

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Е. А. Кунавина, Т. Р. Кочулева

АНАЛИЗ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Учебное пособие

Рекомендовано ученым советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 04.03.01 Химия

Оренбург

2018

УДК 543.6:665.7(075.8)
ББК 24.4я73+35.51я73
К 91

Рецензент – кандидат химических наук С.Г. Безрядин

Кунавина, Е.А.
К 91 Анализ нефти и нефтепродуктов: учебное пособие / Е. А. Кунавина,
Т. Р. Кочулева; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург : ОГУ, 2018. –
173 с.
ISBN

В учебном пособии рассмотрены основные физико-химические показатели нефтепродуктов, а также традиционные и современные методы их определения. Приведены и описаны приборы и оборудование, используемые при анализе нефти и нефтепродуктов.

Настоящее пособие может быть полезно для самостоятельной подготовки студентов к лабораторным работам и практическим занятиям.

Учебное пособие предназначено для обучающихся очной формы обучения по специальности 04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия и направлению подготовки 04.03.01 Химия.

УДК 543.6:665.7(075.8)
ББК 24.4я73+35.51я73

© Кунавина Е. А.,
Кочулева Т. Р., 2018
© ОГУ, 2018

ISBN

Содержание

Введение	6
Список сокращений.....	8
1 Основные термины и определения.....	9
2 Виды анализа нефтепродуктов	12
3 Отбор проб нефтепродуктов	14
4 Общие требования к обеспечению сохранения качества нефтепродуктов.....	19
5 Этапы анализа нефти и нефтепродуктов	20
6 Состав нефти.....	24
6.1 Компонентный состав	24
6.2 Фракционный состав	27
6.3 Элементный состав	33
6.4 Групповой состав	34
7 Физико-химические свойства нефти и нефтепродуктов.....	48
7.1 Плотность.....	48
7.2 Молекулярная масса	52
7.3 Вязкость	55
7.4 Оптические свойства	61
7.5 Температурные характеристики.....	63
7.6 Кислотность и коррозионная активность.....	67
7.7 Моторные свойства.....	68
8 Классификация нефти по ГОСТ 51858 -2002.....	74
9 Спектральный анализ нефти	78
10 Экспериментальная часть.....	84
10.1 Лабораторная работа № 1 Техника безопасности при работе в лаборатории анализа нефти и нефтепродуктов.....	84
10.2 Лабораторная работа № 2 Определение содержания воды в нефтях и нефтепродуктах	89
10.2.1 Проба на потрескивание.....	89

10.2.2	Определение количественного содержания воды по методу Дина и Старка	90
10.3	Лабораторная работа № 3 Определение содержания хлоридов методом индикаторного титрования	93
10.4	Лабораторная работа № 4 Определение содержания механических примесей весовым методом	97
10.5	Лабораторная работа № 5 Определение плотности	99
10.5.1	Определение плотности пикнометром	99
10.5.2	Определение плотности ареометром	102
10.6	Лабораторная работа № 6 Определение кинематической вязкости	108
10.7	Лабораторная работа № 7 Определение фракционного состава	110
10.8	Лабораторная работа № 8 Определение наличия водорастворимых кислот и щелочей	118
10.9	Лабораторная работа № 9 Определение кислотности и кислотного числа	120
10.10	Лабораторная работа № 10 Выделение и определение содержания алкенов и алкадиенов	124
10.11	Лабораторная работа № 11 Определение температурных характеристик	130
10.11.1	Определение температуры застывания	130
10.11.2	Определение температуры вспышки и воспламенения	133
10.12	Лабораторная работа № 12 Определение анилиновой точки и ароматических углеводов	137
10.13	Лабораторная работа № 13 Определение показателя преломления	139
11	Вопросы и задания	141
11.1	Теоретический блок	141
11.2	Практический блок	145
12	Контрольный тест	149
	Список использованных источников	157
	Приложение А	163
	Приложение Б	166
	Приложение В	167
	Приложение Г	168

Приложение Д.....	168
Приложение Е.....	169
Приложение Ж.....	170
Приложение З.....	171
Приложение И.....	172
Приложение К.....	172
Приложение Л.....	173
Приложение М.....	173

Введение

Нефть – источник получения различных нефтепродуктов, имеющих широкий спектр применения. Товарные нефтепродукты подразделяются на нефтяные топлива, нефтяные масла, твердые нефтепродукты и продукты специального назначения. К нефтяным топливам относят углеводородные газовые топлива, бензины, реактивные топлива, дизельные топлива. Нефтяные масла, в свою очередь, делятся на моторные, индустриальные, трансмиссионные, турбинные, компрессорные, приборные, гидравлические, вакуумные, электроизоляционные, технологические, медицинские, защитные. В группу твердых нефтепродуктов входят парафины, церезины и воски, вазелины, пластичные смазки, битумы, нефтяные коксы. К нефтепродуктам специального назначения относятся нефтяные растворители, жидкий парафин, смазочно-охлаждающие жидкости, технический углерод. Потребители нефтепродуктов заинтересованы в их высоком качестве. Показатели, характеризующие качество нефтей и нефтепродуктов делят на общие и специальные.

К общим показателям относят плотность, вязкость, низкотемпературные характеристики.

Специальные показатели включают вязкостно-температурные, структурно-механические, реологические характеристики, содержание воды, характеристики горения реактивных топлив, октановое и цетановое числа (для бензинов и дизельных топлив соответственно). Специальные показатели вводятся наряду с общими для более полной оценки свойств нефтей и нефтепродуктов. Они определяются индивидуально в зависимости от испытываемого нефтепродукта и являются контролируемыми показателями качества последнего. Условия определения специальных показателей в некоторой степени соответствуют условиям применения и эксплуатации испытываемого нефтепродукта.

Методы анализа нефтей и нефтепродуктов можно сгруппировать следующим образом: физические, химические и физико-химические.

Физические методы анализа позволяют исследовать нефти и нефтепродукты без изменения их молекулярной структуры в процессе испытания. Такими методами, например, определяют плотность, вязкость, показатель преломления, температуру плавления и застывания и др.

Химические методы связаны с изменением молекулярной структуры соединений, входящих в состав нефти и нефтепродуктов. Часть химических методов основана на способности компонентов испытуемого продукта вступать в специфическое химическое взаимодействие с определенными реагентами. Химическими методами определяют зольность, коксуемость, содержание смолисто-асфальтовых веществ, алкенов в нефтепродуктах.

Физико-химические методы направлены на установление взаимосвязи между групповым химическим составом и физико-химическими характеристиками испытуемого образца. В эту группу методов входят спектральные методы анализа.

Методы анализа нефтей и нефтепродуктов регламентируются государственными стандартами и техническими условиями министерств и ведомств. Численные значения показателей качества нефтей и нефтепродуктов также лимитируются нормами стандартов. Товарные нефтепродукты должны отвечать строго определенным требованиям.

Анализ и испытания нефтей и нефтепродуктов осуществляется на стандартных приборах и установках, многие из которых автоматизированы.

В данном учебном пособии подробно охарактеризован состав нефти и отдельных нефтяных фракций. Рассмотрены основные физико-химические показатели нефтепродуктов, а также традиционные и современные методы их определения. Текстовую часть пособия дополняет графический материал, включающий иллюстрации и схемы приборов и оборудования, используемых при анализе нефтей и нефтепродуктов, а также номограммы.

Материал настоящего пособия предполагает наличие базовых знаний студента по общей и неорганической, аналитической, физической, органической и коллоидной химии. При изучении этого курса также необходимы базовые знания по математическим дисциплинам.

Список сокращений

- АЗС – автозаправочная станция
ГАС – гетероатомные соединения
ВМС – высокомолекулярные соединения
ГОСТ – Государственный стандарт
ИВ – индекс вязкости
ИПУ – изопарафиновые углеводороды
ИТК – истинная температура кипения
ЛВЖ – легковоспламеняемые жидкости
НПУ – нормальные парафиновые углеводороды
ОИ – однократное испарение
ОЧ – октановое число
ТРК – топливно-раздаточная колонка
ТУ – технические условия
УКПН – установка по комплексной подготовке нефти
ЦЧ – цетановое число

1 Основные термины и определения

Арбитражный анализ - установление соответствия качества нефтепродукта требованиям нормативных документов, проводимое в независимой лаборатории при возникновении разногласий в оценке качества между потребителем и поставщиком.

Арбитражная проба - контрольная проба, используемая для проведения арбитражного анализа.

Донная проба - это точечная проба нефтепродукта, отобранная со дна резервуара (емкости транспортного средства) переносным металлическим пробоотборником, который опускается до дна резервуара (емкости).

Исправление (восстановление) качества нефтепродукта - доведение показателя (-лей) качества некондиционного нефтепродукта до требований нормативного документа за счет смешения его с той же маркой кондиционного нефтепродукта, имеющего соответствующий запас качества.

Контроль и обеспечение сохранения качества нефтепродуктов - комплекс мероприятий, осуществляемых при подготовке и проведении операций по приему, хранению, транспортированию и отпуску нефтепродуктов с целью предотвращения реализации некондиционных нефтепродуктов.

Контроль точности проведения испытаний нефтепродуктов - совокупность организационных мероприятий, средств и методов испытаний, средств и методов контроля точности испытаний и объектов контроля, взаимосвязанных единой целью - обеспечение единства измерений и требуемых метрологических характеристик методов испытаний.

Контрольная проба - часть точечной или объединенной пробы нефтепродукта, которая используется для выполнения анализа.

Лабораторные испытания (анализ) - оценка соответствия качества контрольной пробы нефтепродукта требованиям нормативного документа, проводимая в условиях лаборатории с использованием стандартных методов испытаний по установленному при аккредитации перечню показателей качества.

Нефтепродукт - готовый продукт, полученный при переработке нефти, газового конденсата, углеводородного и химического сырья.

Нефтепродуктообеспечение - процесс перемещения нефтепродуктов основными видами транспорта (железнодорожный, трубопроводный, автомобильный, речной и морской) от районов производства в районы потребления.

Нефть сырая – природная ископаемая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (топлив), смазочных материалов, битумов и кокса.

Нефть товарная – нефть подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных документов, принятых в установленном порядке.

Объединенная проба - проба нефтепродукта, составленная из нескольких точечных проб, отобранных в соответствующем порядке и объединенных в указанном соотношении.

Паспорт качества нефтепродукта - документ, устанавливающий соответствие численных значений показателей качества нефтепродукта, полученных в результате лабораторных испытаний.

Показатель качества нефтепродукта - количественная характеристика одного или нескольких свойств нефтепродукта, определяющих его качество.

Приемосдаточный анализ - оценка соответствия качества нефтепродукта по установленному перечню показателей марке и данным, приведенным в паспорте качества поставщика (при приеме) или журнала анализов (при отпуске), а также требованиям нормативного документа на нефтепродукты.

Стандартный метод испытания - метод испытания нефтепродуктов по определению показателя качества, на который дается ссылка в разделе "технические требования" нормативного документа на конкретную марку нефтепродукта. Если метод испытания стандартизован, т.е. на него разработан стандарт вида "Методы испытаний", то в разделе "технические требования" дается ссылка на номер

стандарта. Если метод испытания не стандартизован, то в разделе "Методы испытаний" нормативного документа на нефтепродукт приводится полный текст этого метода испытания.

Точечная проба - проба, отобранная за один прием. Она характеризует качество нефтепродукта в одном тарном месте (бочке, бидоне, канистре и др.) или на определенном заданном уровне в резервуаре (транспортном средстве) или в определенный момент времени при отборе из трубопровода.

Экспресс-анализ - оценка качества нефтепродукта, проводимая с использованием экспресс-метода. Данные экспресс-анализа нельзя использовать для предъявления претензии, оформления паспорта качества нефтепродукта или записи в журнал анализов. Если экспресс-анализ показал, что нефтепродукт некондиционный, то эти данные необходимо проверить лабораторными испытаниями.

Экспресс-метод - метод испытания, позволяющий с установленной вероятностью за более короткое время, чем стандартный метод, определить показатель качества нефтепродукта и принять решение о необходимости проверки его в лабораторных условиях [1, 2].

2 Виды анализа нефтепродуктов

Нефтепродукты в зависимости от их назначения подвергают следующим видам анализа: приемосдаточный, контрольный, анализ в объеме требований нормативного документа и арбитражный.

Приемосдаточный анализ нефтепродукта проводят:

- при приеме продукта из транспортных средств (до слива);
- при отпуске (до отправления транспортных средств).

Контрольный анализ нефтепродуктов проводят:

- после слива из транспортных средств;
- после внутрискладских перекачек;
- при поступлении нефтепродуктов по магистральному нефтепродуктопроводу в резервуары организаций нефтепродуктообеспечения;
- при длительном хранении: бензина - не реже одного раза в 6 месяцев, остальных нефтепродуктов (кроме нефтепродуктов, поступивших в запаянной таре, и другой герметичной упаковке) - не реже одного раза в год;
- не позже 24 часов после налива нефтепродукта по пробам, отобраным из транспортных средств.

Анализ нефтепродукта в объеме требований нормативного документа проводят:

- при производстве нефтепродукта;
- при длительном хранении: бензина - не реже одного раза в год, остальных нефтепродуктов (кроме нефтепродуктов, поступивших в запаянной таре и другой герметичной упаковке) - не реже одного раза в 2 года;
- если номера транспортных средств не совпадают с номерами, указанными в документах отправителя;
- если транспортные средства не имеют пломб или они неисправны, или транспортные средства опломбированы не станцией отправителя;
- если нефтепродукт поступил в неисправной таре или с нарушенной заводской упаковкой;

- если нефтепродукт прибыл без паспорта качества поставщика или паспорт качества поставщика заполнен не по всем показателям нормативного документа;

- если по данным паспорта качества поставщика или по результатам приемосдаточного анализа установлено несоответствие качества нефтепродукта требованиям нормативного документа;

- если показатели качества в паспорте имеют срок давности не более 2 месяцев;

- после восстановления качества нефтепродукта.

Объемы приемо-сдаточного и контрольного анализов нефтепродуктов приведены в приложении А.

Арбитражный анализ проводят по всем показателям качества нефтепродукта согласно требованиям нормативного документа или по показателям, вызвавшим разногласия.

Для обеспечения учета контрольных операций при определении качества нефтепродуктов оформляются следующие документы: паспорт качества (приложение Б); акты отбора проб (приложение В); журнал регистрации проб (приложение Г); журнал выдачи паспортов качества (приложение Д); журнал анализа топлив (приложение Е); журнал анализа масел (приложение Ж); журнал анализа смазок и специальных жидкостей (приложение З); журнал анализа отработанных нефтепродуктов (приложение И); график проведения анализов нефтепродуктов (приложение К); журнал регистрации некондиционных нефтепродуктов (приложение Л); график поверки средств измерений (приложение М); копии графиков зачистки резервуаров; рабочие журналы лаборантов; журнал проверки титров рабочих растворов; этикетки на пробы [1].

3 Отбор проб нефтепродуктов

Исследование нефти начинается с отбора пробы. Необходимо предусмотреть и обеспечить такие условия, чтобы отобранная проба была представительной, т. е. ее состав соответствовал составу исследуемой нефти.

Пробы для исследований нефти и нефтепродуктов могут быть отобраны из резервуаров или трубопроводов.

Представительность пробы нефти или нефтепродукта, отбираемых из резервуаров, зависит от их однородности. Если нефть или нефтепродукт однородны по составу, температуре и другим показателям по всему объему резервуара, то отобранная из любой точки объема проба будет представительной.

Из-за изменения температуры окружающей среды в течение суток, а также при нагреве и охлаждении нефти и нефтепродуктов до и после технологических операций подготовки и переработки, которые осуществляются непосредственно в резервуаре, возникает неоднородность состава нефти в объеме резервуара. Установлено, что за счет изменения температуры окружающей среды в течение суток разность температур верхних и нижних слоев нефти может достигать до 15 °С.

В производственных условиях для определения показателей хранимых в резервуарах нефти и нефтепродуктов отбирают пробы с нескольких уровней, определяют необходимые показатели и затем эти значения усредняют. Но чаще всего отобранные пробы смешивают в определенной пропорции и анализируют полученную таким смешением среднюю пробу.

Методы отбора проб нефти и нефтепродуктов стандартизованы. Согласно стандарту, действующему в нашей стране (ГОСТ 2517-2012) [3], пробы нефти и нефтепродуктов из вертикальных цилиндрических или прямоугольных резервуаров отбирают пробоотборником с трех уровней: верхнего, среднего и нижнего. За верхний принимается уровень, находящийся на 250 мм ниже поверхности нефти или нефтепродукта, за средний - середина высоты столба жидкости; за нижний уровень для нефти - нижний срез приемо-раздаточного патрубка по внутреннему диаметру; для нефтепродуктов за нижний уровень принимается слой, находящийся на 250 мм

от дна резервуара. Для резервуаров, приемо-раздаточный патрубок которых находится в приемке, за нижний уровень принимается слой, находящийся на 250 мм выше дна резервуара.

Среднюю пробу сырой нефти получают смешением верхней, средней и нижней проб в соотношении 1:6:1, а среднюю пробу обессоленной нефти и нефтепродуктов - смешением этих проб в соотношении 1:3:1. Принцип составления средней пробы заключается в том, что нефть в резервуаре условно делят на слои и с середины каждого слоя берут индивидуальную пробу, представляющую этот слой в средней пробе.

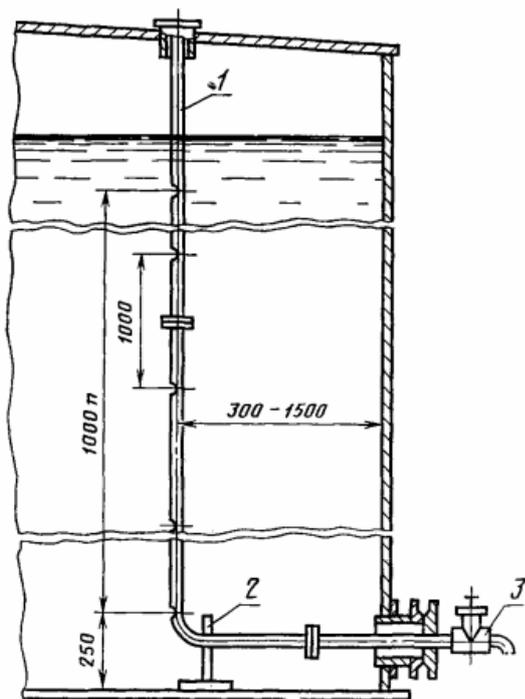
Пробы нефти или нефтепродуктов из резервуаров отбирают при помощи стационарных и переносных пробоотборников (Рисунки 1, 2).

Стационарные пробоотборники монтируют на резервуаре, они предназначены для отбора индивидуальной или средней пробы нефти или нефтепродукта. Выделяют следующие типы стационарных пробоотборников:

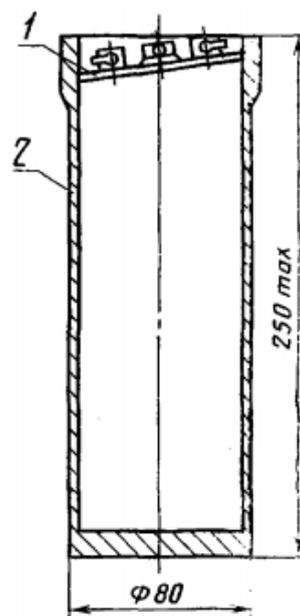
- порционные, позволяющие отбирать пробу из нескольких точек по высоте столба нефти или нефтепродукта;
- интегральные, образующие среднюю пробу отбором продукта из всех слоев;
- порционно-интегральные, в которых отбор проб осуществляется из нескольких точек по высоте, а затем плотность пробы в пробоотборнике автоматически выравнивается с плотностью продукта в резервуаре.

Переносные пробоотборники подразделяются на следующие типы:

- для отбора индивидуальной пробы;
- интегральные – для отбора средней пробы в один прием;
- для отбора донной пробы или пробы нижнего слоя;
- изотермические – для отбора проб подогретой нефти или нефтепродуктов.



1 – трубка перфорированная;
 2 – стойка опорная; 3 – кран.
 Рисунок 1 – Пробоотборник
 стационарный с перфорированной
 заборной трубкой



1 – крышка; 2 – корпус
 Рисунок 2 – Пробоотборник
 переносный металлический

Основное внимание при отборе проб обращают на правильную подготовку посуды, пробоотборников и инвентаря для отбора проб. Пробы отбирают при приеме, хранении, отпуске нефтепродуктов, а также в других случаях, когда необходимо установить их качество в полном объеме требований нормативного документа или по отдельным показателям качества.

Минимальный объем пробы, необходимой для проведения анализа, соответствует количествам, указанным в таблице 1.

Пробы упаковывают в чистую сухую посуду и герметично закупоривают пробками, не растворяющимися в нефтепродукте.

Горловину закупоренной посуды (для хранения арбитражных проб и проб, подготавливаемых к транспортировке) обертывают полиэтиленовой пленкой,

обвязывают бечевкой, концы которой продевают в отверстие этикетки и опломбируют или заливают сургучом и опечатывают.

Таблица 1 – Минимальный объем (л) пробы, необходимый для проведения анализа

Наименование нефтепродукта	Приемо-сдаточный анализ	Анализ в объеме требований нормативного документа
Бензины, топлива для реактивных двигателей, топлива дизельные	0,5	1,5
Масла	0,5	1
Мазуты	0,5	0,75

Запрещается принимать на анализ пробы, отобранные или оформленные с нарушением установленных государственных стандартов.

В зависимости от способа отбора и назначения пробы нефтепродуктов подразделяют на точечные, объединенные, контрольные (арбитражные) и донные (см. раздел 1).

Стеклянную тару с пробами нефтепродукта (вместимость стеклянной тары не должна превышать 1 литра) упаковывают в прочные деревянные (пластмассовые, металлические) ящики с крышками и гнездами на всю высоту тары с заполнением свободного пространства негорючими мягкими прокладочными и впитывающими материалами. Стенки ящиков должны быть выше закупоренных бутылок и банок не менее чем на 50 мм. При необходимости нефтепродукт может быть перевезен в металлических или пластмассовых банках, бидонах и канистрах, которые дополнительно упаковываются в деревянные ящики или обрешетки. Масса брутто одного места с пробами не должна превышать 50 кг.

Если конструкция резервуара не позволяет использовать стандартный пробоотборник (отсутствие специального люка для отбора проб и стационарного пробоотборника), отбор проб производят следующим образом:

1) отбор точечной пробы нефтепродукта производится с уровня расположения заборного устройства.

2) для отбора пробы топлива из раздаточного крана работающей топливно-раздаточной колонки (далее - ТРК) оператор АЗС задает дозу объемом два литра и отпускает его в подготовленную чистую емкость. Если на момент отбора пробы из конкретной ТРК выдача топлива не производилась, то перед началом процедуры отбора пробы отпускается в мерник количество топлива, равное двойному объему соединительного трубопровода "ТРК-резервуар" и рукава раздаточного крана, и после этого отбирается проба в количестве 2 литров.

3) отобранная проба в количестве двух литров разливается на две равные части в чистую сухую посуду, которую герметично закупоривают пробками, не растворяющимися в топливе. Горловину закупоренной посуды оборачивают полиэтиленовой пленкой, обвязывают бечевкой, концы которой продевают в отверстие этикетки. Концы бечевки пломбируют или опечатывают.

4) одна часть пробы топлива направляется для проведения анализа в аккредитованную лабораторию, другая часть на случай разногласий в оценке качества продукта хранится на АЗС в течение 10 суток [1, 3, 4].

4 Общие требования к обеспечению сохранения качества нефтепродуктов

Сохранение качества нефтепродуктов в организациях при осуществлении технологических операций обеспечиваются за счет:

1) своевременного технического обслуживания, ремонта и соблюдения правил эксплуатации средств хранения, транспортирования, перекачки, трубопроводных коммуникаций и технологического оборудования;

2) обеспечения подготовки резервуаров, трубопроводных коммуникаций, сливно-наливных средств к приему и отпуску нефтепродуктов, исключающей смешение различных марок нефтепродуктов, попадания в них воды и механических примесей;

3) проверки полноты и правильности оформления сопроводительной документации принимаемого нефтепродукта, исправности транспортных средств (железнодорожных и автомобильных цистерн, судов) и пломб, соответствия маркировки сопроводительным документам, фактического качества принимаемого нефтепродукта;

4) запрещения смешения разных марок нефтепродуктов при приеме (отпуске) и внутрискладских перекачках;

5) соблюдения условий хранения, контроля качества и учета изменения численных значений показателей качества, сроков зачистки резервуаров и трубопроводов в процессе хранения нефтепродуктов;

6) контроля за чистотой тары и правильностью подготовки тары и транспортных средств при отпуске нефтепродуктов и своевременной проверки качества отпускаемого нефтепродукта;

7) осуществления операций по приему, отпуску и затариванию нефтепродуктов только на оборудованных эстакадах, причальных сооружениях и площадках через специальные сливно-наливные устройства;

8) своевременного обнаружения и устранения причин, способных влиять на ухудшение качества нефтепродуктов [1].

5 Этапы анализа нефти и нефтепродуктов

В таблице 2 представлены этапы анализа нефти и нефтепродуктов с указанием определяемых показателей.

