			

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Определение содержания свинца в автомобильном бензине»			
Спектр РФА исследуемого автомобильного топлива			

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Экспресс-анализ моторного топлива»			
Содержание тяжелых углеводородов			
Содержание смол			
Октановое число (И)			
Октановое число (М)			
Наличие: ВКЩ, Моющие присадки Присадки аминной группы			
Содержание свинца			

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Очистка нефтепродуктов от ароматических углеводородов»			
Образец			
Сорбент			
Номер отбора	Объем, мл	Показатель преломления	Наличие аренов

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12

Студент			
Группа		Коллоквиум	
Дата		Эксперимент	
«Определение нефтепродуктов в пробах почв»			
№1			
№2			

Миссия университета – генерация передовых знаний, внедрение инновационных разработок и подготовка элитных кадров, способных действовать в условиях быстро меняющегося мира и обеспечивать опережающее развитие науки, технологий и других областей для содействия решению актуальных задач.

КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Кафедра химии входила в состав первых 14 кафедр ЛИТМО, сформированных в 1930 году. В 1930–1960 годах кафедра работала в рамках факультета Точной механики; в период деятельности Инженерно-физического факультета (ИФФ) с 1946 года по 1954 год кафедра входила в состав ИФФ. С 1933 года – кафедрой возглавлял известный специалист в области оптического стекла профессор В.Г. Воано, позже – известный русский ученый-химик профессор С.А. Щукарев. С 1954 по 1972 год кафедрой возглавлял доцент Г.С. Кошурников.

С момента второго рождения инженерно-физического факультета в 1976 г. кафедра химии вошла в его состав. В это время на кафедре стали развиваться, в основном, три научно-технологических направления: создание новых композиционных оптических материалов; разработка химических сенсоров; технология оптического волокна.

В последующие годы сотрудники кафедры, прежде всего, профессора Новиков А.Ф. и Успенская М.В., существенно переработали методику преподавания курса химии, адаптировав ее к активно внедрявшейся тогда в Университете системе дистанционного обучения. В результате, преподавание курса химии в Университете ИТМО вышло на новый более высокий уровень. В дальнейшем на кафедре под руководством профессора М.В. Успенской активно развивалось научно-техническое направление в области химии и физики сорбирующих полимерных материалов и нанокompозитов. В частности, на основе акриловых супервлагоабсорбентов разработан ряд новых материалов многофункционального назначения: сенсоры, жидкие линзы, раневые повязки, искусственные почвы для сельского хозяйства, огнестойкие конструкционные элементы и др.

В связи с этим в 2011 году данная кафедра (исторически – кафедра химии) позиционировала себя как отдельное структурное подразделение Национального исследовательского университета ИТМО в качестве кафедры “Информационных технологий топливно-энергетического комплекса”.

С переходом отечественных предприятий на международные стандарты продукции, повышением требований к охране окружающей среды и

внедрением сложных аналитических автоматизированных систем контроля качества и мониторинга, с 2008 года в рамках направления «Техническая физика» кафедры проводит подготовку магистров и бакалавров по профилю «Физико-технические аспекты аналитического приборостроения».

Подготовка включает в себя следующие разделы:

- Компьютерные комплексы для автоматизированного контроля физических, химических, механических, термических, реологических и некоторых других свойств нефтяного сырья и продуктов нефтепереработки;
- Встроенные микропроцессорные комплексы для управления технологическими процессами и измерением широкого круга параметров энергетических установок и систем энергоснабжения;
- Физико-математическое моделирование технологических процессов нефтепереработки и топливно-энергетического комплекса;
- Информационно-аналитические системы и комплексы различного профиля, адаптированные под специфические условия работы на предприятиях ТЭК.

Уникальная программа обучения сочетает фундаментальную подготовку в области информационных систем, физической оптики, молекулярной спектроскопии, аналитической и физической химии, компьютерной метрологии, общехимической технологии и автоматики.

В рамках специальных дисциплин изучаются приборы и методы контроля качества продукции и принципы построения автоматизированных анализаторных систем для предприятий ТЭК, нефтяной и химической промышленности.

Такие системы как основа информационных технологий контроля качества и мониторинга безопасности могут успешно применяться практически на всех предприятиях и лабораториях химического и нефтехимического профиля, а также в металлургической, пищевой и фармацевтической промышленности.

Выпускники кафедры имеют широкие перспективы трудоустройства в современных крупных компаниях ТЭК, таких как Роснефть, ПТК, Газпром, Киришинефтеоргсинтез, Лукойл, ТНК-ВР, а также на предприятиях и лабораториях пищевой, фармацевтической и других отраслях промышленности.

Практика эксплуатации предприятий ТЭК подтверждает необходимость создания и применения эффективных систем контроля за безопасностью и систем экологического мониторинга.

В связи с этим с 2011 года были разработаны и открыты бакалаврская и магистерская программы по направлению подготовки 241000 " Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии ". Основной целью образовательной магистерской программы "Информационные ресурсосберегающие технологии и экологические аспекты на предприятиях ТЭК" является подготовка

высококвалифицированных специалистов, соответствующих современным требованиям к выпускникам вуза, с учетом потребностей рынка труда Санкт-Петербурга и регионов России. Будущие магистры будут способны использовать информационные технологии и математическое моделирование для описания различных физических и физико-химических процессов, для контроля качества продукции нефтепереработки, работать на современном оборудовании в научных, научно-производственных и производственных лабораториях по исследованию выпускаемой продукции и т.д.