Таблица 2 – Этапы анализа нефти и нефтепродуктов [5]

Номер и наименование этапа исследования	Определяемые показатели
1 Анализ образца нефти	Содержание низкокипящих углеводородов; давление насыщенных паров при 38 °С и 50 °С; температура вспышки (в открытом и закрытом тиглях)
2 Физико-химическая характеристика нефти	Относительная плотность; плотность при различных температурах; молекулярная масса; вязкость при температуре от 0 °С до 50 °С (через каждые 10 °С); температура застывания; кислотное число; коксуемость; зольность; содержание смол силикагелевых, асфальтенов, парафина (и его температура плавления), серы, азота, воды, механических примесей, солей, нефтяных кислот и фенолов, ванадия и никеля; элементный состав; фракционный состав
3 Однократное испарение нефти (ОИ)	Зависимость выхода паровой (отгон) и жидкой (остаток) фаз ОИ от температуры - не менее четырех точек в интервале 200 °С -350 °С при атмосферном давлении
4 Физико-химическая характеристика отгонов и остатков	Относительная плотность отгонов и остатков; молекулярная масса отгонов; вязкость остатков при 50 °С и 100 °С; температура застывания остатков; коксуемость остатков; фракционный состав отгонов и остатков
5 Перегонка нефти в АРНС	Построение кривых ИТК (отбираются 3 %-ные по объему фракции или фракции через каждые 10 °С)
6 Физико-химическая характеристика узких фракций нефти с целью построения кривых показателей ее качества	Относительная плотность; показатель преломления; молекулярная масса; вязкость при 20 °С, 50 °С и 100 °С; температура застывания, вспышки (в открытом тигле); коксуемость; содержание азота, серы общей и меркаптановой
7 Перегонка нефти в АРН-2	Получение узких (через 10 °С -20 °С) фракций для компаундирования и установления потенциального выхода дистиллята
8 Компаундирование и определение выхода различных дистиллятов	Потенциальный выход дистиллятов, перечисленных в пунктах 9.1-9.8

Продолжение таблицы 2

9 Физико-химическая характеристика дистиллятов	Для каждого из перечисленных в пунктах 9.1-9.8 дистиллятов и остатков определяются указанные ниже следующие показатели
9.1 Бензиновые дистилляты	Относительная плотность; кислотность; содержание общей серы; фракционный состав; октановое число проводится испытание на медной пластинке
9.2 Сырье для каталитического риформинга	Относительная плотность; содержание серы и азота; фракционный состав
9.3 Легкие керосиновые дистилляты	Относительная плотность; вязкость при 20 °С и минус 40 °С; температура вспышки и начала кристаллизации; кислотность; содержание серы общей, в том числе меркаптаноной; содержание ароматических углеводородов; фракционный состав; иодное число; теплота сгорания низшая; высота некопящего пламени
9.4 Керосиновые дистилляты	Относительная плотность; вязкость при 20 °С; температура застывания, помутнения, вспышки; кислотность; содержание серы; фракционный состав; цетановое число
9.5 Дизельные дистилляты	Относительная плотность; вязкость при 20 °С; температура застывания, помутнения, вспышки; кислотность; коксуемость 10 %-ного остатка; содержание общей серы; фракционный состав; цетановое число
9.6 Сырье для каталитического крекинга	Относительная плотность; молекулярная масса; вязкость при 50 °С и 100 °С; температура застывания; коксуемость; зольность; содержание серы, ванадия и никеля; элементный состав; фракционный состав; групповой углеводородный состав
9.7 Остатки для вторичных процессов	Относительная плотность; условная вязкость при 50 °С, 80 °С, 100 °С; температура застывания; коксуемость; зольность; содержание серы; содержание ванадия и никеля; содержание остальных металлов
9.8 Масляные дистилляты	Относительная плотность; показатель преломления; вязкость при 50 °С и 100 °С; температура застывания; содержание серы; содержание парафина
10 Определение суммарного потенциального содержания светлых нефтепродуктов в нефти	Потенциальное содержание отдельных светлых нефтепродуктов и их суммы по вариантам: бензин - реактивное топливо - дизельное летнее - мазут, бензин -дизельное зимнее - дизельное летнее - мазут, бензин - дизельное летнее - мазут; характеристика всех нефтепродуктов по основным нормам государственных стандартов

Продолжение таблицы 2

11 Карбамидная депарафинизация фракций дизельного топлива	Получение образцов жидкого парафина; получение образцов денормализата
12 Физико-химическая характеристика продуктов депарафинизации	Для каждого из перечисленных в пунктах 12.1 -12.2 продуктов депарафинизации определяются указанные ниже следующие показатели
12.1 Жидкий парафин	Относительная плотность; показатель преломления; температура застывания; содержание серы и ароматических углеводородов; чистота <i>n</i> -парафинов; углеводородный состав <i>n</i> -парафинов
12.2 Денормализат	Относительная плотность; вязкость при 20 °С и 50 °С; температура застывания и помутнения; содержание серы; содержание <i>n</i> -парафинов; дизельный индекс; анилиновая точка
13 Получение остатков разной глубины отбора от нефти	Компаундирование остатка от перегонки по пунктам 5 или 7 с фракциями, полученными при той же перегонке, и установление выхода остатка разной глубины отбора от 200 °С и выше
14 Физико-химическая характеристика остатков разной глубины отбора от нефти	Относительная плотность; условная вязкость при 50 °С, 80 °С и 100 °С; температура застывания и вспышки; температура размягчения по кольцу и шару (по К и Ш); коксуемость; содержание серы; глубина проникания иглы (пенетрация); растяжимость (дуктильность)
15 Установление выхода и качества котельных топлив	Выход котельных топлив различных марок; качество котельных топлив различных марок
16 Установление возможности получения битума	Расчет по формуле (см. в учебном издании [6])
17 Определение выхода кокса и дистиллятов при коксовании остатков	Выход кокса от остатка; выход дистиллята коксования; материальный баланс коксования
18 Установление потенциального содержания и основных свойств базовых дистиллятных и остаточных масел	Выход суммы базовых масел; относительная плотность; показатель преломления; вязкость при 50 °С и 100 °С; содержание серы; температура застывания

Продолжение таблицы 2

19 Установление потенциального содержания и основных свойств базовых масел в остатке выше 350 °С	Выход суммы базовых масел; относительная плотность; показатель преломления; вязкость при 50 °С и 100 °С; содержание серы; температура застывания
20 Перегонка нефти в АРН-2	Получение фракций для определения углеводородного состава
21 Определение углеводородного состава бензиновых фракций	Индивидуальный углеводородный состав бензиновых фракций
22 Определение группового углеводородного состава фракций, выкипающих до 200 °С	В каждой фракции определяется содержание парафиновых углеводородов (в том числе нормального строения), нафтеновых и ароматических углеводородов
23 Определение группового углеводородного состава фракций - сырья каталитического риформинга	В каждой фракции определяется содержание парафиновых углеводородов (в том числе нормального строения), нафтеновых и ароматических углеводородов
24 Определение группового углеводородного состава фракций, выкипающих выше 200 °С	В каждой фракции определяется содержание парафино-нафтеновых углеводородов, отдельных групп ароматических углеводородов, парафиновых и нафтеновых углеводородов, а также структурно-групповой состав
25 Определение шифра нефти	Шифр нефти

6 Состав нефти

6.1 Компонентный состав

Нефть, выходящая из недр земли по скважине на поверхность, не является только смесью углеводородов. Под компонентным составом нефти понимают содержание в потоке, выходящем из нефтяной скважины, веществ, различающихся фазовым состоянием (жидкость, газ, твердое тело) и природой (органические и неорганические вещества). К компонентам нефти относят попутный газ, пластовую воду и механические примеси. Все названные компоненты нефти взаимно нерастворимы, являются олеофобными и образуют дисперсную систему, которую разделяют специальными методами. Охарактеризуем каждый компонент в отдельности.

Попутный газ – легкая углеводородная часть нефти, выделяющаяся из нее в процессе снижения давления от пластового (десятки МПа) до давления в сепараторах установок промышленной подготовки нефти (около 1 МПа). В состав попутного газа входят углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_5$, а также CO_2 , H_2S , N_2 . Максимальное содержание приходится на метан, минимальное на сероводород.

Для определения растворенных в нефти легких углеводородов используют хроматографические методы (с помощью газового хроматографа) и дистиллиционные способы определения [7].

Содержание **воды** в нефтях варьируется от десятых долей до 60 % и более.

В начальный период эксплуатации скважины обводненность нефти низка. Чем дольше эксплуатируется скважина, тем более обводненная нефть из нее отбирается.

Присутствующая в нефтях вода может быть представлена тремя формами: растворенная, диспергированная и свободная. Содержание растворенной воды зависит в основном от химического состава нефти и нефтепродуктов и температуры. С повышением температуры растворимость воды увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают

ароматические углеводороды. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше в ней растворимость воды.

При снижении температуры растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается и вода может выделяться в виде дисперсных частиц, образуя водонефтяные эмульсии. Часть воды находится в свободном состоянии и легко отстаивается. Так большая часть воды отделяется на промысловых установках в отстойниках УКПН (установка по комплексной подготовке нефти). Диспергированная в нефти вода при этом остается неотделенной и эта дисперсная система «нефть – вода» разделяется далее с привлечением специальных методов.

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

Наличие воды в моторных топливах, смазочных маслах крайне нежелательно. Содержание воды в смазочных маслах усиливает их склонность к окислению и ускоряет коррозию металлических поверхностей, соприкасающихся с маслом. Присутствие воды в моторных топливах может привести при низких температурах к прекращению подачи топлива из-за забивки топливных фильтров кристаллами льда.

Существуют качественные и количественные методы определения воды в нефти и нефтепродуктах. Качественные испытания позволяют определять не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этим методам относится проба на потрескивание. Для количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах можно использовать различные их свойства, функционально связанные с содержанием в них воды: плотность, вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическую проницаемость, электропроводимость, теплопроводность и т. д.

Количественные методы определения воды в жидких продуктах делят на прямые и косвенные. К прямым методам относят метод Дина и Старка (ГОСТ 2477-65, ГОСТ 2477-2014) [8], титрование реактивом Фишера (ГОСТ 24614-81, ГОСТ Р

56340-2015) [9], гидридкальциевый метод и центрифугирование; к косвенным - диэлькометрический (с помощью влагомеров), ИК-спектрофотометрический, кондуктометрический, колориметрический.

Следует отметить, что вода, содержащаяся в нефти и нефтепродуктах сильно минерализована (содержит соли различных металлов), поэтому задача глубокого отделения воды является одновременно и задачей снижения в них коррозионноактивных солей. **Минеральные соли** в пластовой воде находятся практически полностью в растворенном состоянии. Пластовые воды по химическому составу растворенных в них солей делят на хлоридно-кальциевые хлоридощелочные и хлоридосульфатощелочные. Хлоридно-кальциевые содержат в своем составе смеси хлоридов натрия, магния и кальция. Хлоридощелочные воды содержат в основном хлориды и карбонаты в различных соотношениях и почти не включают сульфаты. Хлоридосульфатощелочные воды менее минерализованы и содержат значительное количество сульфатов.

Содержание хлоридов в нефти определяют согласно ГОСТ 21534-76 [10] двумя методами – титрованием водного экстракта солей, выделенного из нефти, и неводным потенциометрическим титрованием нефти (для нефтей с содержанием хлоридов более 10 мг/л).

Механические примеси содержатся в сырой нефти в виде песка, глинистых минералов и различных солей, которые находятся во взвешенном состоянии. Большое содержание механических примесей может в значительной степени повлиять на правильность определения таких показателей, как плотность, молекулярная масса, коксуемость, содержание серы, азота, смолисто-асфальтеновых веществ и микроэлементов. Поэтому нефть перед поступлением на анализ необходимо очистить от них отстаиванием или фильтрованием.

В процессе переработки нефти в нефтепродукты могут попасть продукты коррозии аппаратов и трубопроводов, катализаторная пыль, мельчайшие частицы отбеливающей глины, минеральные соли. Загрязнение нефти и нефтепродуктов может происходить также при хранении и транспортировке.

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

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

Требования к чистоте нефтепродуктов предусмотрены соответствующими стандартами и техническими условиями. Стандартизованные методы оценки чистоты нефтепродуктов позволяют контролировать содержание твердых примесей в широких пределах. Содержание механических примесей определяют методом фильтрования смеси образца нефти с легким углеводородным растворителем (бензином или толуолом) с последующим взвешиванием высушенного на фильтре осадка (ГОСТ 6370-83) [11].

6.2 Фракционный состав

Фракционированием называется процесс разделения сложной смеси компонентов на узкие составляющие за счет различий их физических и физико-химических характеристик. В практике нефтепереработки под фракционированием понимают разделение нефти или нефтепродуктов на фракции, различающиеся температурами выкипания.

Фракционный состав нефти с указанием основных областей применения отдельных фракций отражен в таблице 3.

Фракционный состав является одним из ключевых показателей в технических условиях на авиационные и автомобильные бензины, керосины, дизельные топлива. Фракционный состав характеризует испаряемость топлива и имеет очень важное эксплуатационное значение.

Таблица 3 – Фракции нефти* [12]

Фракция	Температура кипения, °С	Тип фракции		Применение
Петролейная	до 100	Легкие	Светлые	Органический растворитель
Бензиновая	100-140			Топливо для двигателей внутреннего сгорания; сырье для нефтехимии
Лигроиновая	140-180	Средние		Органический растворитель; компонент для производства товарных бензинов, осветительных керосинов, реактивного топлива
Керосиновая	180-220			Топливо для реактивных двигателей; растворитель в лакокрасочной промышленности; сырье для нефтехимии
Дизельная	220-350			Топливо для быстроходных видов транспорта; вторичное сырье для нефтехимии
Мазут (широкая фракция, включающая смазочные масла, парафин, гудрон)	более 350	Тяжелые	Темные мазуты	При вакуумной перегонке из мазута производится вакуумный газойль (для получения топлива), гудрон (для дорожного строительства), парафин, технические масла. Основное применение мазута – жидкое котельное топливо

* - по разным источникам могут быть незначительные расхождения в температурных пределах выкипания.

Фракционным составом нефти называют зависимость количества выкипающего продукта от повышения температуры кипения. Такая зависимость

имеет место для любых смесей веществ, имеющих разные температуры кипения. Для индивидуальных веществ с определенной температурой кипения такой зависимости нет, так как вещество начинает кипеть и полностью выкипает при одной и той же температуре, называемой температурой кипения.

В основе всех методов определения фракционного состава нефти лежит **дистилляция** – тепловой процесс разделения сложной смеси углеводородов на отдельные фракции с различными температурными интервалами кипения путем испарения нефти с последующей дробной конденсацией образовавшихся паров.

В зависимости от числа ступеней конденсации паров различают три варианта дистилляции нефти:

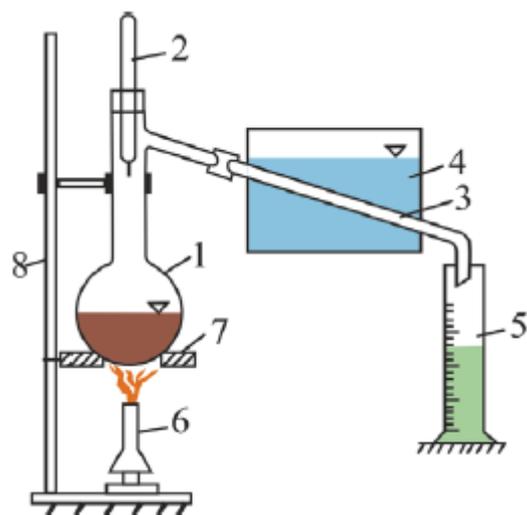
- *простая дистилляция*, когда образующиеся при испарении нефти пары полностью конденсируют;

- *дистилляция с дефлегмацией*, когда из образовавшихся при испарении паров конденсируют часть высококипящих фракций, возвращая их в виде жидкой флегмы в кипящую нефть, а оставшиеся пары, обогащенные низкокипящими компонентами, полностью конденсируют;

- *ректификация* – дистилляция с многократно повторяющейся дефлегмацией паров и одновременным испарением низкокипящих компонентов из образующейся флегмы, за счет чего достигают максимальной концентрации низкокипящих фракций в парах до их полной конденсации.

Перечисленные варианты дистилляции нефти используются в большинстве лабораторных методов определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов, причем простая дистилляция позволяет получить наименьшую степень четкости выделения фракций, а ректификация – наибольшую.

Методы простой дистилляции могут быть периодическими и непрерывными. Схема установки для проведения периодической простой дистилляции приведена на рисунке 3.



1 – колба; 2 – термометр; 3 – трубка холодильника; 4 – ванночка с проточной водой; 5 – мерный приемник; 6 – нагреватель колбы; 7 – защитное кольцо; 8 – штатив.

Рисунок 3 – Схема прибора для определения фракционного состава методом простой дистилляции [13]

Для проведения простой дистилляции в колбу 1 помещают 100 мл нефти и постепенным нагреванием испаряют эту нефть, конденсируя образующиеся пары в холодильнике 3. Сконденсированные пары собирают в приемнике 5. Интенсивность испарения контролируют интенсивностью подогрева колбы.

В процессе дистилляции фиксируют температуру паров t термометром 2 и объем жидкости в приемнике 5 в следующие моменты:

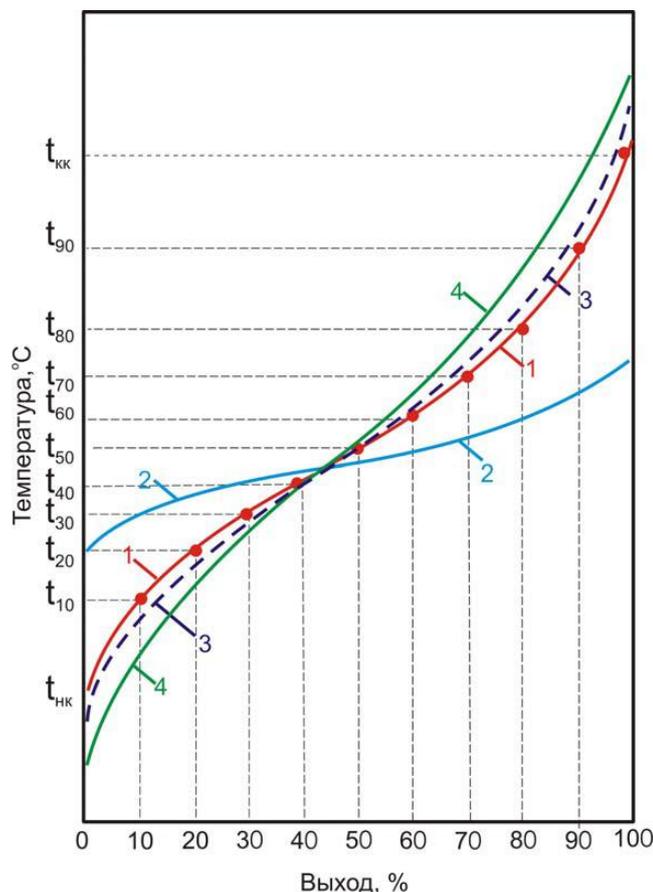
- в момент падения первой капли в приемник (температура начала кипения $t_{нк}$), когда $V = 0$;

- когда объем жидкости в приемнике составляет 10 мл, 20 мл, 30 мл и т.д. до 90 мл (V_{10} , V_{20} , V_{30} , и т.д. до V_{90}) фиксируют t_{10} , t_{20} , t_{30} и т.д. до t_{90} ;

- когда температура по термометру достигнет максимума (после t_{90}) и начнет снижаться – температура конца кипения ($t_{кк}$). После этого нагрев колбы прекращают и через некоторое время фиксируют общий выход фракций в мл – V_k .

Полученные результаты измерений представляют в виде кривой фракционного состава (на рисунке 4 обозначена цифрой 1), где по оси абсцисс

наносят выход фракций в % (об): 0, 10, 20, 30 и т.д. до 90 % (об.), а по оси ординат – температуры $t_{нк}$, t_{10} , t_{20} , t_{30} и т.д. до $t_{кк}$.



1 – простая дистилляция; 2 – однократное испарение; 3 – дистилляция с дефлегмацией; 4 – ректификация (кривая ИТК); выход в % об. – 1; в % масс. – 2, 3, 4.

Рисунок 4 – Кривые фракционного состава нефти [13]

Данным методом состав нефти может быть определен от начала кипения (обычно 30 °С -35 °С) до температуры кипения не выше 320 °С -340 °С, поскольку при атмосферном давлении более высококипящие углеводороды нефти подвергаются термической деструкции и нарушается природный химический состав нефти.

Фракционный состав тяжелой (высококипящей) части нефти выше (320 °С - 340 °С) определяют при пониженных давлениях, для того чтобы выкипание тяжелых фракций проходило при температурах не выше 340 °С - 350 °С, а затем эти температуры пересчитывают на нормальное давление. Методика дистилляции

практически не отличается от описанной выше, различие заключается в аппаратном оформлении дистилляционного аппарата.

Непрерывная простая дистилляция (однократное испарение) дает менее четкое распределение углеводородов между паровой и жидкой фазами, чем при периодической простой дистилляции. Об этом свидетельствует наклон кривой к оси абсцисс: чем он больше, тем более четко разделяются углеводороды при дистилляции (рисунок 4).

Методика и аппаратное оформление для осуществления однократного испарения, дистилляции с дефлегмацией и ректификации подробно описаны в работе [7]. Интерпретация результатов в целом одинакова. Наклон кривой разгонки при этом существенно отличается, что указывает на разную степень четкости разделения смеси (рисунок 4). Наименьший наклон имеет кривая, полученная при реализации однократного испарения, а наибольший - при ректификации. В последнем случае говорят о фракционном составе по ИТК (истинным температурам кипения). Следует помнить, что термин «истинные температуры» является условным, так как даже при ректификационном обогащении пары состоят из десятков углеводородов и термометром регистрируется усредненная для этой гаммы углеводородов температура. А «истинной» эту температуру считают относительно температур, фиксируемых при простой перегонке, где состав отбираемых фракций значительно шире по числу входящих в них углеводородов.

Данные по ИТК являются наиболее часто используемой информацией о составе нефти и нефтепродуктов. Однако их экспериментальное определение на лабораторных ректификационных установках очень трудоемко и продолжительно (10-20 часов) и требует значительных количеств анализируемого продукта: от 100 мл до 5 л). Обозначенная проблема стимулировала поиск методов экспериментального определения состава по ИТК, лишенных указанных недостатков. К таким методам относится имитированная дистилляция с помощью газовой хроматографии. Хроматография дает возможность исследовать малые дозы вещества (до 1 мл) и получать информацию о его составе за 5-30 минут [7].

6.3 Элементный состав

Под элементарным составом понимают количественный состав химических элементов, входящих в нефть, выраженный в массовых долях или процентах. К основным химическим элементам нефти относят углерод, водород, серу, азот, кислород. В состав нефти также входят металлы.

Преобладающим по процентному содержанию элементом является углерод, на его долю приходится от 83 до 87 % (масс.). Причем чем тяжелее нефть, тем содержание углерода выше.

Водород составляет 11-14 % (масс.) нефтей. С утяжелением состава нефти процентное содержание водорода уменьшается.

Водород и углерод - основные горючие элементы нефти; носители тепловой энергии. Теплота сгорания для водорода составляет около 133 МДж/кг (267 МДж/моль), а для углерода – 33 МДж/кг (394 МДж/моль). Горючие свойства нефти принято характеризовать соотношением количеств водорода и углерода (Н:С) в %. Из углеводородов максимальное значение Н:С у метана (33 %) и оно понижается с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Значение Н:С отдельных фракций нефти различно. В среднем для нефтей оно составляет 13-15 %, для бензиновых фракций – 17-18 %, для тяжелых фракций (> 500 °С) – 10-12 %. Соотношение Н:С является важной химической характеристикой нефти и ее фракций и используется для расчета процессов горения, газификации, гидрогенизации, коксования и др.

Сера входит в состав гетероатомных соединений нефти. Содержание серы в нефтях от 0,02 до 6 %. В высококипящих фракциях нефти серы обычно содержится значительно больше, чем в низкокипящих. Сера - нежелательный элемент нефти, так как с углеводородами она образует коррозионно-активные соединения. Кроме того оксиды серы, образующиеся в процессах сгорания загрязняют атмосферу.

Содержание азота в нефтях от 0,01 до 1,5 %. Концентрируется азот (в виде азотсодержащих соединений) в основном в тяжелых фракциях нефти, выкипающих при температурах более 400 °С. Азот, как и сера, является нежелательным

элементом нефти, по причине отравляющего воздействия его соединений на катализаторы, используемые в нефтепереработки и образования оксидов азота при сгорании топлив.

Кислород представлен в нефтях кислородсодержащими соединениями (карбоновыми и нафтеновыми кислотами, фенолами). На долю кислорода приходится от 0,05 до 0,8 %, в редких случаях достигает 3,0 %. Преобладает кислород в тяжелых фракциях нефти. Нежелательность присутствия кислорода обусловлена высокими коррозионными свойствами его соединений.

Содержание металлов (в виде сложных соединений с углеводородами) в нефтях обычно не превышает 0,05 % (масс.) (500 мг/кг). Всего в нефтях разных месторождений обнаружено около 30 металлов, среди которых наиболее распространенными являются ванадий, никель, железо, цинк, медь, магний, алюминий. Металлы входят в состав высокомолекулярных соединений нефти, выкипающих от 450 °С и выше. В результате термokatалитической деструкции таких соединений металлы способны отлагаться в порах катализаторов, дезактивируя их.

Экспериментальное определение элементного состава нефти основано на сжигании точной навески нефти и дальнейшем химическом или спектральном анализе продуктов горения [7].

6.4 Групповой состав

Групповой состав нефти представлен тремя группами соединений:

- 1) углеводороды;
- 2) гетероатомные соединения;
- 3) смолы и асфальтены.

От соотношения различных групп соединений зависят свойства нефти, и следовательно, технологическое направление ее переработки, а также ассортимент и качество нефтепродуктов.

Рассмотрим каждую группу в отдельности.

Углеводороды нефтей включают алканы (парафины), циклоалканы (цикланы, нафтены) и ароматические углеводороды (арены). Непредельные углеводороды (алкены, циклоалкены, ди-, три- и полиены, алкины) в сырых нефтях, как правило, не содержатся, но они образуются в процессах термической и термокаталитической переработки нефтяного сырья и играют важную роль в химии нефти. Кроме того, эти соединения являются ценнейшим сырьем для нефтехимической промышленности и основного органического синтеза.

Алканы (C_nH_{2n+2}) – основная часть углеводородов нефти, они характеризуются наибольшим значением Н:С. По строению углеродного скелета различают алканы нормального (*n*-алканы) и разветвленного (изоалканы) типов, существенно различающиеся по своим свойствам. По агрегатному состоянию в нормальных условиях алканы нефтей делят на газообразные, жидкие и твердые.

Газообразные алканы (C_1-C_4) растворены в нефти в условиях нефтеносного пласта и выделяются из нее при добыче в виде попутного газа. Легкие углеводороды (C_1-C_2) составляют основную часть природных газов. Газообразные алканы имеют температуры кипения при нормальном давлении от минус 162 °С до 0 °С. Химический состав углеводородных газов определяется газовой хроматографией.

Жидкие алканы (C_5-C_{18}) входят в состав легкой части нефти (бензинокеросиновые фракции) и имеют температуры кипения от 36 °С до 320 °С.

Перечислим основные свойства жидких нормальных парафиновых углеводородов (НПУ) и изопарафиновых углеводородов (ИПУ).

Свойства НПУ:

- очень низкая плотность (600-780 кг/м³);
- коэффициент лучепреломления равен 1,35-1,43;
- соотношение Н:С составляет в среднем 18 %;
- температуры плавления лежат в диапазоне от минус 130 °С до плюс 25 °С (значительно выше, чем для ИПУ и других групп углеводородов);
- способность образовывать при температурах 20 °С - 25 °С твердый комплекс (аддукт) при контакте с мочевиной (карбамидом). Комплекс нерастворим в нефтепродукте и в виде белого осадка легко отделяется от него. Выделенный таким

образом комплекс при нагревании до 80 °С - 85 °С разлагается на карбамид и углеводороды нормального строения с чистотой выше 95-97 %. На этом свойстве основаны методы лабораторного анализа содержания НПУ в нефтяных фракциях.

Присутствие НПУ в нефтяных моторных топливах по-разному влияет на их свойства. В бензинах (НПУ C₅-C₁₀) их присутствие нежелательно, так как они имеют наименьшую детонационную стойкость и ухудшают моторные свойства топлива. В авиационных керосинах (НПУ C₈-C₁₃) их присутствие практически недопустимо из-за ухудшения низкотемпературных свойств топлива, поскольку НПУ имеют высокие температуры застывания, а в этих топливах недопустимо образование кристаллов при температурах до минус 60 °С. В дизельных топливах (НПУ C₁₀-C₁₈) они желательны с точки зрения обеспечения хорошей воспламеняемости, так как у них максимальное соотношение Н:С. Но они также как и в авиационных керосинах, повышают температуру застывания топлива, поэтому в дизельных топливах допустимое количество НПУ определяется нормой по температуре застывания по ГОСТ на соответствующую марку топлива.

Свойства ИПУ в свою очередь существенно зависят от степени разветвленности молекулы. Общими для них являются следующие свойства:

- низкая плотность (отрицательное качество для авиационных топлив);
- максимальное (как и для НПУ) соотношение Н:С, и, следовательно, высокий запас энергии;
- значительно более низкие температуры застывания по сравнению с НПУ;
- высокая детонационная стойкость (важно для бензинов);
- хорошая воспламеняемость (важно для дизельных топлив).

Методов выделения ИПУ из средних нефтяных фракций не существует, и определение их количественного содержания, а также индивидуальная идентификация являются сложной задачей. Как правило для ее решения привлекают комбинацию таких методов разделения как ректификация, удаление НПУ (карбамидом), удаление ароматических углеводородов (экстракцией) с последующим анализом оставшейся суммы ИПУ и нефтяных углеводородов хроматографией.

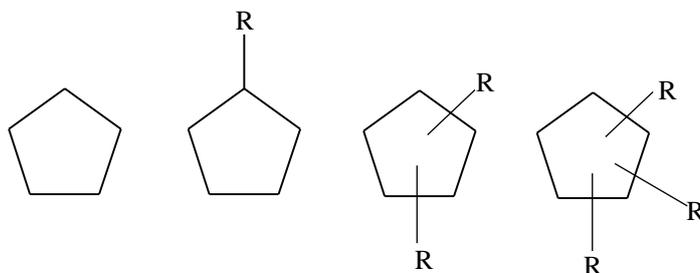
Твердые алканы условно начинают считать таковыми с углеводородов C_{19} или C_{20} и до максимально возможных в нефти. Термин «твердые» в данном случае условен, так как твердыми фактически являются только алканы нормального строения, а изоалканы в значительной своей части при нормальной температуре остаются жидкими. Твердые НПУ C_{19} - C_{35} содержатся в основном во фракции нефти $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. В более высококипящих фракциях их содержание резко уменьшается, в них преобладают ИПУ и гибридные структуры (цикланы и арены с длинными боковыми цепями).

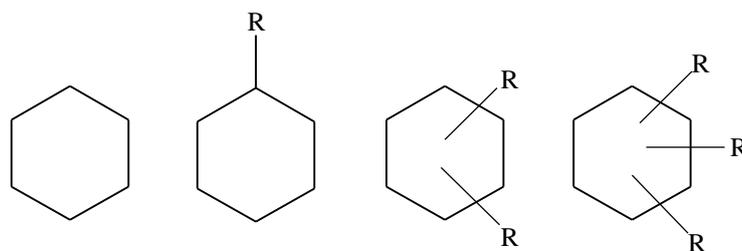
Твердые НПУ – наиболее высокозастывающие углеводороды нефти, они определяют температуру застывания нефти в целом. Их содержание в нефтях колеблется от 0,5 до 20 %. Определяют содержание твердого парафина в нефти по ГОСТ 11851-85 «Нефть. Метод определения парафина» [14].

Твердые ИПУ обычно входят в состав церезинов, выделяемых из тяжелых нефтяных остатков (гудронов) при их депарафинизации.

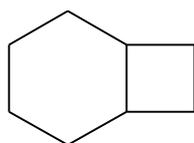
Циклоалканы нефти – циклические насыщенные углеводороды общей формулы C_nH_{2n} . По числу циклов в молекуле их делят на моноциклические и полициклические.

Моноциклические углеводороды (от C_3 до C_{12} в одном цикле) содержатся во фракции до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ примерно 20-30 % (масс.) в парафинистых нефтях и до 85-90 % (мас.) в нефтях нафтенового типа. В нефтяных бензинокеросиновых фракциях циклоалканы C_5 - C_8 распространены как в виде нормальных циклов, так и в виде изомеров с боковыми метильными и этильными группами. В бензинах преобладают циклопентановые и циклогексановые углеводороды.

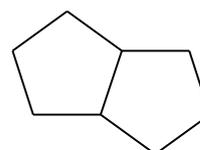




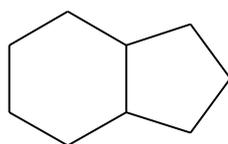
Бициклические нафтены C_nH_{2n-2} представлены в нефти бициклооктанами, бициклононанами, бициклодеканами со всеми алкилпроизводными.



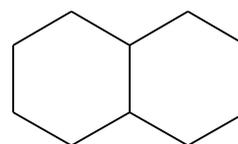
Бицикло[4.2.0]октан



Бицикло[3.3.0]октан или пенталан



Бицикло[4.3.0]нонан или гидриндан



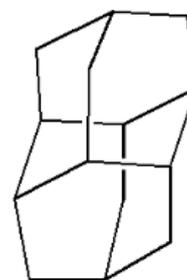
Бицикло[4.4.0]декан или декалин

Полициклические углеводороды содержатся в основном во фракциях нефти выше $300\text{ }^\circ\text{C}$, причем во фракциях $400\text{ }^\circ\text{C}$ - $550\text{ }^\circ\text{C}$ количество всех изомеров достигает 70-80 %.

Из полициклических нафтен в нефтях обнаружены трициклодекан (адамантан) и его гомологи, тетрациклододеканы и пентациклотридеканы, а также диамантан.



Адамантан



Диамантан

Нафтены характеризуются более высокими температурами кипения и плотностью по сравнению с НПУ при одинаковой молекулярной массе. Соотношение Н:С для них составляет 14-17 %.

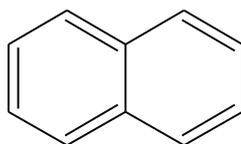
Нафтены – желательная группа углеводородов всех нефтяных топлив, поскольку обладают благоприятным сочетанием таких свойств, как высокая теплота сгорания и плотность, с низкой температурой застывания. Особенно это сочетание важно для летательных аппаратов, поэтому большинство углеводородных реактивных и ракетных топлив являются концентратами нафтеновых углеводородов. Нафтены обладают также хорошими вязкостно-температурными и смазывающими свойствами и поэтому составляют основную (совместно с ИПУ) часть смазочных и специальных масел. Особую ценность в этом отношении имеют нафтены с разветвленными боковыми алкильными цепями.

Ароматические углеводороды – циклические соединения с замкнутой системой сопряженных связей. Арены нефти подразделяют на:

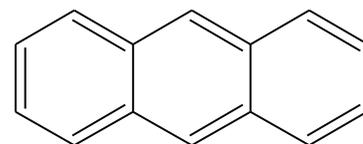
- моноциклические (бензольные) - C_nH_n ;
- бициклические (нафталиновые) - C_nH_{n-2} ;
- трициклические (антраценовые) - C_nH_{n-4} ;
- тетрациклические (пиреновые) - C_nH_{n-6} .



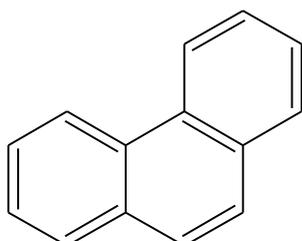
Бензол



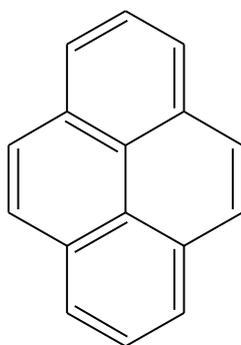
Нафталин



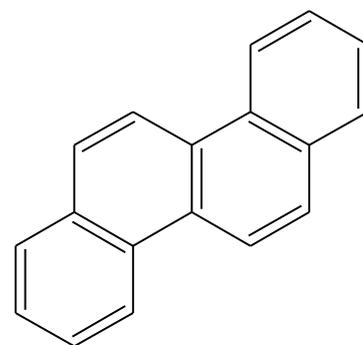
Антрацен



Фенатрен



Пирен



Хризен

В основном все они представлены алкилпроизводными изомерами и содержатся во фракциях нефти в соответствии с их температурами кипения.

Распределение ароматических углеводородов по фракциям нефтей зависит от степени ароматизированности нефти, выражающейся в ее плотности. В легких нефтях, богатых алканами, арены представлены в основном легкими моно- и бициклическими ароматическими углеводородами, причем их общее содержание максимально в начальных фракциях и снижается к более высококипящим. В нефтях средней плотности, богатых нафтеновыми углеводородами, распределение аренов более равномерно, а в тяжелых смолистых нефтях их содержание в низкокипящих фракциях невелико и увеличивается в высококипящих. В бензиновых фракциях нефти содержатся в основном бензольные арены (C_6-C_9). В керосиновых фракциях кроме бензольных присутствуют нафталиновые углеводороды ($C_{10}-C_{16}$), а в тяжелых дистиллятных фракциях преобладают нафталиновые и антраценовые. В остатках нефти концентрируются полициклические арены с числом циклов от трех до семи, преимущественно гибридные, сочетающие в себе насыщенные и ненасыщенные циклы. Простейшие из них присутствуют также в керосино-газойлевых фракциях нефти (например, индан, тетралин, флуорен и др.).

Характерными свойствами аренов являются высокая плотность (880-900 кг/м³), большой коэффициент лучепреломления (1,50-1,55) и минимальное соотношение Н:С (5-8 %), т.е. низкие энергетические свойства. Физические свойства аренов существенно зависят от числа, расположения и молекулярной массы боковых заместителей, а также количества циклов.

Количественное содержание аренов в нефтях определяют с помощью стандартизированных методов (ГОСТ 6994-74, ГОСТ 27808-88, ГОСТ 31872-2012) [15, 16, 17].

Значение аренов в нефтепродуктах неоднозначно. В бензинах их лимитированное присутствие желательно и необходимо, так как они придают бензинам хорошие моторные свойства – повышают их детанационную стойкость, следует, конечно, помнить, что при этом ухудшаются экологические свойства топлива. В авиационных керосинах содержание аренов ограничивают из-за низкой

теплоты сгорания и нагарообразующих свойств. Допустимое количество аренов обусловлено потребностью в авиакеросинах с повышенной плотностью. В дизельных топливах содержание ароматических углеводородов также ограничивают из-за их нагарообразующих свойств, а также плохой воспламеняемости, что является ключевой характеристикой для этих топлив. В маслах присутствие высокомолекулярных и слабоалкилированных аренов нежелательно, поскольку они ухудшают их вязкостно-температурную характеристику и обуславливают образование лаково-смолистых отложений на трущихся поверхностях.

Гетероатомные соединения (ГАС) – это химические соединения на основе углеводородов, содержащие один или несколько гетероатомов (чаще серы, азота и кислорода). В зависимости от природы гетероатома различают серосодержащие ГАС, азотсодержащие ГАС, кислородсодержащие ГАС. Содержание их в нефтях и распределение по фракциям различно и является важной качественной характеристикой нефти. Общим является то, что количество ГАС повышается с увеличением температуры кипения фракции нефти. ГАС оказывают существенное влияние на технологию переработки нефти, потребительские свойства конечных продуктов ее переработки и на уровень загрязнения окружающей среды.

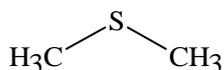
К *серосодержащим ГАС* относят меркаптаны (тиоспирты или тиолы), сульфиды, дисульфиды, тиофены, бензтиофены. Сероводород (H_2S), присутствующий в нефтях в незначительных количествах (0,01-0,03 %) не принято относить к серосодержащим ГАС.

Меркаптаны (RSH) содержатся в нефтях обычно в небольших количествах, и общее их содержание составляет 2-10 % от всех серосодержащих ГАС. Одним из негативных для меркаптанов свойств является их коррозионная активность, в связи с чем в таких массовых топливах, как авиационные керосины и дизельные топлива их содержание лимитируется до 0,001-0,005 и 0,01 (масс.) % соответственно. Меркаптанам характерен очень сильный и неприятный запах, ощущаемый при низких концентрациях, что позволяет использовать их в газовых хозяйствах в качестве одорантов (в частности, этилмеркаптан) с целью обнаружения утечки бытового газа.

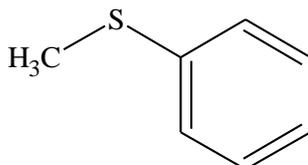
Демеркаптанизацию нефтей (удаление из нефти меркаптанов) осуществляют посредством взаимодействия их со щелочами и металлами.

Сероводород и меркаптаны в нефтях определяют согласно ГОСТ 32918-2014 [18].

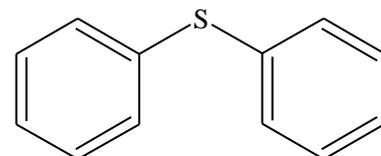
Сульфиды нефтей подразделяются на алифатические или диалкилсульфиды (R-S-R), ароматические или диарилсульфиды (Ar-S-Ar) и смешанные или алкиларилсульфиды (R-S-Ar).



Диметилсульфид



Метилфенилсульфид



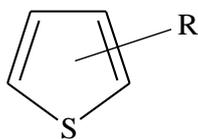
Дифенилсульфид

Дисульфиды (R-S-S-R) в нефтях содержатся в небольших количествах, но они более реакционноспособны, чем сульфиды. При нагревании легко разлагаются на углеводород, меркаптан и сероводород.

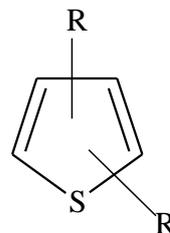
Тиофены и их алкилпроизводные – группа циклических серосодержащих ГАС с атомом серы и четырьмя атомами углерода в кольце.



Тиофен

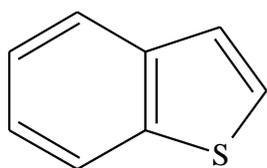


Алкил- и диалкилзамещенные тиофена

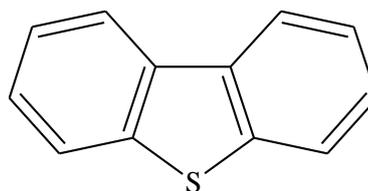


Относительная доля производных тиофена возрастает от низкокипящих к высококипящим фракциям нефти, а во фракции нефти 200 °С - 500 °С содержится основное их количество.

Бензтиофены – соединения, содержащие кроме тиофенового кольца одно или два (дибензтиофен) бензольных цикла.



Бензтиофен



Дибензтиофен

По своим свойствам бензтиофены занимают промежуточное положение между тиофенами и аренами. Содержание их в нефтях меньше, чем тиофенов, в 2-3 раза.

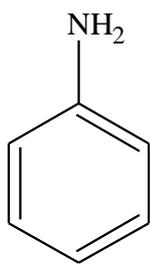
Соотношение наиболее типичных серосодержащих ГАС в нефтях различных месторождений составляет: меркаптаны – 0-7 %, сульфиды – 7-40 % (в среднем 18 %), тиофены – 50-90 % (в среднем 75 %). Наряду с упомянутыми представителями серосодержащих ГАС, в высококипящих фракциях нефтей содержатся и другие более сложные полициклические соединения серы.

Влияние серосодержащих ГАС на свойства топлив (бензинов, авиационных керосинов, дизельных и котельных топлив) во всех случаях отрицательное. Их присутствие снижает химическую стабильность топлив, полноту их сгорания и обуславливает наличие в продуктах сгорания оксидов серы.

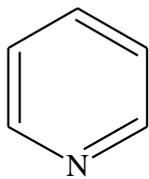
Очистку нефти и нефтепродуктов от серосодержащих соединений реализуют путем химической экстракции (взаимодействие меркаптанов с раствором щелочи с дальнейшим превращением их в меркаптиды натрия) или гидрогенолиза с выделением серы в виде сероводорода, направляемого на производство серы.

Азотсодержащие ГАС по своему содержанию в нефти уступают серосодержащим. По своим свойствам они классифицируются на основные, кислые и нейтральные.

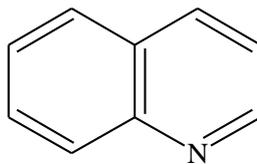
К основным азотсодержащим ГАС относятся анилин, пиридин, хинолин, фенантридин. Доля основного азота составляет в нефтях 30-60 % от общего его содержания.



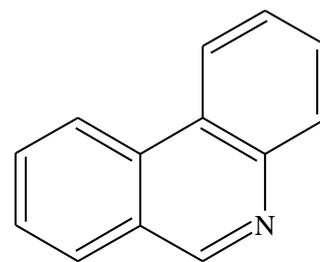
Анилин



Пиридин

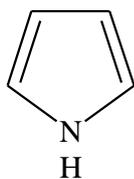


Хинолин

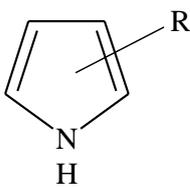


Фенатридин

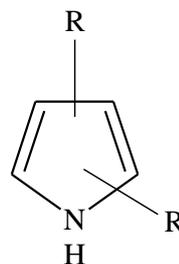
Кислыми азотсодержащими ГАС являются пиррол и его алкилзамещенные.



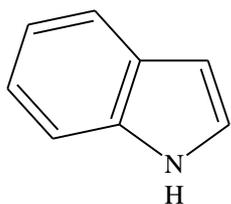
Пиррол



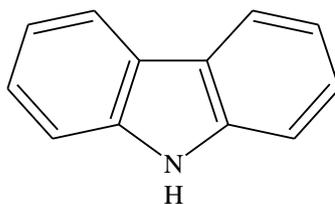
Алкил- и диалкилзамещенные пиррола



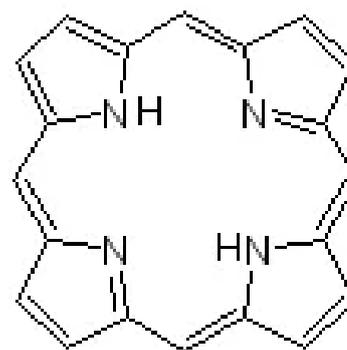
Представителями нейтральных азотсодержащих ГАС являются индол (бензпиррол) и карбазол (добензпиррол). В эту же группу входят и порфирины (циклические тетрапирролы).



Индол



Карбазол



Порфин

Кроме названных чисто азотсодержащих ГАС, нефти содержат и смешанные соединения, включающие азот и серу (тиолинолин), азот и кислород (гидроксипиридин).

Преимущественное содержание азота в виде ГАС приходится на высококипящие фракции нефти (выше 400 °С - 450 °С), где в основном концентрируются полициклические соединения. В бензиновых фракциях нефти азота почти не бывает или его содержание незначительно [0,0002-0,0005 % (мас.)], а с повышением температуры выкипания фракции его количество быстро увеличивается.

Азотсодержащие ГАС нежелательны в составе нефтяных топлив. В прямогонных бензинах содержание азота ограничивают (до 0,00005 %) из-за отравляющего действия на катализаторы ароматизации. В дизельных топливах присутствие азота ведет к интенсификации таких процессов и явлений, как осмоление и потемнение топлива. В тяжелых дистиллятах (350 °С - 550 °С) азотсодержащие соединения являются ядом, который необратимо дезактивирует катализаторы в процессах каталитического крекинга и гидрокрекинга.

В лабораторных условиях удаляют азот из нефтяных фракций 25 %-ным раствором серной кислоты, переводя его из органической формы в аммонийную (метод Кьельдаля). Аммонийный азот разлагают щелочью и выделяющийся аммиак поглощают слабым раствором серной кислоты. С целью удаления азота (совместно с серой) из нефти и нефтепродуктов в промышленных масштабах проводят гидрирование (гидроочистку).

Кислородсодержащие ГАС – органические кислоты трех следующих типов:

- простые (алифатические) карбоновые кислоты, главным образом C_6-C_8 , присутствующие в бензиновых и керосиновых фракциях; содержание их в нефтях от 0,05 до 0,1 % (мас.);

- циклические (нафтеновые) кислоты, главным образом производные циклопентана и циклогексана, присутствующие в бензино-керосиновых фракциях, а полициклические - в высококипящих фракциях; содержание их в нефтях до 1,0-1,2 (мас.) %;

- фенолы – производные аренов C_6-C_8 , содержание которых в нефтях колеблется от 0,003 до 0,05 % (масс.).

Нефтяные органические кислоты – в чистом виде малолетучие маслянистые жидкости с плотностью, близкой к единице. Их присутствие придает нефтям и нефтепродуктам активные коррозионные свойства, поэтому кислоты обычно нейтрализуют щелочами, превращая их в соли, или подвергают гидрогенолизу (одновременно с очисткой от серы), превращая их в углеводороды.

В дополнение к материалу по нефтяным кислотам изложенному выше необходимо ознакомиться с разделом 7.6.

Смолы и асфальтены – это не самостоятельная группа органических соединений, а сложная смесь высокомолекулярных углеводородов и ГАС.

Мальтены – смесь смол с масляными (парафинонафтеновыми) фракциями нефти. Они обычно растворимы в низкокипящих алифатических углеводородах C_5 - C_8 . Могут быть разделены на смолы и масляную часть путем адсорбции первых на силикагеле. Смолы, выделенные из мальтенов, - очень вязкие жидкости темно-коричневого цвета с плотностью выше единицы и молекулярной массы, входящих в нее высокомолекулярных соединений (ВМС) от 600 до 1200 а.е.м. Некоторые смолы, выделенные из нефти, представляют собой полутвердые вещества. Содержание смол в нефтях 3-25 %, причем их всегда больше, чем асфальтенов.

Соотношение Н:С в смолах 11-13 %. Они в значительной степени состоят из ГАС (в основном из конденсированных полициклических систем с общим числом колец до шести, из которых два-три ароматических) и содержат более половины металлов нефти. Смолы даже в небольших концентрациях придают нефтепродукту окраску.

Смолы – полярные вещества. Они нестабильны. Легко окисляются кислородом воздуха при низких температурах (от 20 °С до 40 °С). Без доступа воздуха уплотняются до асфальтенов.

Смолы – нежелательный компонент всех моторных топлив, так как служат источником нагароотложений в двигателях и ухудшают полноту горения топлива. При каталитической обработке фракций, содержащих смолы, повышается коксообразование на поверхности катализаторов, и последние быстрее дезактивируются.

Обессмоливание (удаление смол) дистиллятных фракций нефти радикально производится при их гидроочистке и гидрокрекинге, при этом смолы превращаются в более низкомолекулярные углеводороды и другие соединения. В нефтяных остатках, кипящих выше 450 °С - 500 °С, направляемых на производство кокса, смолы являются желательными, поскольку служат одним из коксогенных компонентов в этом процессе.