Основными направлениями научной деятельности в рамках магистерской программы являются:

- Создание приборов и датчиков физических величин и физико-химических параметров углеводородного сырья и продуктов (в том числе на основе нанотехнологий);
- Разработка приборов для измерения параметров качества нефтепродуктов и пищевых продуктов на основе компьютерных технологий;
- Создание эффективных информационных систем контроля качества продукции и коммерческого учета на предприятиях ТЭК на основе приборов и устройств различного назначения;
- Создание эффективных информационных систем мониторинга безопасности эксплуатации объектов ТЭК.

Подготовка магистров ведется с участием ряда промышленных предприятий, научно-производственных объединений, научно-исследовательских институтов и вузов Санкт-Петербурга, что дает возможность получить отличные знания и неоценимый опыт в различных сферах деятельности: производственной, научно-исследовательской, административной и т.д.

Биотехнология и биоинженерия являются приоритетными направлениями современной науки и промышленного производства. Продукты биотехнологии и биоинженерии востребованы в медицине, фармации, биологии, и других высокотехнологичных отраслях народного хозяйства. Разработка новых источников энергии, создание биосовместимых материалов и синтез биологически активных веществ – главные составляющие этих двух наук и отраслей производства. В частности, интенсивно развиваются производство и применение ферментов в переработке различных видов сырья и в получении биопрепаратов. Ферментные технологии имеют преимущества с экономической, технологической и экологической точек зрения, поэтому годовой оборот ферментных препаратов составляет десятки миллионов долларов США и он непрерывно растёт. По объёму производства ферментные препараты занимают третье место после аминокислот и антибиотиков. Ферментативные процессы, применяемые в технологиях, аналогичны природным, но они более безопасны и для здоровья человека и для окружающей среды.

Развитие этих отраслей сдерживается недостатком специалистов высшего уровня, подготовленных в области информационного обеспечения и средств измерения живых систем и биологических структур.

Для решения проблемы подготовки магистров на стыке информационных технологий, биологии и инженерии объединены усилия двух кафедр: Кафедра химии и молекулярной биологии ИХиБТ и кафедра ИТТЭК, имеющих опыт подготовки специалистов бакалавров и магистров в информационных технологиях и биотехнологии.

В учебный план предлагаемой программы включены, наряду с общеобразовательными, дисциплины по информационной, биологической, химической, технологической подготовке и ряду других отраслей знаний, необходимых в подготовке специалистов заявленного уровня.

В настоящее время на каф. ИТТЭК под руководством проф. Успенской М.В., ведутся работы по направлениям, связанных с созданием материалов для фармакологии и регенеративной медицины, предметов санитарно-гигиенического назначения, а также биосовместимых и биodeградируемых материалов.

Также на кафедре под руководством проф. Неелова И.М. активно развивается моделирование полимеров и биополимеров, начиная от структуры веществ и физико-химических процессов, протекающих в живых организмах до физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и биосистем.

Профессорско-преподавательский состав на кафедре насчитывает 18 человек, из них 6 профессоров и докторов наук.

В настоящее время на базе кафедр НИУ ИТМО создан Международный научно-исследовательский институт биоинженерии, возглавляемый проф. М.В. Успенской, что значительно расширяет экспериментальную базу и научный потенциал кафедр и способствует повышению уровня подготовки кадров высшей категории.

В настоящее время на кафедре трудятся 18 преподавателей, шестеро из них являются докторами наук, профессорами, признанными на международном уровне, членами ученых советов в России и за рубежом.

Оглавление

Введение.....	3
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1 «Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов».....	4
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2 «Определение химического состава нефтепродуктов ».....	10
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3 «Определение кислотного числа нефтепродуктов».....	14
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4 «Определение плотности и вязкости нефтепродуктов ».....	17
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5 «Определение температуры вспышки »....	26
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №6 «Определение содержания воды в нефти»	31
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №7 «Изучение нефти методом Фурье-ИКС» ..	34
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №8 «Определение содержания серы в нефти»	38
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №9 «Определение свинца в автомобильном бензине»	44
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №10 «Экспресс-анализ моторного топлива»...	48
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №11 «Очистка нефтепродуктов от ароматических углеводородов».....	58
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №12 «Определение нефтепродуктов в пробах почв».....	61
Дополнительная литература:	67
ПРИЛОЖЕНИЕ А «Техника безопасности в лаборатории нефтехимии».....	68
ПРИЛОЖЕНИЕ Б «Листы измерений»	71
КАФЕДРА ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ТОПЛИВНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА.....	84

Волкова К.В., Успенская М.В., Глазачева Е.Н.

Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум.

Учебное пособие

В авторской редакции

Редакционно-издательский отдел Университета ИТМО

Зав. РИО

Н.Ф. Гусарова

Подписано к печати

Заказ № 3277

Тираж 100

Отпечатано на ризографе

Редакционно-издательский отдел
Университета ИТМО
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49