Асфальтены – концентрат наиболее высокомолекулярных соединений нефти (преимущественно ГАС). В нефти они представлены коллоидными частицами, а будучи выделенные из нефти, представляют собой твердые аморфные частицы черного цвета. Содержание асфальтенов в нефти обычно не превышает 10 % (масс.). Соотношение Н:С составляет 9-11 %. Концентрация гетероэлементов в них выше, чем в смолах. По своей химической природе асфальтены – это полициклические ВМС с числом циклов до двадцати (более половины из которых ароматические), имеющие алкильные заместители. Асфальтены – химически активные, легко окисляемые вещества.

Концентрированная смесь асфальтенов, смол и мальтенов – хорошее связующее и гидроизолирующее вещество – битум, который получают из тяжелых остатков нефти путем концентрации в них смол и асфальтенов.

Деасфальтизация (удаление асфальтенов) и обессмоливание нефти – попутные процессы в технологии очистки масляных дистиллятов и гудронов.

Карбены и карбоиды – продукты дальнейшего уплотнения асфальтенов (при окислении или термической деструкции). Это частицы с высокой концентрацией углерода (соотношение Н:С составляет 6-9 %), нерастворимые практически ни в одном органическом растворителе. Реакции уплотнения смол и асфальтенов (карбоидообразование) являются основными в промышленной технологии получения нефтяного кокса.

Содержание смолисто-асфальтеновых соединений нефти определяют согласно ГОСТ 32404-2013 [19].

7 Физико-химические свойства нефти и нефтепродуктов

7.1 Плотность

Абсолютной плотностью считается масса вещества, заключенная в единице объема. Единицы измерения плотности: кг/м³, г/см³ или г/мл.

В практике чаще используют безразмерную величину - *относительную плотность* нефти или нефтепродукта, которая равна отношению плотности нефти (нефтепродукта) при 20 °С к плотности воды при 4 °С. Обозначение относительной плотности - ρ_4^{20} .

В некоторых зарубежных странах принято определять плотность нефти в градусах Американского нефтяного института – American Petroleum Institute (API) – при 60 °F, что соответствует 15,56 °С. В этом случае относительная плотность обозначается ρ_{15}^{15} или ρ_{60}^{60} .

Плотность в градусах API (ρ_{API} , °API) специальная функция относительной плотности (удельного веса), которую вычисляют по формуле (1)

$$\rho_{API} = 141,5 / \rho_{60}^{60} - 131,5. \quad (1)$$

Перевод плотности из кг/м³ в °API можно осуществить, пользуясь таблицей 4.

Таблица 4 – Перевод плотности из кг/м³ в °API

ρ_4^{20} , кг/м ³	ρ_{15}^{15} , кг/м ³	ρ_{60}^{60} , кг/м ³	ρ_{API} , °API
760,0	764,02	0,76433	53,63
760,1	764,12	0,76443	53,60
760,2	764,22	0,76453	53,58
760,3	764,32	0,76463	53,56
760,4	764,42	0,76473	53,53
760,5	764,52	0,76483	53,51
760,6	764,62	0,76493	53,48

Полная версия таблицы приводится в ГОСТ Р 8.599-2003 [20]

Плотность нефтей колеблется в широких пределах. Большинство нефтей имеют плотность не более единицы (в среднем 0,80-0,90 г/см³). Высоковязкие смолистые нефти характеризуются плотностью приблизительно равной единице. Нефти из газоконденсатных месторождений легкие, их плотность 0,75-0,77 г/см³.

Относительная плотность углеводородов возрастает в следующем ряду: алканы – алкены – циклоалканы – арены, что согласуется с приведенными в таблице 5 значениями плотности для нефтей, различающихся по групповому составу.

Таблица 5 – Плотность нефти различного группового состава

Нефть	Плотность, г/см ³
Парафиновая	0,75-0,80
Нафтенная	0,82-0,86
Ароматическая	0,86-0,90

Плотность нефтепродуктов, вырабатываемых из отдельных фракций нефти, приведена в таблице 6

Таблица 6 – Плотность товарных нефтепродуктов

Товарный нефтепродукт	Плотность, г/см ³
Бензины	0,73-0,76
Керосины	0,78-0,83
Дизельные топлива	0,84-0,85
Масла	0,88-0,93
Мазут	Около 0,95

Перечислим факторы, влияющие на плотность нефти (нефтепродукта):

- 1) содержание растворенных газов и смол;
- 2) температура (при увеличении температуры плотность нефти и нефтепродукта понижается);
- 3) химический и фракционный состав (плотность нефтяных фракций увеличивается по мере возрастания температурных пределов их выкипания).

По плотности можно ориентировочно судить о фракционном и групповом углеводородном составе нефти и нефтепродуктов [7, 22].

Плотность отдельных фракций (ρ_4^{20}) можно рассчитать, зная показатель преломления (n_D^{20}) по формуле (2) (для парафино-нафтеновых нефтей) и по формуле (3) (для ароматических нефтей)

$$\rho_4^{20} = 1,9851n_D^{20} - 2,0666 \quad (2)$$

$$\rho_4^{20} = 1,1885n_D^{20} - 0,8775 \quad (3)$$

Для расчета плотности узких десятиградусных фракций применяют формулу (4)

$$\rho_4^{20} = 2,841n_D^{20} - 3,4680 \quad (4)$$

Экспериментально плотность нефти (нефтепродукта) определяют:

- ареометром (нефтеденсиметром) (точность до 0,001);
- пикнометром (0,00005);
- плотномерами.

Ареометрический и пикнометрический способы определения подробно рассмотрены в разделе 10.5. Сравнительная характеристика данных способов представлена в таблице 7.

Таблица 7 – Достоинства и недостатки ареометрического и пикнометрического способов определения плотности

Ареометрический способ		Пикнометрический способ	
Достоинства	Недостатки	Достоинства	Недостатки
- экспрессность; - доступность лабораторного оборудования; - простота технического исполнения	- низкая точность; - большие объемы анализируемых проб; - узкий ряд анализируемых образцов (жидкие образцы)	- высокая точность; - малые объемы анализируемых проб (1-20мл); - широкий ряд анализируемых образцов (жидкие и твердые образцы)	- длительность; - трудозатратность

Достаточно высокой точности и производительности можно достигнуть при использовании автоматических цифровых плотномеров (рисунки 5-7), в основе которых резонансный принцип определения плотности.



Рисунок 5 – Автоматический цифровой измеритель плотности и удельного веса DA-640 [21]



Рисунок 6 – Плотномер Mettler Toledo серии DE [13]



Рисунок 7 – Плотномер фирмы Термекс-II [13]

Современная установка для определения плотности приведена на рисунке 8.



Рисунок 8 – Установка THG-1298 [21]

Характеристика установки ТНГ-1298:

- позволяет максимально корректным образом измерять плотность нефтепродуктов при реальных температурах (например, при 15 °С);
- имеется три или шесть измерительных цилиндров с двойными стенками, образующими термостатическую рубашку, и кранами для слива образца;
- постоянная циркуляция через рубашку жидкости с контролируемой температурой обеспечивает точное поддержание заданной температуры в цилиндрах;
- установка комплектуется циркуляционным термостатом с рабочим диапазоном температур от минус 25 °С до плюс 100 °С;
- позволяет одинаково точно измерять плотность как светлых, так и темных нефтепродуктов; идеально подходит для измерения плотности мазутов при повышенных температурах и плотности сырой нефти при пониженных температурах;
- комплектуется ареометрами требуемого диапазона, внесенными в Госреестр СИ РФ [21].

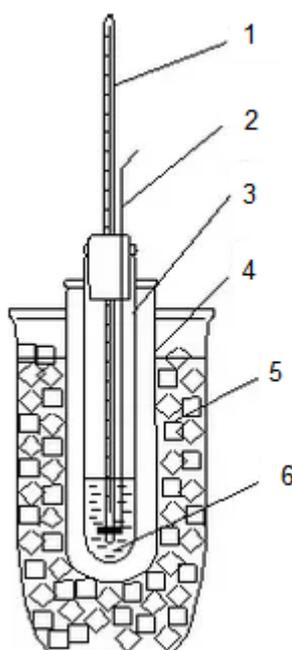
7.2 Молекулярная масса

Молекулярная масса – это опорная характеристика, используемая для расчета ряда других показателей, для анализа группового углеводородного состава нефтяных фракций. Нефть и нефтяные фракции состоят из соединений с различной молекулярной массой, поэтому о молекулярной массе в данном случае говорят как об усредненной величине. Молекулярная масса сырых нефтей колеблется в широких пределах, но чаще всего значение ее лежит в интервале 220-300 а.е.м. Молекулярная масса нефтяных фракций возрастает с увеличением температуры кипения фракций.

Экспериментальное определение молекулярной массы нефтяных фракций основано на правиле Рауля– Вант-Гоффа о прямой пропорциональности осмотического давления и молярной концентрации вещества в растворе. Осмотическое давление в свою очередь находится в прямой зависимости от

понижения температуры замерзания растворов и повышения температуры их кипения.

На практике молекулярную массу нефти определяют с помощью криоскопического метода, основанного на измерении температуры замерзания растворителя (бензола или нафталина) при добавлении к нему навески нефтепродукта. При использовании бензола определение проводят в приборе Бекмана (рисунок 9) в пробирке с термометром Бекмана, помещенной в водяную баню. Вначале определяют температуру замерзания 25 мл чистого бензола, а затем 25 мл бензола с добавкой навески нефтепродукта (навеска при этом может составлять от 0,16 до 0,5 г).



1 – термометр Бекмана, 2 – мешалка, 3 – внутренняя пробирка, 4 – наружная пробирка, 5 – смесь льда с солью, 6 – исследуемый образец

Рисунок 9 – Прибор Бекмана для определения молекулярной массы

Молекулярную массу (M) нефтепродукта находят по формуле (5)

$$M = 5,12 \times 1000a / b\Delta t, \quad (5)$$

где a – навеска нефтепродукта, г;

b – масса бензола, г;

Δt – разность температур замерзания чистого растворителя (бензола) и раствора нефтепродукта в бензоле (депрессия);

5,12 – криоскопическая постоянная бензола.

Нафталин как растворитель используют для тяжелых (темных) нефтяных фракций, а для точного измерения депрессии применяют термопару.

В современных лабораториях применяют специализированное оборудование для определения молекулярной массы нефти и нефтепродуктов (рисунок 10).



Рисунок 10 – Установка для криоскопического определения молекулярной массы

Экспериментальное определение молекулярной массы нефтепродуктов – трудоемкая задача, поэтому на практике чаще используют различные эмпирические формулы, связывающие молекулярную массу с одной или несколькими физико-химическими константами фракций, например, с плотностью, показателем преломления, средней температурой кипения фракции и т.д. Наиболее часто применяются упрощенная и уточненная формулы Воинова (6) и (7)

$$M = 60 + 0,3t_{cp} + 0,001t_{cp}^2 \quad (6)$$

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)t_{cp} + (0,0003K - 0,00245)t_{cp}^2 \quad (7)$$

где t_{cp} – средняя температура кипения фракции, °С;

K – характеристический фактор, учитывающий влияние химической природы нефтей и нефтепродуктов на их физико-химические свойства. Средняя величина K парафиновых нефтепродуктов 12,5-13, для нафтеновых и ароматических нефтепродуктов 10-11, для крекинг-бензинов 11,5-11,8, для сильно ароматизированных фракций 10 и ниже.

Формула (6) в основном справедлива для парафиновых углеводородов. Формула (7) более универсальна и дает результаты, в среднем расходящиеся с экспериментальными на 3-5 %.

В тех случаях, когда не требуется очень точных измерений молекулярной массы можно воспользоваться формулой Херша-Фенске (8), в которой молекулярная масса взаимосвязана с температурой кипения и показателем преломления:

$$\lg M = 1,939436 + 0,0019764 \times t_{cp} + \lg (2,1500 - n_D^{20}), \quad (8)$$

где: t_{cp} – средняя температура кипения фракции;

n_D^{20} – показатель преломления фракции

Формула Крега (9) связывает молекулярную массу нефтяных фракций с плотностью

$$M = 44,29 \times \rho^{288} / (1,03 - \rho^{288}), \quad (9)$$

где ρ^{288} – плотность нефтепродукта при $T = 288$ К [7].

7.3 Вязкость

Вязкость, как и плотность важный физико-химический параметр, используемый при подсчете запасов нефти, проектировании разработки нефтяных месторождений, выбора способа транспорта и схемы переработки нефти. Вязкость определяет подвижность нефтепродукта в условиях эксплуатации двигателей, машин и механизмов, существенно влияет на расход энергии при транспортировании, фильтрации, перемешивании.

Различают динамическую, кинематическую, условную и эффективную (структурную) вязкость. Рассмотрим каждый вид вязкости в отдельности.

Динамическая (абсолютная) вязкость (внутреннее трение) – свойство реальных жидкостей оказывать сопротивление сдвигающим касательным усилиям. Обозначение динамической вязкости - η (или μ). Единица измерения – П (пуаз) или в системе СИ Па·с ($\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$). 1П равен 10^{-1} Па·с.

В основе определения динамической вязкости (η) путем измерения времени истечения жидкости через капиллярные трубки лежит формула Пуазейля (10)

$$\eta = \pi P r^4 \tau / 8 V l, \quad (10)$$

где P – давление, при котором происходит истечение жидкости из капилляра;

r – радиус капилляра;

τ – время истечения, жидкости в объеме;

V – объем жидкости, протекающей через капилляр;

l – длина капилляра.

Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью.

Кинематическая вязкость - это величина, равная отношению динамической вязкости нефтепродукта к его плотности при той же температуре. Обозначение кинематической вязкости - ν . Единица измерения – Ст (стокс) или в системе СИ $\text{м}^2/\text{с}$. 1Ст равен 10^{-4} $\text{м}^2/\text{с}$.

Сущность метода определения кинематической вязкости заключается в замене постоянного давления (внешней силы) давлением столба жидкости, равным произведению высоты столба жидкости, плотности жидкости и ускорения силы тяжести. Эта замена привела к значительному упрощению и распространению метода определения кинематической вязкости в стеклянных капиллярных вискозиметрах (см. раздел 10.6).

Условная вязкость (ВУ) - отношение времени истечения из вискозиметра 200 мл нефтепродукта при температуре испытания (t) ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20 °С (формула 11). Выражается условная вязкость в условных градусах (°ВУ).

$$\text{ВУ}_t = \tau_t^H / \tau_{20}^B \quad (11)$$

Условную вязкость обычно определяют для мазутов.

Эмпирические зависимости между условной ($ВУ_t$ в $^{\circ}ВУ$) и кинематической (ν_t в сСт) вязкостями при температуре испытания (t) отражены в формулах (12), (13) и (14):

- для ν от 1 до 120 сСт

$$\nu_t = 7,24ВУ_t - 6,25 / ВУ_t; \quad (12)$$

- для ν более 120 сСт

$$\nu_t = 7,4ВУ_t \text{ или } ВУ_t = 0,135\nu_t \quad (13) \text{ и } (14)$$

У нефтяных дисперсных систем в определенных условиях в отличие от ньютоновских жидкостей вязкость является переменной величиной. В этих случаях нефть и нефтепродукты характеризуются эффективной или структурной вязкостью.

Эффективная (или *структурированная*) вязкость – вязкость, зависящая от градиента скорости сдвига. Обозначение эффективной вязкости - $\eta_{эф}$. Единица измерения – (Н·с/м). Рассчитывают эффективную вязкость по формуле (15)

$$\eta_{эф} = P / D_r, \quad (15)$$

где P – напряжение сдвига испытуемого нефтепродукта, Н/м;

D_r – градиент скорости сдвига, $с^{-1}$.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью обладают алифатические углеводороды, наибольшей вязкостью - ароматические (особенно би- и полициклические) углеводороды.

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

Для нефтей и нефтепродуктов, представляющих собой сложные смеси, вязкость является функцией их химического состава, молекулярной массы и

определяется силами межмолекулярного взаимодействия. Чем выше температура кипения фракции, тем больше ее вязкость. Для большинства нефтей кинематическая вязкость при 20 °С составляет 40-60 сСт.

Важным эксплуатационным показателем в химмотологии топлив и масел является прокачиваемость. Прокачиваемость моторных топлив и топлив для газотурбинных и котельных установок существенно зависит от их вязкости.

В технических требованиях на товарные топлива и смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения значений вязкости.

Вязкость, как уже упоминалось ранее, на практике определяют с помощью вискозиметров, которые подразделяются по принципу действия на:

- капиллярные вискозиметры, основанные на определении текучести жидкости через капилляры (вискозиметры типа ВПЖ и др.);

- вискозиметры, в которых измерение вязкости жидкости основано на установлении относительного времени истечения определенного объема жидкости (вискозиметры типа ВУ, Энглера и др.);

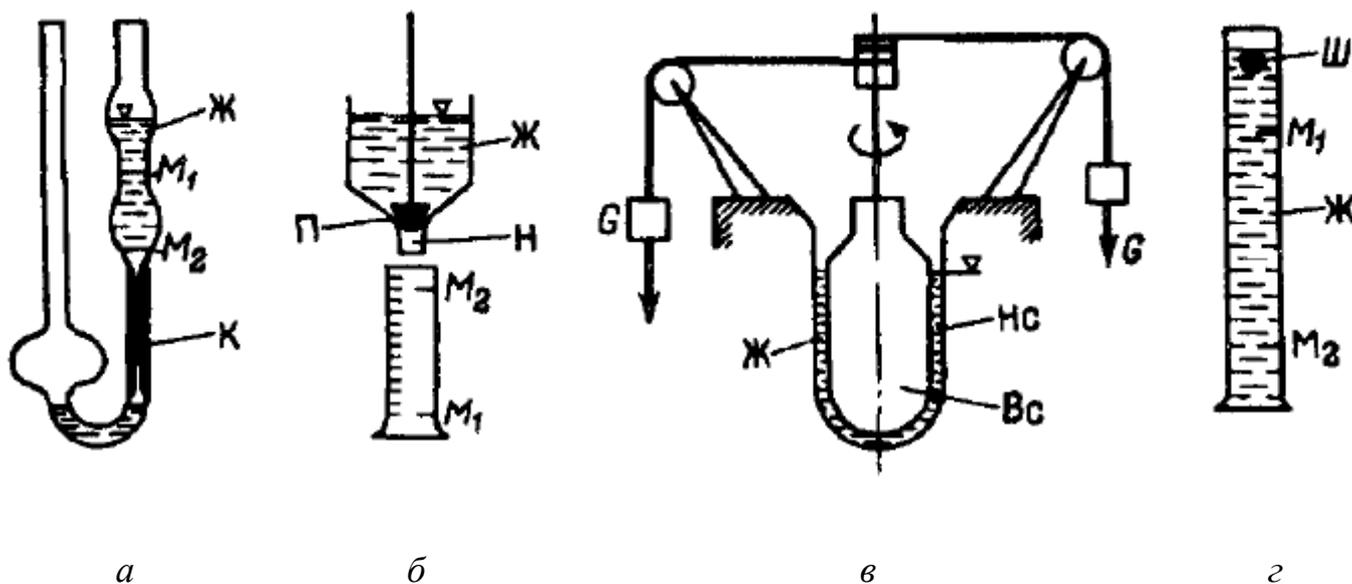
- вискозиметры, определяющие вязкость по сопротивлению жидкости сдвиговым усилиям, скорости падения тела или по затуханию колебаний твердого тела в испытуемой жидкости (ротационные вискозиметры, реовискозиметры, вискозиметры Гурвича, Гепплера и др.).

На рисунке 11 наглядно представлены методы определения вязкости нефти (нефтепродукта).

Для относительно маловязких светлых нефтепродуктов и масел применяют метод истечения через калибровочный капилляр (рисунок 11а) согласно ГОСТ 33-2000, ГОСТ 33-2016 [23, 24] (лабораторная работа № 6), используя при этом, например, вискозиметры Пинкевича или другие, предусмотренные указанными стандартами. Данным методом определяют кинематическую вязкость. Динамическую вязкость рассчитывают по найденной кинематической.

Для вязких (тяжелых) нефтепродуктов, для которых нельзя определить вязкость по выше указанному методу, используют метод истечения через калиброванное отверстие насадки (рисунок 11б) по ГОСТ 6258-85 [25], при этом

определяется условная вязкость. Кинематическую вязкость находят по формулам (12), (13) или (14).



а - истечение через капилляр К; *б* - истечение через насадку Н; *в* - по усилию вращения внутреннего сосуда Вс относительно наружного Нс; *г* - по падению шарика в жидкости (Ж - испытуемая жидкость; П - пробка; G - грузы; M₁ и M₂ - метки).

Рисунок 11 – Методы определения вязкости жидких нефтепродуктов [7]

Для наиболее вязких нефтепродуктов, способных к фазовым переходам в коллоидные или кристаллические структуры применяют ротационный вискозиметр, принцип действия которого основан на измерении усилия, необходимого для вращения внутреннего цилиндра относительно наружного при заполнении пространства между ними испытуемой жидкостью при заданной температуре согласно ГОСТ 1929-87 [26] (рисунок 11в). Таким образом определяют динамическую вязкость смазочных масел и мазутов.

В исследовательских целях используют нестандартизированный метод измерения вязкости по времени падения калибровочного шарика между метками M₁ и M₂, применяя при этом вискозиметр Гепплера (рисунок 11г).

Современные лаборатории по анализу нефти оснащены ротационными вискозиметрами, представленными на рисунке 12.



Рисунок 12 – Ротационные вискозиметры

Следует помнить, что вязкость существенно меняется при изменении температуры, поэтому во всех описанных методах ее определяют при строго постоянной и фиксированной температуре.

Для оценки вязкостно-температурных свойств нефтяных масел предложен *индекс вязкости* (отношение вязкостей, например, при t 50 и 100 °С). Индекс вязкости (ИВ) – условный показатель, представляющий собой сравнительную характеристику испытуемого масла и эталонных масел. Чем меньше вязкость масла с изменением температуры, тем выше его ИВ. ИВ зависит от химического состава масла и структуры углеводородов. Наибольшее значение ИВ у парафиновых углеводородов, наименьшее у полициклических ароматических с короткими боковыми цепями. Значение ИВ рассчитывается по специальным таблицам на основании значений v_{50} и v_{100} масел. Для ориентировочных расчетов ИВ можно воспользоваться номограммой Виноградова В.Г. (рисунок 13) [7, 22].

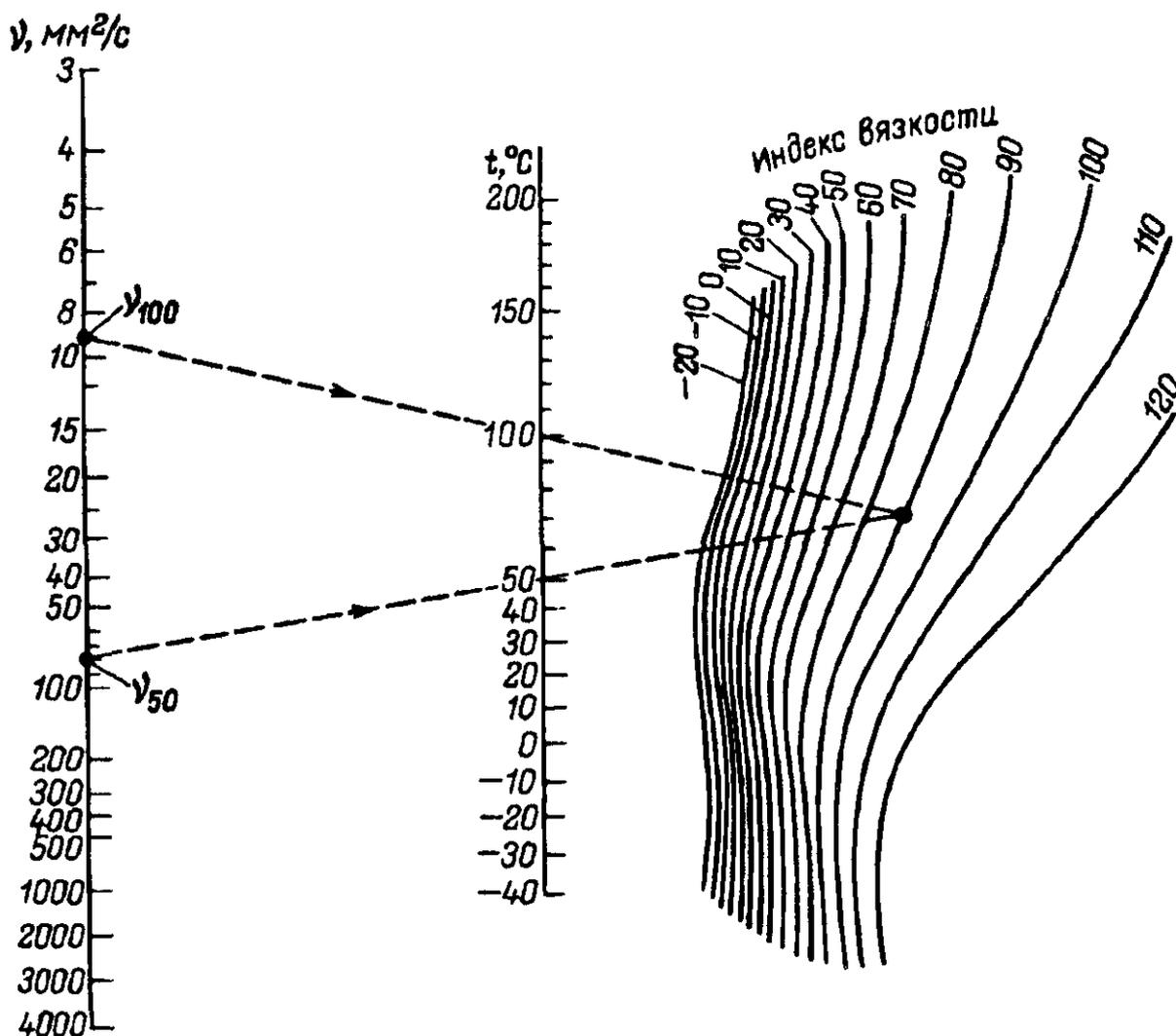


Рисунок 13 – Номограмма для определения индекса вязкости [7]

7.4 Оптические свойства

К оптическим свойствам нефти и нефтепродуктов относят цвет, оптическую активность, показатель преломления, удельную и молекулярную рефракции, рефрактометрическую разность, дисперсию и др. В данном разделе будут рассмотрены наиболее важные из них.

По оптическим показателям косвенно можно судить о химическом составе нефти, о степени ее очистке, о возрасте и происхождении.

Обычно нефти темно-коричневого цвета, реже желтого, но бывают и светлые, почти неокрашенные. Цвет нефтей меняется в пределах одного месторождения. Существуют «белые» и «красные» нефти. «Белая» нефть – прозрачная, почти бесцветная жидкость малой плотности и имеет газоконденсатное происхождение.

«Красная» нефть плотнее, она богата бензино-керосиновыми фракциями. Цвет нефтям и нефтепродуктам придают содержащиеся в них высокомолекулярные вещества, в частности смолы и асфальтены, обладающие сильными красящими свойствами. Бесцветные нефтепродукты получают за счет глубокой термической, термокаталитической и гидрогенизационной очистки нефтяных дистиллятов.

Цвет нефтепродукта является важной качественной характеристикой и в основном используется для производственного контроля и легко наблюдается пользователем продукта. Однако, следует отметить, что цвет не всегда является надежным показателем качества нефтепродукта и не должен произвольно использоваться в спецификациях на продукты.

Оценивают цвет нефтепродуктов с помощью спектрофотометров или колориметров (ГОСТ 33092-2014) [27], а также на хромометре Сейболта (ГОСТ Р 51933-2002) [28].

Показатель преломления (коэффициент лучепреломления) характеризует поворот падающего луча света в слое нефтепродукта относительно угла его падения согласно формуле (16)

$$n_D^{20} = \sin \alpha_1 / \sin \alpha_2, \quad (16)$$

где n_D^{20} – показатель преломления;

α_1 и α_2 – угол падающего луча и угол луча, проходящего через слой нефтепродукта.

Поскольку $\alpha_1 > \alpha_2$, то всегда для нефтепродуктов $n_D^{20} > 1$.

Определение показателя преломления основано на явлении предельного угла, при котором наступает полное внутреннее отражение. Для определения показателя преломления служит рефрактометр (см. раздел 10.13).

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

Показатель преломления нефтепродукта обычно определяют для желтой линии натрия при 20 °С и соответственно обозначают n_D^{20} . По показателю преломления можно оценить чистоту индивидуального углеводорода, углеводородный состав нефтяной фракции. Из углеводородов наименьшее значение

показателя преломления имеют *n*-алканы, наибольшее – арены. Промежуточное положение по показателю преломления занимают циклоалканы. Так, например, для гексана $n_D^{20} = 1,3749$, для циклогексана 1,4162, а для бензола 1,5011. С утяжелением фракционного состава нефтяной фракции повышается ее показатель преломления. Показатель преломления - необходимая величина для определения структурно-группового состава фракций, выкипающих в пределах 200 °С - 540 °С.

Показатель преломления используется в различных расчетных формулах например, для определения плотности – формулы (2), (3) и (4) (см. раздел 7.1)

Оптическая активность – это способность нефтепродукта вызывать поворот плоскости поляризации проходящего через него плоскополяризованного света. Оптическое вращение меняет знак при переходе от одной фракции нефти к другой. Измерение угла вращения производят при помощи поляриметров.

Способность большинства нефтей вращать плоскость поляризации доказывает органическое происхождение нефти, так как оптическая активность характерна только органическим веществам [7, 22].

7.5 Температурные характеристики

К температурным характеристикам нефти и нефтепродуктов относят температуру вспышки, воспламенения, самовоспламенения, плавления, размягчения, застывания, помутнения, начала кристаллизации, начала каплепадения, хрупкости, полного растворения в анилине (анилиновую точку), предельную температуру фильтруемости и др. Для полного ознакомления со всеми перечисленными температурными характеристиками рекомендуется воспользоваться учебным пособием [7]. В текущем разделе будут рассмотрены некоторые характерные температуры.

Температура вспышки - минимальная температура, при которой образующиеся над поверхностью нефтепродукта в стандартных условиях пары в смеси с воздухом образуют горючую смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени и гаснущую из-за недостатка горючей массы в этой смеси.

Большинство нефтей имеют температуру вспышки паров ниже 0 °С. Чем легче нефтяная фракция, тем ниже ее температура вспышки. По температуре вспышки нефтепродукты делятся на легковоспламеняющиеся и горючие. К легковоспламеняющимся относятся нефтепродукты, имеющие температуру вспышки паров не более 61 °С в закрытом тигле (не более 66 °С в открытом тигле). К горючему классу относятся нефтепродукты с температурой вспышки более 61 °С в закрытом тигле (более 66 °С в открытом тигле).

Легковоспламеняющимися нефтепродуктами являются моторные топлива. Так, автомобильный бензин имеет температуру вспышки в закрытом тигле минус 40 °С, авиационный минус 30 °С. Топлива для реактивных двигателей в зависимости от сортности должны иметь температуру вспышки не ниже 28 °С - 60 °С, а топлива для быстроходных дизелей от 35 °С до 61 °С (см. также примеры в таблице 8).

Таблица 8 – Температура вспышки нефтепродуктов

Нефтепродукт (топливо)	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Нефтепродукт (масло)	Температура вспышки в закрытом тигле, °С
Бензин автомобильный	минус 40	Моторное	165-235
Дизельное топливо	30-60	Цилиндровое	300-310
Мазут	80-100	Индустриальное	120-140

Температура воспламенения - минимально допустимая температура, при которой смесь паров нефтепродукта с воздухом над его поверхностью при поднесении пламени вспыхивает и не гаснет в течение определенного времени, т. е. концентрация горючих паров такова, что даже при избытке воздуха горение поддерживается. По своему значению температура воспламенения на десятки градусов выше температуры вспышки.

Температура самовоспламенения - температура, при которой соприкосновение нефтепродукта с воздухом вызывает его воспламенение и устойчивое горение без поднесения источника огня.

Температура самовоспламенения нефтепродукта с увеличением его молекулярной массы уменьшается, так как она зависит от окислительной способности (с увеличением молекулярной массы углеводородов их окислительная способность возрастает и они вступают в реакцию окисления при более низкой температуре). Так, если бензины самовоспламеняются при температурах порядка 500 °С, то дизельные топлива при 300 °С - 330 °С (см. также примеры в таблице 9).

Таблица 9 - Температура самовоспламенения нефтепродуктов

Нефтепродукт	Температура самовоспламенения, °С	Нефтепродукт	Температура самовоспламенения, °С
Бензины	450-530	Дизельное топливо	300-330
Керосины	290-430	Масло моторное	340

Температура самовоспламенения на сотни градусов выше температур вспышки и воспламенения.

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

Температура застывания – температура, при которой нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность.

Нефть и нефтепродукты из-за многокомпонентного состава, не имеют столь четкой точки температуры застывания. Температура застывания нефтей изменяется в довольно широких пределах: от минус 62 °С до плюс 35 °С. От температуры застывания нефтей и нефтепродуктов зависят условия их транспортировки, хранения и эксплуатации.

На температуру застывания нефти и нефтепродукта существенное влияние оказывает содержание парафинов, способных при соответствующих температурах к

структурированию и образованию ассоциатов (надмолекулярных структур). С увеличением молекулярной массы углеводородов (особенно *n*-алканов) их ассоциирующая способность возрастает, и соответственно с утяжелением нефтяных фракций повышается их температура застывания. С позиций физико-химической механики нефтяных дисперсных систем температура застывания нефти (нефтепродукта) определяется как переход из свободно-дисперсного в связанно-дисперсное (твердое) состояние. На формирование и устойчивость надмолекулярных структур в нефтях и нефтепродуктах при низких температурах можно влиять веществами, называемыми депрессаторами. К природным депрессаторам относятся смолисто-асфальтеновые вещества.

В химмотологии температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы (твердые углеводороды), называют *температурой начала кристаллизации*.

Температура помутнения - это температура, при которой топливо в условиях испытания меняет прозрачность (мутнеет) в сравнении с арбитражным образцом. Следует иметь в виду, что если топливо содержит воду, то при охлаждении оно мутнеет из-за выпадения кристаллов льда.

Показатели низкотемпературных свойств различных товарных топлив нормируют. Так, температура застывания топлива марки «З» (зимнее) для быстроходных дизелей должна быть не выше минус 35 °С - 45°С, а температура помутнения минус 25 °С - 35 °С. Самые жесткие ограничения имеют топлива для реактивных двигателей - их температура начала кристаллизации не должна превышать минус 55 °С.

Температура полного растворения в анилине («анилиновая точка») – минимальная температура, при которой равные объемы анилина и испытуемого нефтепродукта полностью растворяются, превращаясь в гомогенный раствор. В анилине растворимость различных групп углеводородов различна: в нем хорошо растворяются ароматические углеводороды и плохо – парафиновые. Следовательно, по «анилиновой точке» можно косвенно судить о групповом химическом составе нефтепродукта. Чем выше температура полного растворения в анилине, тем больше

парафинов в нефтепродукте; чем ниже «анилиновая точка», тем больше в нем ароматических углеводородов.

Гудроны и битумы характеризуют *температурой хрупкости*. Температура хрупкости – температура, определяющая склонность гудронов и битумов к растрескиванию и ломке при низких температурах [7].

7.6 Кислотность и коррозионная активность

Важнейшими технологическими и эксплуатационными свойствами являются кислотность и коррозионная активность нефти и нефтепродуктов.

Кислотность – прямой показатель содержания органических кислот в нефтепродуктах, выраженный количеством щелочи, пошедшей на их нейтрализацию.

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

Содержание кислорода в элементном составе нефти находится в прямой зависимости от содержания нефтяных кислот. Надежный метод анализа на кислород пока не разработан. Поэтому содержание кислорода в нефти и нефтепродукте (в %) вычисляют по разности: 100 минус суммарное содержание (в %) остальных элементов.

Вероятное происхождение нефтяных кислот - биохимическое окисление нефтей. Представление об искусственном происхождении нефтяных кислот оказалось несостоятельным. Однако кислородсодержащие соединения могут образовываться в некоторых процессах добычи и переработки нефти (например, в результате окисления кислородом воздуха нефти при ее добыче методом внутрипластового горения и остатков нефти при производстве битумов).

Содержание нефтяных кислот в нефтях - от следов до 1 % (по массе) и более. В наибольших количествах нефтяные кислоты содержатся в нефтях нафтенового типа, в наименьших - в высокопарафиновых.

Обычно с повышением температуры выкипания нефтяной фракции содержание кислот в ней увеличивается. Максимальное количество кислот содержится в средних фракциях. Снижение содержания кислот в тяжелых фракциях связывают с их термическим разложением при перегонке нефти.

Нефтяные кислоты, обладающие значительной поверхностной активностью, влияют на такие процессы нефтедобычи и нефтепереработки, как нефтевытеснение, эмульгирование, отложение парафинов и солей, коррозия оборудования. Большой коррозионной активностью обладают низкомолекулярные алифатические кислоты. Из-за коррозионной активности нефтяных кислот их содержание в моторных топливах и смазочных маслах ограничивают. Кислотность автомобильных бензинов должна быть не более 3, авиационных 1, реактивных топлив 0,7, дизельных топлив 5 мг КОН на 100 мл.

Содержание водорастворимых кислот и щелочей в топливах и маслах также влияет на коррозионность материалов. Под водорастворимыми кислотами и щелочами понимают минеральные и органические кислоты и щелочи, которые могут оказаться в нефтепродуктах. В топливах щелочи могут присутствовать в виде мыл нафтеновых кислот, которые остаются в них после недостаточной отмывки водой. Присутствие в нефтепродуктах водорастворимых кислот и щелочей изменяет рН среды и тем самым резко увеличивает ее коррозионную агрессивность. Даже наличие следов кислот приводит к сильной коррозии резервуаров, трубопроводов и деталей двигателей, что необходимо учитывать при их эксплуатации.

На основании взаимодействия топлива с цветным металлом (проба на медную пластинку, ГОСТ 32329-2013) [29] косвенно судят о наличии в нефтепродукте коррозионно-активных веществ [7].

7.7 Моторные свойства

Под моторными свойствами понимают физические величины, характеризующие особенности горения нефтяных топлив внутри соответствующего типа двигателя внутреннего сгорания.

К моторным свойствам относят детонационную стойкость и воспламеняемость.

Детонационная стойкость – способность топлива сгорать в цилиндре двигателя с принудительным зажиганием без детонации, т.е. без взрыва (от лат. *detono* – «греметь»).

Углеводороды, входящие в состав бензина, сгорают с образованием пероксидов, которые разлагаются со взрывом. Явление детонации – следствие аномального горения топливно-воздушной смеси в цилиндре.

Перечислим факторы, определяющие характер горения топлива, пары которого сжаты в смеси с воздухом:

- химический состав топлива (бензина), т.е. соотношение в нем различных групп углеводородов;

- испаряемость бензина, т.е. его фракционный состав по точкам выкипания 50 % (об.) и 90% (об.);

Наиболее детонационностойкими (т. е. наименее склонными к образованию пероксидов) являются ароматические углеводороды, причем с увеличением длины боковых алкильных цепей их детонационная стойкость понижается. К ароматическим углеводородам по детонационной стойкости приближаются изоалканы, причем чем выше степень их разветвленности, тем выше эта стойкость. Нафтеновые углеводороды занимают промежуточное положение, и для них, как для аренов, увеличение длины алкильных цепей приводит к уменьшению детонационной стойкости, а рост разветвленности – увеличивает ее. Алкены по детонационной стойкости близки к нафтенам. Уменьшение длины цепи увеличивает их детонационную стойкость.

Наименьшей детонационной стойкостью обладают нормальные алканы. С увеличением длины линейной цепи алканов детонационная стойкость уменьшается.

Мерой детонационной стойкости топлива (бензина) является октановое число (ОЧ) по условно принятой шкале. В этой шкале за 100 единиц принята детонационная стойкость изооктана (2,2,4-триметилпентана), а за нуль принята детонационная стойкость *n*-гептана.

Октановым числом (ОЧ) испытуемого бензина называют количество изооктана [в % (об.)] в его смеси с *n*-гептаном (эталонная смесь), при котором детонационная стойкость такой смеси эквивалентна детонационной стойкости испытуемого бензина в стандартных условиях испытания.

Октановое число бензинов зависит от соотношения в них различных групп углеводородов, и варьированием этого соотношения подбирают нужное октановое число.

Октановое число может быть измерено с помощью цифровых приборов (рисунок 14).



Рисунок 14 – Приборы для измерения октанового числа (цифровые)

Существуют стандартные, косвенные и расчетные методы определения октанового числа бензина.

К стандартным методам относят:

- 1) исследовательский метод (ГОСТ 8226-2015) [30];
- 2) моторный метод (ГОСТ 511-2015) [31].
- 3) методы детонационных испытаний полноразмерных серийных двигателей в стендовых и дорожных условиях (ГОСТ 10373-75) [32].
- 4) метод определения сортности на богатой смеси (для авиационных бензинов) (ГОСТ 3338-2015) [33].

Исследовательский метод состоит в том, что детонационную стойкость испытуемого образца сравнивают с детонационной стойкостью эталонной смеси

подбором соотношения в ней изооктана с гептаном. Получаемое исследовательским методом октановое число ($ОЧ_{И}$) соответствует относительно мягким условиям работы двигателя.

Моторный метод в целом аналогичен исследовательскому, однако отличается более жесткими условиями испытания. Полученное моторным методом октановое число ($ОЧ_{М}$) соответствует работе двигателей с повышенной нагрузкой и всегда, по своему значению ниже, чем $ОЧ_{И}$.

Разность $ОЧ_{И} - ОЧ_{М}$ называют чувствительностью бензина (к методу испытания). В зависимости от химического состава бензинов она составляет от 1-2 до 8-12 единиц.

Методы детонационных испытаний полноразмерных серийных двигателей в стендовых и дорожных условиях по своей реализации трудоемки и требуют значительного расхода эталонных смесей. Они предназначены для квалификационной оценки серийных двигателей или для определенных исследований параметров их работы.

Метод определения сортности авиационных бензинов заключается в сравнении мощности стандартного двигателя внутреннего сгорания, ограниченной начальной детонацией при работе на испытуемом и эталонном топливах.

Наряду со стандартными методами существуют косвенные методы определения октанового числа бензина, среди них:

- метод, основанный на определении окислительной способности паров испытуемого топлива;
- метод, основанный на определении диэлектрической проницаемости испытуемого топлива и ее сравнении с эталонными бензинами.

В основе расчетных методов определения октанового числа лежит его зависимость от группового химического состава.

Для прямогонных бензинов с концом кипения $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ применяют формулу (17):

$$ОЧ_{М} = 100А + 70Н + 50ИП - 12НП, \quad (17)$$

где А, Н, ИП и НП соответственно – массовые доли ароматических, нафтеновых, изопарафиновых и *n*-парафиновых углеводородов в бензине.

Предложена также формула (18) взаимосвязи октанового числа с относительной плотностью (ρ_4^{20}) бензина:

$$ОЧ_M = 250,9 - 281\rho_4^{20}. \quad (18)$$

Существуют расчетные методы, основанные на хроматографическом анализе бензина.

Достоинством расчетных методов является то, что они не требуют для анализа больших количеств бензина. Главный недостаток - их большая погрешность (иногда 10 и более %).

Изменить (повысить) октановое число бензина можно следующим образом:

- регулируя в нем соотношение групп углеводородов (например, добавив в него ароматические или изоалкановые углеводороды C_6-C_8);
- добавляя химические вещества, подавляющие образование пероксидных соединений [34]. Такие вещества называют *антидетонационными присадками*.

Воспламеняемость (от контакта с горячим воздухом) – моторное свойство, характеризующее дизельное топливо.

В момент начала распыления дозы топлива в цилиндр двигателя протекают следующие процессы:

- 1) испарение мельчайших капелек топлива в атмосфере разогретого до 500-600 °С воздуха;
- 2) образование смеси паров топлива с воздухом;
- 3) интенсивное окисление углеводородов;
- 4) воспламенение смеси.

Чем короче во времени перечисленные процессы до воспламенения (задержка воспламенения, или индукционный период), тем лучше моторное свойство дизельного топлива – воспламеняемость.

Воспламеняемость, как детонационную стойкость, оценивают по условной шкале цетановым числом. По этой шкале за эталон воспламеняемости (100 пунктов)

принят *n*-гексадекан (техническое название – цетан), а за нуль единиц принята воспламеняемость α -метилнафталина.

Цетановым числом (ЦЧ) дизельного топлива называют количество цетана [в % (об.)] в смеси с α -метилнафталином, при котором воспламеняемость такой эталонной смеси идентична воспламеняемости дизельного топлива.

Цетановое число зависит от соотношения Н:С в молекуле углеводорода (чем оно выше, тем выше цетановое число). Строение молекул углеводородов также влияет на значение цетанового числа. Наибольшее значение цетанового числа у алканов, причем с ростом длины их цепи оно повышается. Наличие разветвлений в молекуле понижает цетановое число. Моно- и бициклические нафтены имеют обратную зависимость: повышение молекулярной массы приводит к уменьшению цетанового числа. Минимальное значение цетанового числа (приближается к нулю) у бициклических аренов.

Экспериментально цетановое число определяют стандартным методом (ГОСТ 32508-2013) [35]. Сущность метода состоит в сравнении воспламеняемости испытуемого топлива с воспламеняемостью эталонного топлива, состоящего из цетана и α -метилнафталина, при испытании в стандартных рабочих условиях.

Существуют также и расчетные способы определения цетанового числа, основанные на его зависимости от группового химического состава, например, формула (19):

$$\text{ЦЧ} = 0,85\Pi + 0,1Н - 0,2А, \quad (19)$$

где Π , $Н$ и $А$ – массовые доли парафиновых, нафтеновых и ароматических, углеводородов в топливе.

Формула (20) связывает цетановое число с «анилиновой точкой» (t_A , °С):

$$\text{ЦЧ} = t_A - 15,5 \quad (20)$$

В тех случаях, когда химический состав дизельного топлива не обеспечивает нормы по цетановому числу (не менее 45), оно может быть повышено добавкой присадок [7, 36].

8 Классификация нефти по ГОСТ 51858 -2002

По физико-химическим свойствам и степени подготовки нефть подразделяют на классы, типы, группы и виды [2].

В зависимости от массовой доли серы нефть подразделяют на четыре класса (таблица 10).

Таблица 10 – Классы нефти

Класс нефти	Наименование	Массовая доля серы, %
1	Малосернистая	До 60 (включительно)
2	Сернистая	0,61-1,80
3	Высокосернистая	1,81-3,50
4	Особо высокосернистая	Свыше 3,50

По плотности нефть подразделяют на пять типов:

0 – особо легкая; 1 – легкая; 2 – средняя; 3 – тяжелая; 4 – битуминозная.

При поставке нефти на экспорт при определении типа необходимо также учитывать выход фракций и массовую долю парафина (таблица 11).

Таблица 11 – Типы нефти

Наименование параметра	Норма для нефти типа									
	0		1		2		3		4	
	для пред- прия- тий РФ	для экс- пор- та								
Плотность, кг/м ³ при 20 °С	До 830,0		830,1-850,0		850,1-870,0		870,1-895,0		Более 895,0	
15 °С	До 833,7		833,8-853,6		853,7-873,5		873,6-898,4		Более 898,4	

Продолжение таблицы 11

	Норма для нефти типа									
	0		1		2		3		4	
	для пред- прия- тий РФ	для экс- пор- та								
Выход фракций, % об., не менее, до температуры:										
200 °С	-	30	-	27	-	21	-	-	-	-
300 °С	-	52	-	47	-	42	-	-	-	-
Массовая доля парафина, %, не более	-	6	-	6	-	6	-	-	-	-

Если нефть по одному из показателей (плотности или выходу фракций) (таблица 11) относится к типу с меньшим номером, а по другому – к типу с большим номером, то нефти присваивают тип с большим номером.

По массовым долям воды, механических примесей, органических хлоридов, а также по массовой концентрации хлористых солей и давлению насыщенных паров нефть подразделяют на три группы (таблица 12).

Если по одному из показателей (таблица 12) нефть относится к группе с меньшим номером, а по другому – к группе с большим номером, то нефти присваивают группу с большим номером.

Таблица 12 – Группы нефтей

Наименование показателя	Норма для нефти группы		
	1	2	3
Массовая доля воды, %, не более	0,5	0,5	1,0
Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	300	900
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05		
Давление насыщенных паров, кПа (мм. рт. ст.), не более	66,7 (500)		
Массовая доля органических хлоридов во фракции, выкипающей до температуры 204 °С, млн ⁻¹ (ppm), не более	10		

По массовой доли сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяют на два вида (таблица 13).

Таблица 13 – Виды нефти

Наименование показателя	Вид нефти	
	1	2
Массовая доля сероводорода, млн. ⁻¹ (ppm), не более	20	100
Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, млн. ⁻¹ (ppm), не более	40	100

Условное обозначение (шифр) нефти представляет собой комбинацию четырех цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида нефти.

Нефть	X	X	X	X	ГОСТ Р 51858-2002
Класс					
Тип					
Группа					
Вид					
Обозначение стандарта					

В том случае, когда нефть поставляется на экспорт перед обозначением типа указывается буквенный индекс «Э».

Рассмотрим пример и присвоим шифр нефти согласно ее характеристикам (таблица 14).

Таблица 14 – Характеристика нефти

Нефть (при поставке потребителю в России)		
Показатель	Значение	Принадлежность к классу, типу, группе и виду
Массовая доля серы	1,15 %	Класс 2
Плотность при 15 °С	860,0 кг/м ³	Тип 2
Концентрация хлористых солей	120 мг/ дм ³	Группа 2
Массовая доля воды	0,40 %	
Сероводород отсутствует	-	Вид 1

Обозначение шифра: «Нефть 2.2.2.1 ГОСТ Р 51858-2002».

Для закрепления материала рекомендуется выполнить задания 7 и 8 из раздела 11.2.

9 Спектральный анализ нефти

Среди всех методов анализа нефти в настоящее время широкое применение нашли спектральные методы идентификации углеводородов и других компонентов, входящих в состав нефти и нефтепродуктов. К таким методам относятся УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопия, масс-спектрометрия, ЭПР.

Рассмотрим значимость этих методов для нефтехимии.

На основании *ИК-спектра* можно определить соотношение различных структурных групп соединений, входящих в состав нефти. Задача качественного анализа углеводородов с помощью ИК-спектров заключается в обнаружении характеристических частот выделенных из нефти индивидуальных соединений. Поскольку нефть представляет собой смесь преимущественно алканов, нафтенов и ароматических соединений приведем характеристические полосы для соответствующих групп углеводородов.

Для алканов характерны следующие полосы поглощения:

$\sim 720 \text{ см}^{-1}$ – эта полоса соответствует колебаниям метиленовых цепочек $(\text{CH}_2)_n$ при $n \geq 4$. Наличие этой полосы поглощения свидетельствует о том, что исследуемый углеводород является алканом состава C_6 и более.

~ 1145 и 1170 см^{-1} – по данным полосам идентифицируется изопропильная группа.

~ 1210 и 1255 см^{-1} - по данным полосам идентифицируется *трет*-бутильная группа.

$\sim 1360 \text{ см}^{-1}$ – эта полоса соответствует симметричным деформационным колебаниям связей СН в группах CH_3 .

$1460\text{-}1470 \text{ см}^{-1}$ – эта полоса соответствует ножничным колебаниям групп CH_2 и асимметричным деформационным колебаниям связей СН в группах CH_3 .

$2890\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$ – в этом интервале проявляются полосы, отвечающие валентным колебаниям связей СН в группах СН, CH_2 и CH_3 .

Для нафтенов характерны две основные полосы поглощения:

$\sim 960 \text{ см}^{-1}$ – колебания углеродных атомов циклопентанового кольца;

$\sim 1030 \text{ см}^{-1}$ – колебания углеродных атомов циклогексанового кольца.

Арены идентифицируют по следующим полосам поглощения:

~ 1500 и 1600 см^{-1} – колебания атомов углерода в ароматических кольцах.

Полоса при 1500 см^{-1} может совпадать с широкой полосой $1460\text{-}1470 \text{ см}^{-1}$ (алкилбензолы) и проявляться в виде «плеча» на этой полосе.

$700\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ – в указанном интервале появляется ряд полос, обусловленных деформационными колебаниями связей СН в ароматических кольцах в зависимости от числа и положения алкильных заместителей. Так, например, в случае монозамещенного бензольного кольца на спектре имеются сильные полосы поглощения при 700 см^{-1} и 770 см^{-1} .

В дополнение приведем полосы поглощения, характерные для алкенов, как продуктов переработки нефтяного сырья.

Для алкенов с концевой двойной связью свойственна сильная полоса в области $\sim 900 \text{ см}^{-1}$ (неплоские деформационные колебания атомов водорода, связанных с углеродными атомами при двойной связи). Если двойная связь не является концевой, то на спектре проявляются полосы поглощения: сильная при 960 см^{-1} (*транс*-расположение заместителей); сильная или средняя полосы при $700\pm 30 \text{ см}^{-1}$ (*цис*-расположение заместителей). Колебания С=С связи проявляются в виде полосы средней интенсивности при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$.

Для продуктов окисления углеводородов нефти характерна полоса при $1700\pm 30 \text{ см}^{-1}$, обусловленная валентными колебаниями связи С=О [37, 38].

Возможность применения ИК-спектроскопии при анализе нефти и нефтепродуктов изучена и раскрыта авторами обзора [39].

По **УФ-спектрам** можно идентифицировать алкены (поглощают ультрафиолетовое облучение в области $170\text{-}180 \text{ нм}$), диены и ароматические углеводороды (дают характерные ультрафиолетовые спектры в пределах $200\text{-}400 \text{ нм}$). В таблице 15 приведены значения длин волн, соответствующие максимумам поглощения в УФ-спектрах для углеводородов, молекулы которых содержат различное число сопряженных двойных связей.

Таблица 15 – Значения длин волн для углеводородов с различным числом сопряженных двойных связей

Углеводород	Число сопряженных двойных связей	Длина волны, соответствующая максимумам поглощения, нм
Этилен	1	162
Бутадиен	2	217
Бензол	3	203, 255
Нафталин	5	228, 286, 314
Антрацен	7	258, 356, 380

Введение алкильных групп в бензольное кольцо вызывает сдвиг обеих полос поглощения для бензола в длинноволновую область спектра. Для смеси алкилбензолов максимум поглощения лежит в интервале 255-275 нм. Для алкилнафталинов максимум поглощения находится в области 275-290 нм; в области 310-330 нм имеются также два характерных максимума. Для алкилпроизводных антрацена и фенантрена характерны широкие полосы поглощения с несколькими максимумами, соответственно в области 310-380 нм и 280-310 нм. Гетероатомные соединения нефти алифатического ряда идентифицируют по полосам поглощения в коротковолновой области (< 200 нм). Если гетероатом располагается рядом с двойной связью или ароматическим ядром поглощение происходит в области 200-300 нм.

Масс-спектрометрия в химии нефти решает ряд задач. По массе молекулярного иона можно с большой точностью определить молекулярную массу углеводорода или гетероатомного соединения, выделенного из нефти. По массам осколочных ионов определяют их структуру. С помощью масс-спектрометрии возможно изучение качественного и количественного состава углеводородных смесей. В последнее время при исследовании нефтей применяется метод хромато-масс-спектрометрии [40, 41].

Спектроскопия ЯМР ^1H применяется в основном для идентификации индивидуальных соединений, выделенных из нефти (таблица 16). По количеству пиков в спектре ЯМР ^1H (ПМР) можно определить число однотипных

протоносодержащих групп. Кроме того, на основании спектров ЯМР ^1H нефтяных фракций можно найти соотношение между протонами различного типа в усредненной молекуле фракции, что позволяет составить представление о химическом составе фракции, о соотношении в ней различных структурных групп.

Таблица 16 – Химические сдвиги для протонов различного типа в углеводородах (шкала δ_{H})

Тип протона	Химический сдвиг, δ_{H} , м.д.
R-CH ₃	0,9
Ar-CH ₃	1,3
R-CH ₂ -R`	1,3
R ₃ CH	2,0
R ₂ C=CH ₂	5,0
C ₆ H ₅ -H	7,3
α -C-H нафталина	7,8
β -C-H нафталина	7,5

Наряду со спектроскопией ЯМР ^1H для спектрального анализа нефти и нефтепродуктов большое значение имеет ЯМР стабильного изотопа углерода ^{13}C . Этот изотоп содержится в нефти в количестве 1,1 %.

По *спектрам ЯМР ^{13}C* можно определить число типов атомов углерода, занимающих различное положение в молекуле углеводорода (оно равно числу пиков в спектре), а также судить о строении углеродного скелета. Химические сдвиги для атомов углерода (таблица 17) неодинаковых типов существенно различаются. Поэтому спектры ЯМР ^{13}C позволяют провести четкую идентификацию углеводородов различных рядов, в то время как спектры ЯМР ^1H в случае насыщенных углеводородов малоинформативны из-за слабого различия в химических сдвигах протонов различных типов.

Таблица 17 – Интервалы химических сдвигов атомов углерода ^{13}C

Тип атома углерода	Химический сдвиг, δ_{C} , м.д.
$-\text{CH}_3$	6-30
$-\text{CH}_2-$	15-55
$-\text{CH}-$ 	
$-\text{C}-$ 	
$=\text{CH}_2$ (в алкенах)	100-115
$=\text{CH}-$ (в алкенах)	123-153
$=\text{C}-$ (в алкенах)	
$=\text{CH}-$ (в бензоле и алкилбензолах)	120-130
$=\text{C}-$ (в алкилбензолах)	135-150

В качестве примера применения спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C рекомендуем ознакомиться с работой [42]. Авторами статьи изучен качественный и количественный состав образцов нефти различных месторождений по данным ЯМР-спектроскопии.

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) применяется для исследования систем, содержащих неспаренные электроны [43, 44]. В химии нефти – это смолисто-асфальтеновые вещества и комплексные соединения металлов переменной валентности с гетероатомными соединениями нефти. С помощью спектров ЭПР можно не только обнаружить неспаренные электроны в образце, но и определить их количество. Также, используя спектры ЭПР можно получить информацию о ядрах, соседних с неспаренным электроном, если спины ядер не равны нулю. Если вблизи электрона находятся несколько эквивалентных ядер n , то резонансный сигнал распадается на N линий, согласно формуле (21):

$$N = 2n \times J + 1, \quad (21)$$

где J – спин ядра.

Например, в случае сигнала метильного радикала (вблизи неспаренного электрона находятся три протона со спином $1/2$) число линий будет: $N = 2 \times 3 \times 1/2 + 1 = 4$.

Нефтяные смолы и асфальтены и нефтяные порфирины могут содержать в своем составе комплексно связанный ванадий, спин ядра которого равен $7/2$. Если неспаренный электрон будет находиться вблизи ядра ванадия, то его сигнал расщепится на 8 линий: $N = 2 \times I \times 7/2 + 1 = 8$.

Таким образом, изучение спектров ЭПР смол, асфальтенов и высокомолекулярных соединений нефти позволяет определить качественно и количественно входящие в их состав металлы [37].

В завершении данного раздела рассмотрим задачу с привлечением комплекса спектральных методов.

Задача. Углеводород, выделенный из нефти, не поглощает УФ-излучение при 200-400 нм. ИК-спектр, см^{-1} : 2900-3000, 1350-1470. Масс-спектр, m/z : 114 (молекулярный ион): 99, 84, 57 (осколочные ионы). Спектр ЯМР ^1H состоит из одного сигнала, спектр ЯМР ^{13}C представлен двумя пиками. Идентифицируйте углеводород.

Решение. Поскольку углеводород не поглощает УФ-излучение в области 200-400 нм, он является либо алканом, либо нафтенном.

Данные ИК-спектра свидетельствуют о наличии в молекуле группы CH_3 (валентное колебание связи CH в области 2900-3000 см^{-1} ; деформационные колебания в области 1350-1470 см^{-1}). Полос, характерных для нафтенов – 960 и 1030 см^{-1} - в спектре нет). Следовательно, углеводород является алканом. Молекулярная масса алкана совпадает с массой молекулярного иона и равна 114. По формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ находим, что при n , равном 8, молекулярной массе 114 соответствует брутто-формула C_8H_{18} . Таким образом, алкан является изомером октана.

Для установления строения привлекаем спектры ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . На основании спектра ЯМР ^1H (один сигнал) заключаем, что все протоны одного типа. Из спектра ЯМР ^{13}C (два сигнала) следует, что молекула построена двумя типами углеродных атомов.

Приведенным спектрам соответствует формула 2,2,3,3-тетраметилбутана [38].

10 Экспериментальная часть

Лабораторные работы, предусмотренные рабочей программой по изучаемой дисциплине оформляются по предложенному плану:

План отчета по лабораторной работе

1. Дата проведения лабораторной работы.
2. Название лабораторной работы.
3. Формулировка цели в соответствии с поставленной задачей.
4. Описание лабораторной работы.
5. Схема лабораторной установки, рисунки аппаратов и приборов.
6. Экспериментально полученные данные.
7. Расчеты с приведением соответствующих формул.
8. Графические зависимости, построенные по результатам экспериментальных наблюдений и расчетов.
9. Дополнительный материал, согласно заданию преподавателя.
10. Выводы по работе.

10.1 Лабораторная работа № 1 Техника безопасности при работе в лаборатории анализа нефти и нефтепродуктов

Перед началом работы в лаборатории анализа нефти и нефтепродуктов каждый студент должен ознакомиться с правилами и инструкцией по технике безопасности и расписаться в журнале учета инструктажа. Приступать к работе можно только после полного усвоения теоретического материала и техники выполнения эксперимента с разрешения преподавателя или инженера. В качестве средств индивидуальной защиты использовать хлопчатобумажный халат, резиновые перчатки, в отдельных случаях защитные очки и респиратор. При себе рекомендуется иметь полотенце (салфетку) для индивидуального пользования.

Работа в лаборатории связана с применением легковоспламеняемых жидкостей (ЛВЖ), токсичных и ядовитых веществ, кислот и щелочей,

электроприборов, поэтому во время выполнения работ необходимо строго следовать определенным правилам техники безопасности.

Правила работы с ЛВЖ

1. Перед началом работы с ЛВЖ и нагревательными приборами необходимо убедиться в наличии средств пожаротушения: кошмы, ящика с песком и огнетушителя.

2. Количество анализируемых образцов на рабочем месте должно быть минимально необходимым для данного испытания.

3. Сосуды с ЛВЖ нельзя держать вблизи открытого огня. Запрещается, также, переливать ЛВЖ вблизи включенных электронагревательных приборов.

4. Нагрев ЛВЖ в стеклянных сосудах допускается только на закрытых электронагревательных приборах и только в открытых сосудах, сообщающихся с атмосферой.

5. Сборка лабораторных установок должна осуществляться таким образом, чтобы отдельные их части были плотно соединены во избежание утечки паров жидкостей и газов.

6. Во время перегонки необходимо постоянно следить за притоком воды в холодильник, отводом ее и работой нагревательного аппарата. Время от времени необходимо проверять рукой холодильник и при обнаружении нагрева усилить приток воды или уменьшить нагрев.

7. При внезапном прекращении подачи воды, электроэнергии или при разливе нефтепродуктов незамедлительно прекратить работу. Отключить электроприборы, перекрыть краны. К работе приступить только после выявления и устранения неисправностей, предварительно поставив в известность преподавателя или инженера.

8. Лабораторные установки, в которых производилось нагревание ЛВЖ разбирать только после их охлаждения до комнатной температуры.

9. В случае воспламенения нефтепродуктов, отключить электроэнергию, вентиляцию, убрать находящуюся вблизи посуду с нефтепродуктами. Загоревшийся продукт нужно накрыть кошмой или тушить песком или струей углекислого газа из

огнетушителя. *Для тушения нефтепродуктов нельзя пользоваться водой!*

10. В случае воспламенения одежды не следует бежать, нужно набросить на пострадавшего брезент, одеяло или кошму. Допускается тушение одежды на себе быстрым перекачиванием по поверхности пола.

Правила работы с ядовитыми и едкими веществами

1. Все работы, связанные с растворителями, токсичными и ядовитыми веществами, проводить в вытяжном шкафу. В случае попадания их на кожу немедленно обмыть ее спиртом, а затем водой.

2. Наливать растворители и ядовитые вещества следует осторожно, не разбрызгивая. Под сосуд, в который их наливают, нужно поставить противень.

3. Набирать вредные вещества (в том числе и нефтепродукты) в пипетки можно только при помощи груши, но не ртом.

4. Сильнодействующие и ядовитые вещества хранить в сейфе.

5. Категорически запрещается пробовать вещества на вкус. На запах исследовать реактив нужно осторожно, направляя к себе пары или газы движением руки, при этом нельзя делать глубокий вдох.

6. Стекланные приборы, заполненные ртутью (манометры, вакуумметры, термометры и др.), ставить в небольшой железный противень, чтобы устранить возможность разлива ртути. О разливе ртути необходимо немедленно сообщить преподавателю или инженеру. Разлитую ртуть тщательно собрать, если ртуть попала в щели, откуда ее невозможно извлечь, рекомендуется засыпать ее серой, залить крепким раствором перманганата калия или 20 %-ным раствором трихлорида железа.

7. Брать склянки с кислотами и щелочами нужно осторожно, поддерживая дно. При разбавлении кислоты нужно приливать кислоту в воду, а не наоборот. При разбавлении щелочи воду к ней нужно добавлять медленно, непрерывно перемешивая раствор во избежание его чрезмерного разогревания.

8. Использованные ядовитые вещества, кислоты и щелочи, а также нефтепродукты запрещается выливать в раковину; для этих целей служит специально предназначенная посуда с маркировкой «Слив».

Правила работы с электроприборами и установками снабженными электрооборудованием

1. Перед началом работ с электроприборами необходимо убедиться в их исправности. Запрещается использовать электроприборы с нарушенной изоляцией проводов, поврежденными вилками. В случае неисправности электроприбора, обнаруженной во время работы (нарушение изоляции, искрение, появление дыма) немедленно выключить установку (прибор) и сообщить об этом преподавателю или инженеру.

2. Нагревательные приборы независимо от их мощности должны иметь достаточную тепловую изоляцию как снизу, так и со стороны стены.

3. Категорически запрещается производить самостоятельный ремонт электроприборов и проводки.

4. При прекращении подачи тока, электроприборы и установки немедленно отключить. К работе можно приступить только при выявлении и устранении неисправностей, предварительно поставив в известность преподавателя или инженера.

Правила работы с приборами, находящимися под высоким давлением и под вакуумом

1. Нельзя работать с вакуумом или под давлением в тонкостенных сосудах.

2. Для предохранения от порезов при аварии, стеклянные колбы должны быть обернуты прочной материей или металлической сеткой.

3. К нагреванию колбы или куба для разгонки можно приступить только после создания вакуума.

4. Во время проведения вакуумной перегонки следует обязательно надеть защитные очки.

5. Вакуум следует подключать или отключать постепенно, не допуская резкого изменения давления.

Оказание первой помощи при несчастных случаях

При отравлениях необходимо:

- вынести пострадавшего на свежий воздух;
- расстегнуть стесняющую дыхание одежду;
- если дыхание ослаблено или прекратилось, немедленно применить искусственное дыхание, вызвать врача;
- при потере сознания лицо и грудь пострадавшего опрыскивать холодной водой и дать понюхать нашатырный спирт;
- при восстановлении дыхания пострадавшего следует тепло укрыть и предоставить полный покой;
- во всех случаях отравления, кроме отравления кислотами или щелочами, у пострадавшего следует вызвать рвоту, давая ему обильное количество воды.

Действия при ожоге определяются его степенью:

1-я степень - покраснение кожи и небольшое припухание;

2-я степень - образование пузырей на коже;

3-я степень - обугливание и омертвление кожи.

При ожогах 1-й степени следует прикладывать примочки с содой или наносить на место ожога жирные вещества (растительное масло, медицинские мази).

При ожогах 2-й степени нужно наложить повязку из стерильного материала.

При ожогах 3-й степени повязка не накладывается! При сильных ожогах обильно облить место ожога спиртом, а затем концентрированным раствором перманганата калия и вызвать врача.

Применять мазь или жиры при ожогах 2-й и 3-й степени не следует.

В лабораториях, где ведутся работы с веществами, способными вызывать химические ожоги, должны быть подготовлены нейтрализующие вещества:

- для кислот - сода 3-5 %-ная, водный аммиак, раствор пищевой соды;
- для щелочей - 5 %-ная уксусная кислота, 2 %-ная борная кислота или квасцы.

До и после обработки обожженного места нейтрализующим средством необходимо промыть пораженный участок сильной струей холодной водопроводной воды [45].

10.2 Лабораторная работа № 2 Определение содержания воды в нефтях и нефтепродуктах

10.2.1 Проба на потрескивание

Суть метода заключается в том, что при нагревании нефти или нефтепродукта до 150 °С, содержащаяся в них вода вскипает и образует пену, вызывая треск и помутнение продукта. По этим признакам делают заключение о наличии или отсутствии воды в продукте.

Приборы: пробирка диаметром 10-15 мм и высотой 120-150 мм; термометр; термостат.

Проведение анализа. В стеклянную пробирку диаметром 10-15 мм и высотой 120-150 мм наливают анализируемый нефтепродукт до высоты 80-90 мм. Пробирку закрывают пробкой, снабженной термометром и имеющей отверстие для прохождения образующихся паров. Шарик термометра должен находиться на расстоянии 20-30 мм от дна пробирки. Пробирку с испытуемым нефтепродуктом вставляют вертикально в термостат, нагретый до 170 °С, и наблюдают за ней в течение нескольких минут, пока температура в пробирке не достигнет 150 °С. При наличии в продукте влаги он начинает пениться, возможен треск. Наличие влаги считается установленным, если явственный треск слышен не менее двух раз.

Если при первом испытании наблюдались только однократный треск и вспенивание, или малозаметный треск и вспенивание, или только вспенивание, то опыт повторяют. Наличие влаги в испытуемом продукте считается установленным, если при повторном испытании обнаруживается хотя бы однократный треск и вспенивание [4].

10.2.2 Определение количественного содержания воды по методу Дина и Старка

Данный метод (ГОСТ 2477-2014) [8] является наиболее распространенным и достаточно точным методом определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах. Метод основан на нагревании пробы нефтепродукта с нерастворимым в воде растворителем и измерении объема сконденсированной воды.

Приборы, лабораторная посуда, реактивы, материалы: колбонагреватель или электроплитка, приемник-ловушка, обратный холодильник, колба круглодонная вместимостью 0,5 л, мерный цилиндр на 1 л, нефть или нефтепродукт, растворитель (толуол, ксилол, бензин-растворитель), кипелки.

Подготовка к анализу. Подбирают растворитель согласно таблице 18.

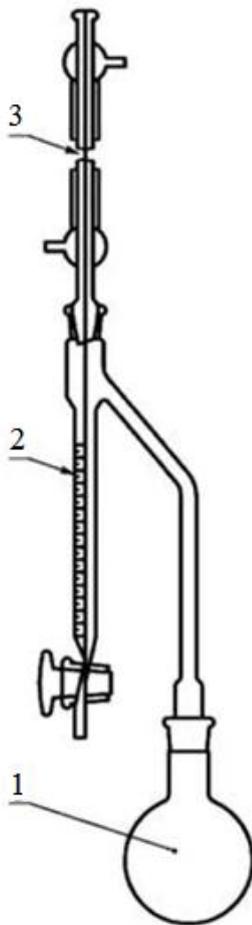
Таблица 18 – Растворители, необходимые для определения содержания воды по методу Дина и Старка

Растворитель	Испытуемый нефтепродукт
Толуол или ксилол	Битумы, битуминозные нефти, асфальтены, гудроны, тяжелые остаточные котельные топлива
Нефтяной дистиллят с пределами кипения от 100 °С до 200 °С или от 100 °С до 140 °С; толуол или ксилол	Нефть, жидкие битумы, мазуты, смазочные масла, нефтяные сульфонаты и другие нефтепродукты
Нефтяной дистиллят с пределами от 100 °С до 140 °С или изооктан, или нефрас	Пластичные смазки

Пробу нефти тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 минут. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40 °С - 50 °С. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта отбирают навеску 100 г в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 1

(рисунок 15). Затем в колбу 1 приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают.

Маловязкие нефтепродукты допускается брать в колбу по объему. В этом случае мерным цилиндром отмеряют 100 мл испытуемого нефтепродукта и выливают в колбу 1. Затем этим же цилиндром отмеряют 100 мл растворителя и также переносят его в колбу 1. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора.



1 – колба; 2 – приемник-ловушка; 3 – обратный холодильник

Рисунок 15 – Прибор Дина и Старка

Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке приемника-ловушки 2, а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник 3. Приемник-ловушка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника закрывают ватой.

Проведение анализа. Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку ведут таким образом, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2-4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться. Верхний слой растворителя при этом должен быть совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки составляет не менее 30 и не более 60 минут. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их осторожно сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20-30 минут в горячую воду и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую долю воды X , % рассчитывают по формулам (22) и (23)

$$X = 100V_0 / m, \quad (22)$$

$$X = 100V_0 / V, \quad (23)$$

где V_0 - объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, мл;

m – масса пробы, г;

V - объем пробы, мл;

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

Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должны превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки.

10.3 Лабораторная работа № 3 Определение содержания хлоридов методом индикаторного титрования

Суть метода состоит в извлечении хлоридов из нефти водой и осуществлении индикаторного титрования водной вытяжки раствором нитрата ртути (ГОСТ 21534-76) [10].

Реактивы, лабораторная посуда, материалы: толуол или ксилол; дифенилкарбазид (1 %-й стартовый раствор, нитрат ртути (0,01 н раствор); деэмульгатор (2 %-й водный раствор); серная кислота (раствор 6 моль/л); гидроксид натрия (5 %-й раствор); азотная кислота (раствор 0,2 моль/л); дистиллированная вода; воронка делительная стеклянная вместимостью 500 мл с мешалкой; пипетки вместимостью 10, 25, 50 и 100 мл; бюретки; колба коническая вместимостью 250 мл; мерные колбы вместимостью 500 и 1000 мл; воронка стеклянная конусообразная; бумага фильтровальная, пропитанная раствором ацетата свинца; бумага фильтровальная, проверенная на отсутствие ионов хлора; бумага лакмусовая.

Проведение анализа. Пробу анализируемой нефти хорошо перемешивают в течение 10 минут встряхиванием в склянке, заполненной не более чем на 2/3 ее объема. Сразу после встряхивания пипеткой берут пробу нефти для анализа в количестве, указанном в таблице 19.

Таблица 19 – Исходные данные для отбора пробы

Содержание хлоридов, мг/л	До 50	50-100	100-200	> 200
Объем нефти, мл	100	20	25	10
Масса пробы, г	100	50	25	10
Погрешность, мл или г, не более	0,1	0,05	0,02	0,01

Пробу для анализа эмульсионной или высокосмолистой вязкой нефти берут по массе и по ее плотности рассчитывают объем.

Отобранную пробу нефти переносят в делительную воронку с мешалкой. Со стенок пипетки остатки нефти смывают толуолом или ксилолом в объеме, указанном в таблице 20.

Таблица 20 – Исходные данные для подбора объема растворителя

Объем нефти, мл	10-25	25-50	50-100
Объем растворителя, мл	20	40	80-100

Содержимое воронки перемешивают 1-2 минуты мешалкой. К пробе анализируемой нефти приливают 100 мл горячей дистиллированной воды и экстрагируют хлориды, перемешивая содержимое воронки в течение 10 минут.

Если при экстрагировании солей образуется эмульсия, то для разрушения ее добавляют 5-7 капель 2 %-го раствора деэмульгатора. После экстракции фильтруют водный слой через фильтр, помещенный в конусообразную стеклянную воронку, в коническую колбу. Фильтр промывают 10-15 мл горячей дистиллированной воды. Всего на промывку используют 50 мл воды.

Для проверки полноты извлечения хлоридов готовят несколько водных вытяжек, при этом каждую экстракцию проводят не менее 5 минут.

Полученные водные вытяжки титруют раствором нитрата ртути в присутствии 10 капель раствора дифенилкарбазида и 2 мл раствора азотной кислоты (0,2 моль/л).

Экстрагирование хлоридов считается законченным, если на титрование водной вытяжки расходуется раствора нитрата ртути столько же, сколько на контрольный опыт, который проводят параллельно.

Чтобы избежать искажения результатов анализа за счет присутствия в водной вытяжке сероводорода, необходимо осуществить испытание на присутствие сероводорода. Для этого в пары водной вытяжки вносят фильтровальную бумагу, смоченную раствором ацетата свинца, которая темнеет при наличии сероводорода.

Если сероводород присутствует, то водную вытяжку кипятят 5-10 минут, пока влажная свинцовая бумажка, помещенная в пары, не будет оставаться бесцветной.

Если простое кипячение не обеспечивает удаления сероводорода, то к водной вытяжке добавляют 1 мл серной кислоты (6 моль/л) и кипятят до тех пор, пока

влажная свинцовая бумажка, помещенная в пары, не перестанет изменять свою окраску - темнеть. Затем вытяжку нейтрализуют 5 %-м раствором гидроксида натрия по лакмусовой бумаге. После этого охлаждают водную вытяжку до комнатной температуры и, в зависимости от содержания в ней хлоридов, проводят подготовку к титрованию.

Если содержание хлоридов до 500 мг/л, то на титрование берут всю вытяжку и переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 мл и дистиллированной водой доводят объем раствора до метки. Перемешивают содержимое колбы, отбирают из нее пипеткой 100 мл раствора в коническую колбу вместимостью 250 мл.

При титровании в колбу с подготовленной водной вытяжкой приливают раствор азотной кислоты (0,2 моль/л) до pH 4 и 10 капель дифенилкарбазида и титруют раствором нитрата ртути (0,005 моль/л) до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 минуты.

Цвет анализируемого раствора сравнивают с цветом дистиллированной воды.

При проведении контрольного опыта в коническую колбу наливают 150 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора азотной кислоты (0,2 моль/л), 10 капель раствора дифенилкарбазида и титруют раствором нитрата ртути (0,005 моль/л) до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 минуты.

Массовую концентрацию хлоридов (X_1 , мг/л) в мг хлорида натрия на 1 л нефти, вычисляют по формуле (24)

$$X_1 = (V_1 - V_2) \times T \times 1000 \times A / V_3, \quad (24)$$

где V_1 - объем раствора нитрата ртути (0,005 моль/л), израсходованный на титрование водной вытяжки, мл;

V_2 - объем раствора нитрата ртути (0,005 моль/л), израсходованный на титрование раствора в контрольном опыте (без пробы нефти), мл;

V_3 - объем нефти, взятой для анализа, мл;

T - титр раствора нитрата ртути (0,005 моль/л) в мг хлорида натрия на 1 мл раствора;

1000 - коэффициент для пересчета содержания хлоридов в 1 л нефти;

A - коэффициент, выражающий отношение объема, до которого была разбавлена водная вытяжка анализируемой нефти, к объему раствора, взятому из мерной колбы для титрования (при титровании всей водной вытяжки $A = 1$).

Массовую долю хлоридов в нефти (X_2 , %) в пересчете на хлорид натрия, вычисляют по формуле (25)

$$X_2 = X_1 \times 100 / BC_p, \quad (25)$$

где X_1 – массовая концентрация хлоридов в нефти в мг хлорида натрия на 1 мл нефти;

B и C - коэффициенты пересчета л в мл (1000) и в мг (1000);

p - плотность анализируемой нефти, г/мл.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышает значений погрешности, указанных в таблице 21.

Таблица 21 – Сходимость результатов в соответствии с массовой концентрацией хлоридов

Массовая концентрация хлоридов, мг/л	Сходимость, мг/л
Менее 50	3
50-100	7
100-200	12
200-500	27
500-1000	50
1000-2000	100
Более 2000	6 % значения меньшего результата

10.4 Лабораторная работа № 4 Определение содержания механических примесей весовым методом

Определение проводят согласно ГОСТ 6370-83 [11].

Реактивы, лабораторная посуда, материалы: бензол, толуол или бензин; этиловый спирт-ректификат; смесь этилового спирта и этилового эфира в соотношении 4 : 1 (по объему); стаканчик с крышкой; стакан высокий с носиком; воронка стеклянная; палочка стеклянная с оплавленным концом; промывалка с резиновой грушей; бумажные фильтры беззольные.

Проведение анализа. Бумажный фильтр предварительно высушивают в чистом сухом стаканчике до постоянной массы при 105 °С-110 °С в течение 45 минут, после чего стаканчик закрывают крышкой. Стаканчик с фильтром охлаждают в эксикаторе в течение 30 минут и взвешивают.

Перед взятием навески пробу нефти хорошо перемешивают встряхиванием в течение 5 минут. Если нефть высоковязкая, то предварительно ее нагревают на водяной бане до 40 °С - 80 °С.

В чистый сухой стакан помещают подготовленную с погрешность до 0,05 г навеску испытуемого нефтепродукта и разбавляют подогретым на водяной бане растворителем (бензином, толуолом или бензолом) в соответствии с таблицей 22. Перед испытанием предварительно определяют минимальный объем пробы и растворителя, необходимого для ее растворения.

Таблица 22 – Исходные данные для подготовки пробы

Характеристика образца	Масса пробы, г	Погрешность взвешивания, г	Отношение объема растворителя к массе пробы
Нефтепродукты с вязкостью при 100 °С: не более 20 мм ² /с	100	0,05	2 : 4
более 20 мм ² /с	50	0,01	4 : 6

Горячий раствор навески фильтруют через подготовленный высушенный до постоянной массы фильтр, который помещают в стеклянную воронку, закрепленную в штативе. Воронку наполняют не более чем на 3/4 высоты фильтра. Раствор переносят на фильтр по стеклянной палочке с оплавленным концом. Стакан ополаскивают горячим растворителем и сливают на фильтр.

После окончания фильтрования фильтр промывают горячим (40 °С) растворителем при помощи промывалки до тех пор, пока на нем не останется следов нефти, а фильтрат не будет совершенно прозрачным и бесцветным. Затем фильтр переносят в стаканчик, в котором сушился чистый фильтр, и сушат с открытой крышкой в течение 1 часа в сушильном шкафу при температуре 105 °С. После этого стаканчик закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе в течение 30 минут и взвешивают с погрешностью до 0,0002 г. Операцию повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

Массовую долю механических примесей (X), в процентах рассчитывают по формуле (26)

$$X = [(m_1 - m_2)] / m_3 \times 100, \quad (26)$$

где m_1 - масса стаканчика с фильтром после фильтрования, г;

m_2 - масса стаканчика с чистым фильтром, г;

m_3 - масса навески нефти, г.

Содержание механических примесей вычисляют как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если механических примесей в исследуемом образце содержится не более 0,005 %, то это оценивается как их отсутствие.

10.5 Лабораторная работа № 5 Определение плотности

10.5.1 Определение плотности пикнометром

Определение плотности проводится согласно ГОСТ 3900-85 [46].

Приборы, реактивы, материалы: пикнометр, термостат, хромовая смесь, вода дистиллированная, этиловый спирт, пипетка, бумага фильтровальная, нефть или нефтепродукт.

Типы наиболее распространенных пикнометров, используемых в лабораториях анализа нефти, приведены на рисунке 16.

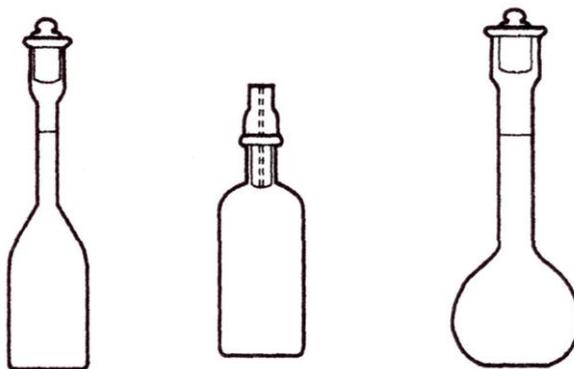


Рисунок 16 – Типы пикнометров

Проведение анализа. Пикнометрические определения плотности нефти и нефтепродуктов проводятся при температуре 20 °С, достигаемой с помощью термостатированной водяной бани. Вначале устанавливается «водное число» пикнометра – масса воды в объеме пикнометра при 20 °С.

Перед определением водного числа пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушат. Чистый и сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г. С помощью пипетки наполняют пикнометр дистиллированной свежеекипяченной и охлажденной до комнатной температуры водой. Затем пикнометр с водой термостатируют при $(20 \pm 0,1)$ °С в течение 30 минут, удерживая пикнометр в термостате на пробковом поплавке. Когда уровень воды в шейке пикнометра перестанет изменяться, отбирают избыток воды пипеткой или фильтровальной бумагой, вытирают шейку

пикнометра внутри и закрывают пробкой. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска. Пикнометр с установленным уровнем воды тщательно вытирают снаружи и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число m пикнометра вычисляют по формуле (27)

$$m = m_2 - m_1, \quad (27)$$

где m_2 - масса пикнометра с водой, г;

m_1 - масса пустого пикнометра, г.

Водное число пикнометра необходимо проверять после 20 определений плотности нефти (нефтепродукта).

Для измерения плотности нефти (нефтепродукта) с вязкостью при 50 °С не более 75 мм²/с повторяют те же операции, что и при определении водного числа, только в данном случае пикнометр заполняют не водой, а нефтью (нефтепродуктом). Сухой и чистый пикнометр наполняют с помощью пипетки анализируемой нефтью (нефтепродуктом) при 18 °С - 20 °С (температуру фиксируют), стараясь не касаться стенки пикнометра. Затем пикнометр с нефтью (нефтепродуктом) закрывают пробкой и термостатируют при (20±0,1) °С до тех пор, пока уровень нефти (нефтепродукта) не перестанет изменяться. Избыток нефти (нефтепродукта) отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой. Уровень нефти (нефтепродукта) в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска. Пикнометр с установленным уровнем вынимают из термостата, тщательно вытирают и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Плотность нефти (нефтепродукта) с вязкостью при 50 °С более 75 мм²/с и нефтепродуктов твердых при комнатной температуре определяют следующим образом. Сухой и чистый пикнометр наполняют примерно наполовину нефтью (нефтепродуктом) так, чтобы не затронуть его стенки. При наполнении, пикнометра очень вязким нефтепродуктом последний предварительно нагревают до 50 °С - 60 °С. После заполнения пикнометра его нагревают в термостате до 80 °С - 100 °С (в зависимости от вязкости нефтепродукта) в течение 20-30 минут для удаления пузырьков воздуха и затем охлаждают до 20 °С.

При определении плотности твердого нефтепродукта пикнометр заполняют примерно до половины мелкими кусочками нефтепродукта и затем термостатируют при температуре на 10 °С выше его температуры плавления, но не ниже 100 °С для удаления воздуха и полного расплавления. Затем пикнометр охлаждают до 20 °С, протирают и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

«Видимую» плотность ρ^t анализируемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле (28):

$$\rho^t = (m_3 - m_1) / m, \quad (28)$$

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

m_1 - масса пустого пикнометра, г;

m - водное число пикнометра, г.

«Видимую» плотность ρ^t нефти (нефтепродукта) пересчитывают в плотность при температуре 20 °С ρ^{20} по формуле (29)

$$\rho^{20} = \rho^t + \alpha \times (t - 20), \quad (29)$$

где ρ^{20} - плотность нефти (нефтепродукта) при температуре 20 °С;

ρ^t - плотность нефти (нефтепродукта) при температуре испытания;

α - средняя температурная поправка плотности (таблица 23);

t - температура, при которой проводился анализ °С.

Таблица 23 – Таблица средних температурных поправок нефтепродуктов

Плотность	Температурная поправка на 1 °С	Плотность	Температурная поправка на 1 °С
1	2	3	4
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

Продолжение таблицы 23

1	2	3	4
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		

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

10.5.2 Определение плотности ареометром

Данный способ определения плотности основан на законе Архимеда, согласно которому тело, погруженное в жидкость, теряет в весе столько, сколько весит вытесненный им объем жидкости.

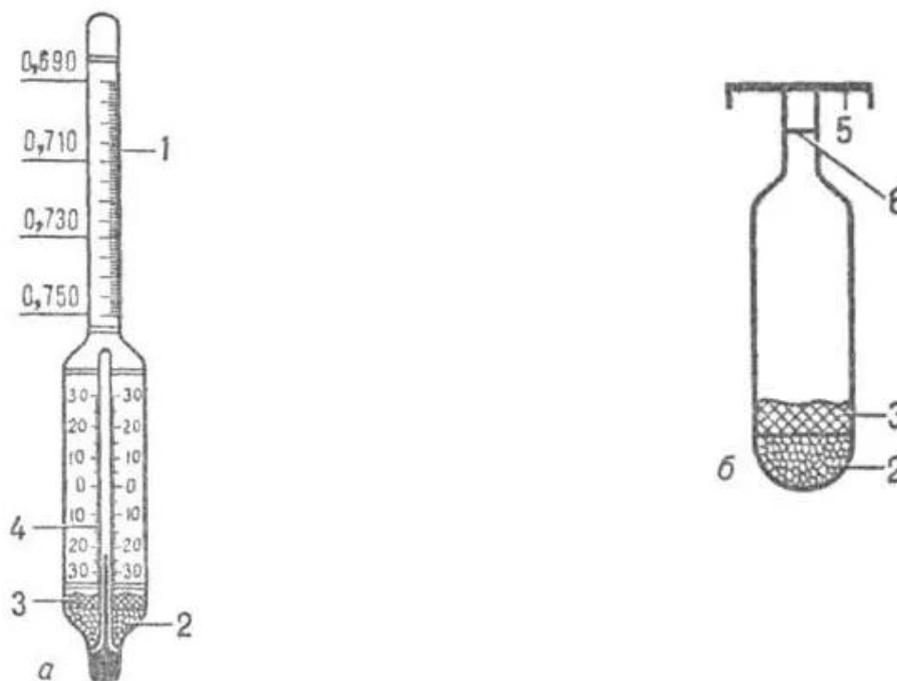
Сущность метода (ГОСТ 3900-85 [46], ГОСТ Р 51069-97 [47]) заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, фиксировании показаний по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20 °С.

Различают следующие типы ареометров: с постоянным весом (наиболее распространенный в нефтяных лабораториях) и постоянным объемом (рисунок 17).

Ареометром определяют плотность нефтей, светлых и темных нефтепродуктов и масел, имеющих вязкость при 50 °С не более 200 мм²/с, а также более вязких нефтепродуктов, не выделяющих осадка при разбавлении. Определение плотности летучих нефтепродуктов (например, петролейного эфира, газового конденсата) ареометром не рекомендуется.

Ареометры подбирают таким образом, чтобы при погружении в анализируемые нефти (нефтепродукты) они не тонули и не всплывали бы выше той части, где нанесена градуировочная шкала плотности.

Перед определением плотности анализируемую пробу нефти (нефтепродукта) выдерживают при температуре окружающей среды с тем, чтобы проба приняла эту температуру.



1 – шкала плотности; 2 – балласт (дробь); 3 – связующая масса; 4 – встроенный термометр; 5 – тарелка для гирь; 6 – метка

Рисунок 17 - Ареометры: а – постоянной массы (денсиметр); б – постоянного объема

Приборы, реактивы: ареометр, цилиндр стеклянный или металлический, нефть или нефтепродукт (бензин, дизельное топливо, керосин).

Проведение анализа. В чистый сухой стеклянный (или металлический) цилиндр диаметром не менее 5 см, установленный на прочной подставке, осторожно по стенке или по стеклянной палочке наливают нефть (нефтепродукт). Цилиндр заполняют анализируемым образцом примерно на 2/3 объема. Пузырьки воздуха, которые образуются на поверхности, снимают фильтровальной бумагой. Затем чистый и сухой ареометр медленно и осторожно опускают в нефть (нефтепродукт), держа его за верхний конец (рисунок 18). После того как ареометр уравновесится и прекратятся его колебания, проводят отсчет значения плотности по верхнему краю мениска. При этом глаз исследователя должен находиться на уровне мениска.

Одновременно определяют температуру нефти (нефтепродукта) по термометру ареометра или дополнительному термометру (ареометры бывают с термометром и без термометра).

В зависимости от типа ареометра расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,001-0,002.

Отсчет по шкале ареометра соответствует плотности нефти (нефтепродукта) при температуре анализа (г/см^3).

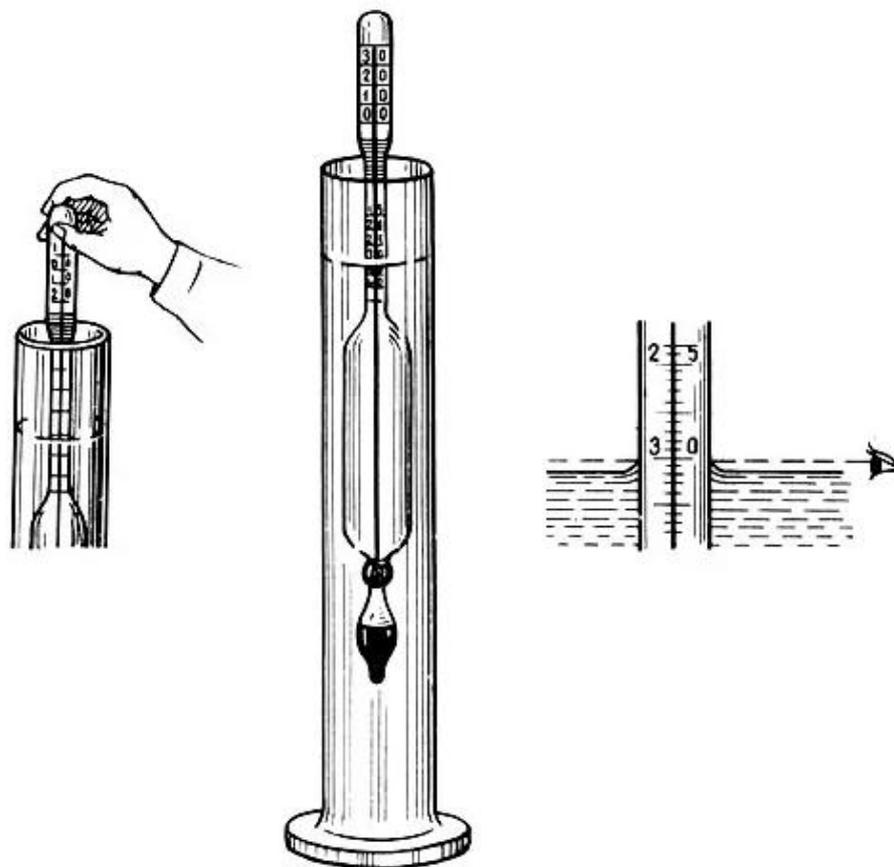


Рисунок 18 – Измерение плотности нефти (нефтепродукта) ареометром

Рассмотрим несколько *способов* приведения плотности (ρ^t) при температуре испытания (t) к плотности (ρ^{20}) при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ для нефтепродукта с экспериментально найденной плотностью $0,8235\text{ г/см}^3$ при температуре $24,2\text{ }^\circ\text{C}$.

Способ 1: плотность ρ^t нефти (нефтепродукта) пересчитывают в плотность при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ ρ^{20} по формуле (29), используя температурные поправки приведенные в таблице 23

$$\rho^{20} = \rho^t + \alpha \times (t - 20) = 0,8235 + 0,000738 \times (24,2 - 20) = 0,8266\text{ г/см}^3$$

Способ 2: расчет также ведут по формуле (29), предварительно вычислив температурную поправку α по формуле (30)

$$\alpha = 0,001828 - 0,001320 \times \rho^t \quad (30)$$

Пример: $\alpha = 0,001828 - 0,001320 \times 0,8235 = 0,000740$;

$$\rho^{20} = \rho^t + \alpha \times (t - 20) = 0,8235 + 0,000740 \times (24,2 - 20) = 0,8266 \text{ г/см}^3$$

Способ 3: данный способ основан на применении таблицы перевода плотности при температуре испытания в плотность при температуре 20 °С, размещенной в ГОСТ 3900-85 [46]. Фрагмент упомянутой таблицы приведен в таблице 24.

Таблица 24 – Фрагмент таблицы перевода плотности при температуре испытания в плотность при 20 °С

Темп. испыт., °С	Плотность по шкале ареометра, г/см ³						
	0,810	0,820	0,830	0,840	0,850	0,860	0,870
	Плотность при 20 °С, г/см ³						
10	0,8030	0,8131	0,8232	0,8333	0,8434	0,8534	0,8635
11	0,8037	0,8137	0,8239	0,8340	0,8440	0,8541	0,8641
12	0,8044	0,8145	0,8246	0,8346	0,8446	0,8547	0,8648
13	0,8051	0,8152	0,8253	0,8353	0,8454	0,8554	0,8654
14	0,8058	0,8159	0,8259	0,8360	0,8460	0,8561	0,8661
15	0,8065	0,8166	0,8266	0,8367	0,8467	0,8567	0,8667
16	0,8072	0,8173	0,8273	0,8373	0,8474	0,8574	0,8674
17	0,8079	0,8179	0,8280	0,8380	0,8480	0,8580	0,8681
18	0,8086	0,8186	0,8287	0,8387	0,8487	0,8587	0,8687
19	0,8093	0,8193	0,8293	0,8393	0,8493	0,8593	0,8694
20	0,8100	0,8200	0,8300	0,8400	0,8500	0,8600	0,8700
21	0,8107	0,8207	0,8307	0,8407	0,8507	0,8607	0,8706
22	0,8114	0,8214	0,8313	0,8413	0,8513	0,8613	0,8713
23	0,8121	0,8220	0,8320	0,8420	0,8520	0,8620	0,8719
24	0,8128	0,8227	0,8327	0,8427	0,8526	0,8626	0,8726
25	0,8134	0,8234	0,8334	0,8433	0,8533	0,8633	0,8732

Для пересчета плотности продукта (0,8235 г/см³), измеренной при 24,2 °С на плотность при 20 °С, необходимо осуществить следующие операции:

1) округлить температуру анализа до 24,0 °С;

2) округлить измеренную плотность до второй значащей цифры, в нашем случае до $0,820 \text{ г/см}^3$;

3) по таблице в горизонтальной строке «Плотность по шкале ареометра» найти округленную величину плотности ($0,820 \text{ г/см}^3$);

4) в столбце «Температура испытания» найти значение температуры ($24,0 \text{ }^\circ\text{C}$);

5) на пересечении вертикальной и горизонтальной граф в таблице найти значение плотности продукта при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ – $0,8227 \text{ г/см}^3$. Поскольку при округлении измеренной плотности значение плотности фактически уменьшилось на $0,8235 - 0,820 = 0,0035$, необходимо прибавить это значение к найденному по таблице значению плотности при $20 \text{ }^\circ\text{C}$: $0,8227 + 0,0035 = 0,8262 \text{ г/см}^3$.

Получили плотность нефтепродукта при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, равную $0,8262 \text{ г/см}^3$.

Способ 4: графический способ с использованием номограммы (рисунок 19).

По крайней левой температурной шкале откладывают точку измеренной температуры, а на средней шкале точку измеренной плотности. Соединяют точки прямой линией (с помощью линейки) до пересечения с крайней правой шкалой – точка пересечения является значением плотности при $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для определения плотности высоковязких нефтей и нефтепродуктов (вязкость при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ более $200 \text{ мм}^2/\text{с}$) их необходимо предварительно разбавить точно равным объемом керосина известной плотности. Если плотность керосина неизвестна, ее можно определить тем же ареометром. Плотность анализируемой вязкой нефти (нефтепродукта) в данном случае вычисляют по формуле (31):

$$\rho_{НП} = 2\rho_c - \rho_k, \quad (31)$$

где $\rho_{НП}$ - плотность нефтепродукта;

ρ_c - плотность смеси;

ρ_k - плотность керосина.

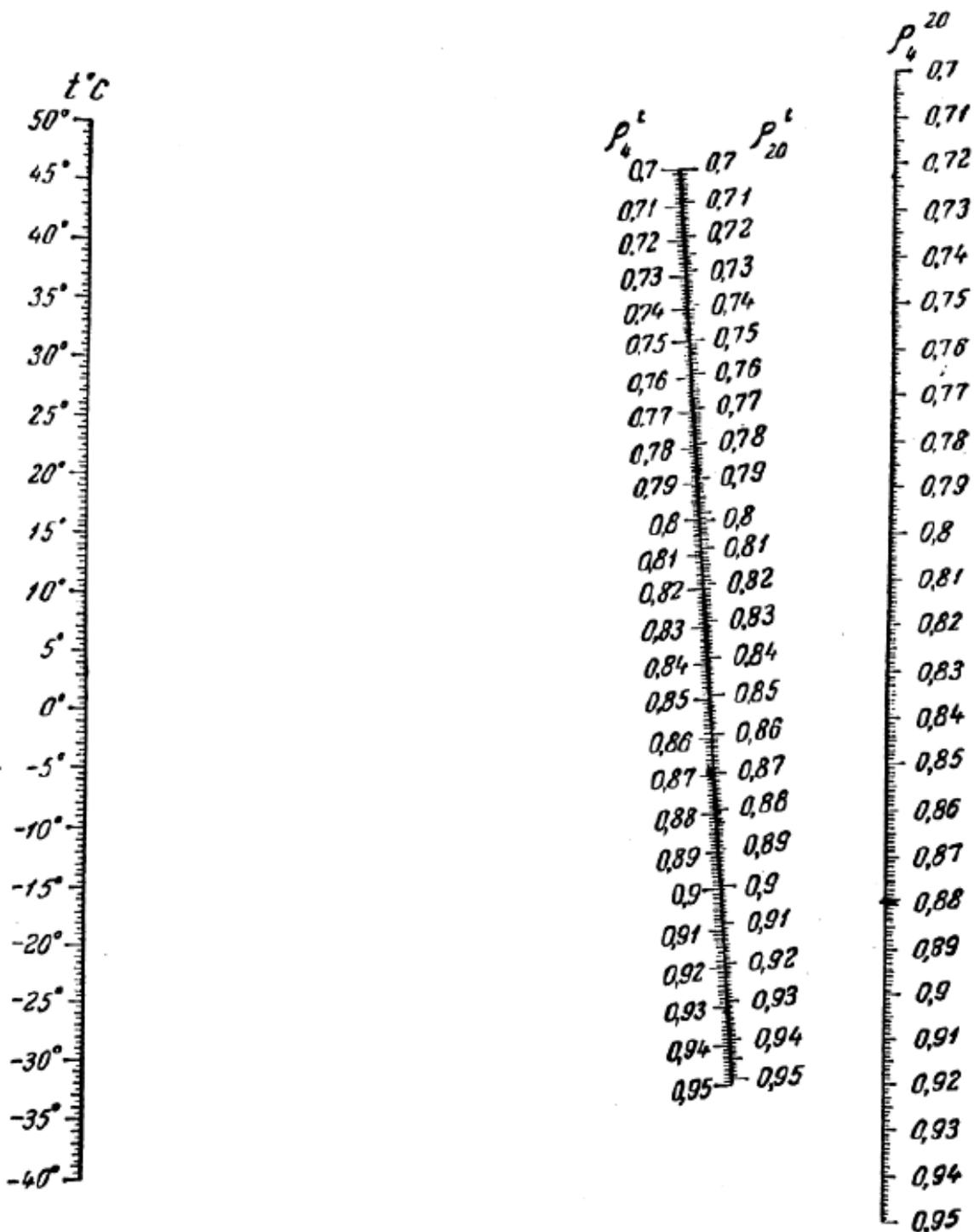


Рисунок 19 - Номограмма для перевода плотности при температуре измерения в плотность при 20°C

В зависимости от типа ареометра расхождение между параллельными определениями плотности вязких нефтей и нефтепродуктов не должно превышать 0,004-0,008 [4, 13, 48-50].

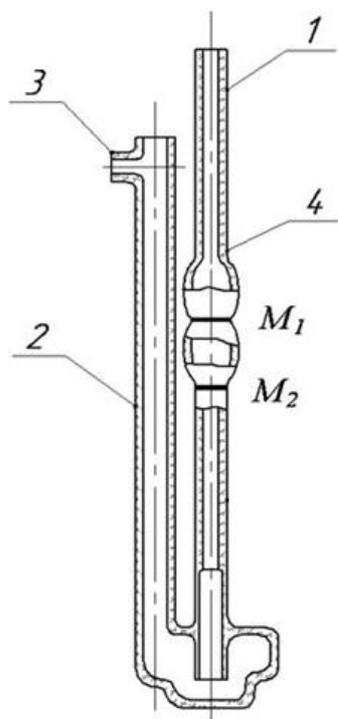
10.6 Лабораторная работа № 6 Определение кинематической вязкости

Настоящий метод применяется для определения кинематической вязкости жидких нефтепродуктов, которые при температуре анализа представляют собой ньютоновские жидкости. Сущность метода (ГОСТ 33-2000, ГОСТ 33-2016) [23, 24] заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести.

Приборы: вискозиметр стеклянный типа ВПЖТ, ВНЖТ или ВПЖ, ВНЖ, термостат, резиновая трубка или резиновая груша, секундомер.

Анализ проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах. Диаметр капилляра вискозиметра зависит от прозрачности нефтепродукта и его вязкости. Для прозрачных жидкостей предназначены вискозиметры типа ВПЖ, для непрозрачных ВНЖ.

В лабораторной практике наиболее распространены вискозиметры Пинкевича (рисунок 20).



1, 2 - колено; 3 - отводная трубка; 4 - расширение капиллярной трубки

Рисунок 20 - Вискозиметр Пинкевича

Проведение анализа. Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого на отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтью (нефтепродуктом) и засасывают нефть (нефтепродукт) с помощью резиновой груши до метки M_2 , следя за тем, чтобы в нефти (нефтепродукте) не образовалось пузырьков воздуха. Извлекают вискозиметр из сосуда и быстро возвращают его в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и надевают на его конец резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 4 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдерживания в термостате (не менее 15 минут) засасывают нефть (нефтепродукт) в колено 1, примерно до 1/3 высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время перемещения мениска нефти (нефтепродукта) от метки M_1 до M_2 (с погрешностью не более 0,2 с). Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2 %, кинематическую вязкость ν , мм²/с, вычисляют как среднее арифметическое по формуле (32)

$$\nu = c \times \tau, \quad (32)$$

где c - постоянная вискозиметра, мм²/с²;

τ - среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре от метки M_1 до M_2 , с.

Постоянная вискозиметра не зависит от температуры, а зависит от его геометрических параметров, а именно радиуса и длины капилляра.

Динамическую вязкость η , МПа·с, исследуемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле (33)

$$\eta = \nu \times \rho, \quad (33)$$

где ν - кинематическая вязкость, мм²/с;

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

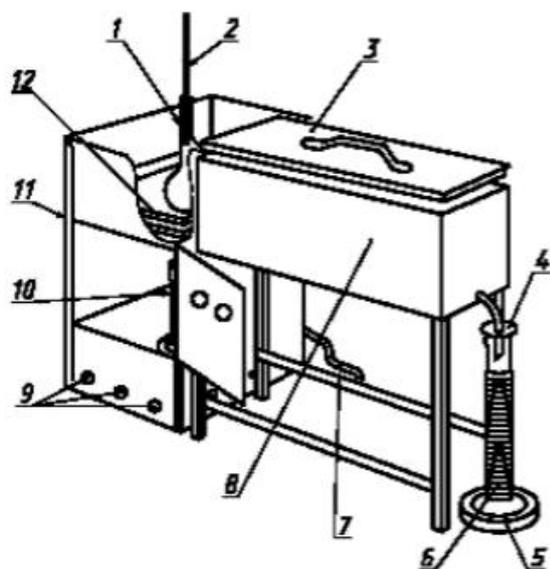
10.7 Лабораторная работа № 7 Определение фракционного состава

Сущность метода (ГОСТ 2177-99) [51] заключается в перегонке 100 см³ испытуемого обезвоженного нефтепродукта и проведении постоянных наблюдений за показаниями термометра и объемами конденсата.

Аппаратура, материалы и реактивы: аппарат для разгонки нефтепродуктов АРНС-Э или АРН-ЛАБ-03 (рисунки 21, 22 и 23), колба для перегонки, холодильник и охлаждающая баня, металлический экран или кожух для колбы, источник нагрева (газовая горелка или электронагреватель), подставка для колбы, мерный цилиндр с носиком и оплавленными краями вместимостью 100 см³ и ценой деления 1 см³, мерный цилиндр на 10 см³, баня охлаждающая для цилиндра (при необходимости), термометры стеклянные ртутные, бумага фильтровальная, барометр, испытуемый нефтепродукт (бензин или дизельное топливо).

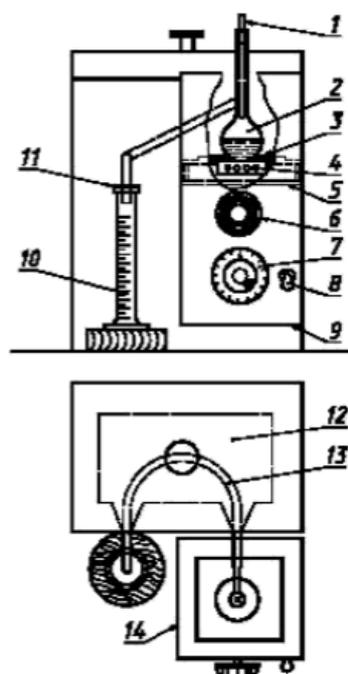


Рисунок 21 – Аппарат для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-03



- 1 – колба для перегонки,
- 2 – термометр,
- 3 – крышка бани,
- 4 – фильтровальная бумага,
- 5 – подставка,
- 6 – мерный цилиндр,
- 7 – газопровод,
- 8 – охлаждающая баня,
- 9 – вентиляционные отверстия,
- 10 – горелка,
- 11 – кожух,
- 12 – асбестовая прокладка

Рисунок 22 – Аппарат для разгонки нефти (с применением газовой горелки)



- 1 – термометр,
- 2 – колба для перегонки,
- 3 – асбестовая прокладка,
- 4 – электрический нагревательный элемент,
- 5 – подставка,
- 6 – ручка для регулирования положения колбы,
- 7 – диск для регулирования нагрева,
- 8 – выключатель,
- 9 – открытое дно кожуха,
- 10 – мерный цилиндр,
- 11 – фильтровальная бумага,
- 12 – охлаждающая баня,
- 13 – трубка холодильника,
- 14 – кожух

Рисунок 23 – Аппарат для разгонки нефти (с применением электрического нагревателя)

Подготовка аппаратуры и проведение анализа. Заполняют охлаждающую баню холодильника водой, так, чтобы вся трубка холодильника находилась в охлаждающей жидкости (не более 20 °С). Остатки жидкости удаляют из трубки холодильника, протирая ее мягкой тканью без ворса, прикрепленной к жгуту или медной проволоке. Отбирают 100 см³ испытуемой пробы мерным цилиндром и переносят в колбу для перегонки, соблюдая все меры предосторожности так, чтобы ни одна капля жидкости не попала в пароотводную трубку. Вставляют термометр через отверстие плотно пригнанной пробки в горловину колбы так, чтобы ртутный шарик термометра располагался по центру горловины колбы и нижний конец капилляра находился на одном уровне с самой высокой точкой нижней внутренней стенки пароотводной трубки (рисунок 24).

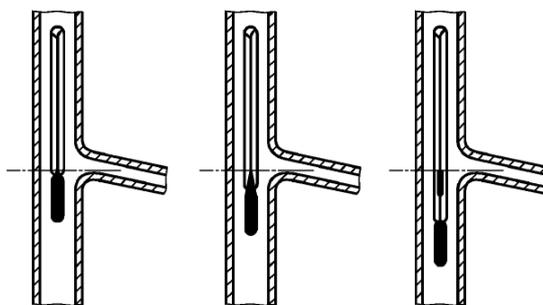


Рисунок 24 – Положение термометра в перегонной колбе

Колбу с пробой устанавливают на подставку и с помощью пробки, через которую проходит пароотводная трубка, плотно соединяют ее с трубкой холодильника. Закрепляют колбу в вертикальном положении так, чтобы пароотводная трубка входила в трубку холодильника на расстояние от 25 мм до 50 мм. Мерный цилиндр, которым отмеряли пробу для испытания, помещают под нижний конец трубки холодильника с таким расчетом, чтобы конец трубки холодильника находился в центре цилиндра и входил в него на расстояние не более 25 мм, но не ниже отметки 100 см³. Плотнo закрывают цилиндр куском фильтровальной бумаги или другого аналогичного материала, подобранного так, чтобы он плотно прилегал к трубке холодильника. Нагревают колбу для перегонки с ее содержимым. Регулируют нагрев таким образом, чтобы период времени между началом нагрева и температурой начала кипения составлял от 5 до 10 минут.

После того, как была отмечена температура начала кипения, цилиндр ставят так, чтобы кончик холодильника соприкасался с его внутренней стенкой, а конденсат стекал по стенке. Время от момента кипения до получения 5 % отгона должно составлять от 60 до 75 с. Продолжают регулировать нагрев с таким расчетом, чтобы скорость перегонки от 5 % отгона до получения 95 см³ отгона в мерный цилиндр была постоянной (4-5 см³/мин). От начала кипения до конца испытания записывают показания термометра при указанном проценте отгона и процент отгона при заданном показании термометра. Объемы продукта в мерном цилиндре измеряют с погрешностью не более 0,5 см³, а все показания термометра – с погрешностью не более 0,5 °С до 300 °С и не более 1 °С до 370 °С. Регулируют нагрев так, чтобы время от образования 95 см³ отгона до температуры конца кипения составляло от 2 до 5 минут. Отмечают температуру конца кипения (температуру вскипания) и прекращают нагрев. Если по достижении температуры конца кипения (температуры выкипания) не вся жидкость испарилась со дна колбы, объем этой жидкости принимают за остаток. По мере поступления конденсата через конденсаторную трубку в цилиндр отмечают его объем с интервалом в 2 минуты до тех пор, пока два последовательных измерения не дадут одинаковых результатов. Внимательно измеряют этот объем, записывают его значение с точностью до 0,5 см³ как процент отгона (выхода). После охлаждения колбы ее содержимое выливают в конденсат, собранный в цилиндре и дают ему стечь до тех пор, пока не будет наблюдаться значительное увеличение объема жидкости в мерном цилиндре, записывают этот объем с точностью до 0,5 см³ как восстановленный общий процент продукта. Допускается измерять объем охлажденного остатка, содержащегося в колбе, сливая его в цилиндр вместимостью 10 см³, за общий восстановленный процент принимают сумму значений установленного объема и объема конденсата.

По каждому проведенному испытанию образца нефтепродукта вычисляют и записывают все данные, требуемые в нормативной документации.

Результаты полученные в ходе эксперимента представляют в форме таблицы 26 и кривой разгонки (рисунки 4 и 25).

Таблица 26 – Определение фракционного состава нефти (нефтепродукта)

Объем дистиллята, мл	Выход продукта, %	Температура, °С
-	-	Начало кипения
5	5	
10	10	
20	20	
30	30	
...
...	...	Конец кипения
Получено отгона, в мл и %		
Остаток в колбе, в мл и %		
Потери при перегонке, в мл и % (формула 34)		

$$V_{\Pi} = V_H - (V_{омг} + V_{ост}) \quad (34)$$

где V_{Π} - потери при перегонке, мл;

V_H – объем нефтепродукта, взятый для анализа, 100 мл;

$V_{омг}$ – объем дистиллята в цилиндре, соответствующий температуре конца кипения, мл;

$V_{ост}$ – объем остатка в колбе при комнатной температуре, мл.

Рассмотрим пример определения температуры при заданном объеме выпаривания. Допустим, что при перегонке 100 мл (нефти) нефтепродукта получены следующие результаты (таблица 27).

Таблица 27 – Экспериментальные данные, полученные при перегонке нефтепродукта

Объем дистиллята, мл	Выход продукта, %	Температура, °С
1	2	3
-	-	Начало кипения - 36,5
5	5	45,5
10	10	54
20	20	65,5

Продолжение таблицы 27

1	2	3
30	30	77
40	40	89,5
50	50	101,5
60	60	115
70	70	131
80	80	149
90	90	171
95	95	186,5
-	-	Конец кипения - 209
Получено отгона, в мл и % - 97,5		
Остаток в колбе, в мл и % - 1		
Потери при перегонке, в мл и % - 1,5		

В случае применения *графического метода* на основе данных, занесенных в таблицу 27, изображают (на миллиметровой бумаге) кривую разгонки нефтепродукта (рисунок 24).

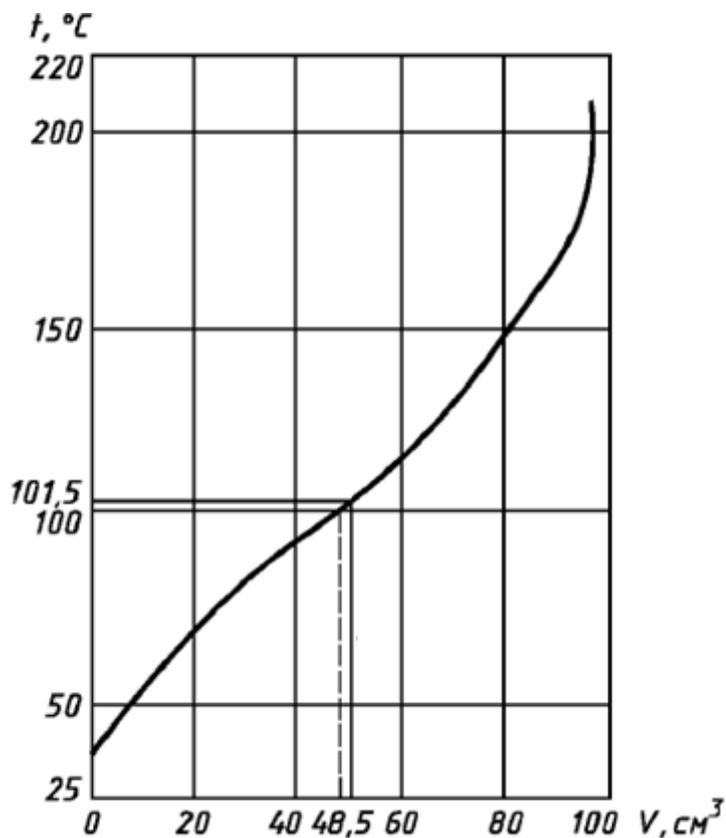


Рисунок 25 – Кривая разгонки нефтепродукта

Для определения температур при заданных объемах выпаривания записывают заданные объемы выпаривания и соответствующие объемы отгона (равные заданному объему выпаривания минус потери при перегонке) и по графику (рисунок 25), находят температуры, соответствующие высчитанным объемам отгона (таблица 28).

Таблица 28 - Температуры, соответствующие высчитанным объемам отгона

Заданный объем выпаривания, %	Расчетный объем отгона, %	Найденная по графику температура, °С
5	3,5	43
50	48,5	100
90	88,5	167

При применении *расчетного метода* подставляют данные таблицы 27 в формулу (35)

$$t = t_{n-1} + [(t_n - t_{n-1}) \times (V - V_{n-1}) / (V_n - V_{n-1})], \quad (35)$$

где t – рассчитанная температура, при заданном объеме выпаривания, °С;

t_n - температура, соответствующая объему отгона V_n , °С;

t_{n-1} - температура, соответствующая объему отгона V_{n-1} , °С;

V - объем отгона, соответствующий заданному объему выпаривания, минус потери, %;

V_n - объем отгона, равный заданному объему выпаривания, %;

V_{n-1} - предыдущий по отношению к V_n объем отгона, если после начала кипения первым отмечается 5 %-ный отгон, то $V_{n-1} = 0$.

Таким образом, температура при 5 %-ном испарении (3,5 % отгона) в °С равна

$$36,5 + [(45,5 - 36,5) \times (3,5 - 0) / (5 - 0)] = 43;$$

при 50 %-ном испарении (48,5 % отгона) равна

$$89,5 + [(101,5 - 89,5) \times (48,5 - 40) / (50 - 40)] = 99,5;$$

при 90 %-ном испарении (88,5 % отгона) равна

$$149 + [(171 - 149) \times (88,5 - 80) / (90 - 80)] = 167,5.$$

Задание 1 Определить фракционный состав бензина, построить кривую разгонки и оценить соответствие марки требованиям ГОСТ Р 51105-97 «Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические условия» [52], ГОСТ Р 51866-2002 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» [53] и ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» [54].

Задание 2 Определить фракционный состав дизельного топлива, построить кривую разгонки и оценить соответствие марки требованиям ГОСТ 305-2013 [55] и ГОСТ 32511-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [56].

10.8 Лабораторная работа № 8 Определение наличия водорастворимых кислот и щелочей

Сущность метода заключается в извлечении водорастворимых кислот и щелочей из нефтепродуктов водой или водным раствором этилового спирта и определении реакции среды с помощью индикатора или рН-метра (ГОСТ 6307-75) [57].

Реактивы, лабораторная посуда, материалы, оборудование: раствор этанола в воде (1:1); фенолфталеин (1 %-й спиртовой раствор); метилоранж (0,2 %-ный водный раствор); дистиллированная вода; нефтепродукты; воронка делительная стеклянная вместимостью 250 мл; пипетки вместимостью 10, 25, 50 и 100 мл; колба коническая вместимостью 100 мл; воронка стеклянная конусообразная; капельницы; пробирки; штатив для пробирок; рН-метр.

1) Экстракция водорастворимых кислот и щелочей

Пробу испытуемого маловязкого нефтепродукта перемешивают встряхиванием в течение 5 минут в емкости, наполненной не более, чем $\frac{3}{4}$ ее вместимости. Наливают в делительную воронку 50 мл нефтепродукта и 50 мл дистиллированной воды. Взбалтывают содержимое воронки в течение 5 минут, не допуская образования эмульсии. После отстаивания нижний водный слой сливают через воронку с бумажным фильтром в коническую колбу.

Если при смешении нефтепродукта с водой образуется эмульсия, то водорастворимые кислоты и щелочи экстрагируют, обрабатывая нефтепродукт спиртовым раствором (1:1), нагретым до 50 °С - 60 °С (вместо дистиллированной воды). Легкие нефтепродукты (бензин, лигроин и т.д.), а также продукты, в которых могут образоваться водорастворимые кислоты и щелочи в результате гидролиза, не нагревают.

Вязкие нефтепродукты нагревают на водяной бане до температуры 50 °С - 60 °С. К 50 мл подогретого нефтепродукта добавляют 50 мл бензина и перемешивают. Смесь переносят в делительную воронку и добавляют 50 мл спирта, нагретого до 50 °С - 60 °С. Взбалтывают содержимое воронки в течение 5 минут, не

допуская образования эмульсии. После отстаивания нижний водный слой сливают через воронку с бумажным фильтром в коническую колбу.

2) Определение наличия водорастворимых кислот и щелочей в топливах и маслах

Наливают в 1-ю и 2-ю пробирки по 10 мл вытяжки, а в 3-ю такое же количество дистиллированной воды. Добавляют в 1-ю и 3-ю пробирки по 2 капли раствора метилоранжа. Сопоставляют цвета вытяжки и дистиллированной воды. Окрашивание вытяжки в розовый цвет указывает на наличие в испытуемом нефтепродукте водорастворимых кислот. Прибавляют во 2-ю пробирку три капли фенолфталеина. Окрашивание вытяжки в малиновый цвет указывает на наличие в испытуемом нефтепродукте водорастворимых щелочей.

Для определения наличия водорастворимых кислот и щелочей по величине рН в стаканчик помещают 35-50 мл вытяжки, погружают электроды на глубину 10-12 мм и измеряют величину рН в соответствии с требованиями по эксплуатации рН-метра. Отсутствие и наличие водорастворимых кислот и щелочей в водной или водно-спиртовой вытяжке нефтепродуктов устанавливают по таблице 29.

Таблица 29 – Характеристика водной вытяжки нефтепродукта

Характеристика водной вытяжки нефтепродукта	рН
Кислая среда	до 4
Слабокислая среда	4-6
Отсутствие водорастворимых кислот и щелочей	6-8
Слабощелочная среда	8-10
Щелочная среда	более 10

10.9 Лабораторная работа № 9 Определение кислотности и кислотного числа

В лабораторной практике нефтяные кислоты из нефти (нефтепродуктов) выделяют различными модификациями спирто-щелочной обработки. Метод «горячего» омыления заключается в следующем. Разбавленную бензолом нефть смешивают с 1 н спиртовым раствором гидроксида калия и кипятят в течение 40 минут. Полученную смесь разбавляют водой, после отстаивания отделяют водный слой, который упаривают и подкисляют 10 %-м раствором серной кислоты при 0 °С до рН 5-6. Затем нефтяные кислоты экстрагируют диэтиловым эфиром (хлороформом). При «холодном» методе нефть перемешивают при 20 °С в течение 30 минут с 1 н раствором гидроксида калия в 70 %-м этаноле. Спирто-щелочной экстракт отделяют от нефти и упаривают в вакууме при 40 °С. Экстракцию нефтяных кислот после подкисления проводят диэтиловым эфиром.

Стандартизированный метод (ГОСТ 5985-79) [58] заключается в титровании кислых соединений испытуемого продукта спиртовым раствором гидроксида калия в присутствии цветного индикатора и определении для светлых нефтепродуктов кислотности, выраженной в мг КОН/100 мл, для масел и смазок - кислотного числа, выраженного в мг КОН/г.

Приборы, лабораторная посуда, реактивы: колба коническая вместимостью 250 мл; холодильник (обратный); электроплитка; бюретка; индикатор (щелочной голубой 6Б или нитрозиновый желтый); гидроксид калия (0,05 моль/л, спиртовой раствор).

Индикатор - раствор щелочного голубого 6Б - готовят следующим образом: 0,8 г щелочного голубого 6Б растворяют в 1 л 96 %-го этилового спирта, затем добавляют 1,5 л бензола до полного растворения индикатора; после добавления бензола смесь выдерживают в течение 12 ч, затем прозрачный раствор отфильтровывают. Для приготовления 0,5 %-ного водного раствора нитрозинового желтого 0,5 г индикатора растворяют в 100 мл дистиллированной воды.

Проведение анализа. Для испытания светлых нефтепродуктов отбирают от 50 до 100 мл пробы. Массу пробы для испытания масел определяют согласно таблице 30. При испытании пластичных смазок в коническую колбу вместимостью 250 мл помещают 5-8 г испытуемого продукта, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г.

Таблица 30 – Исходные данные для отбора пробы

Кислотное число, мг КОН/г	Масса пробы, г
до 0,2	20±2
0,2-0,5	10±2
0,5-1,0	5,0±0,5
более 1	2,0±0,5

В коническую колбу с нефтепродуктом добавляют при взбалтывании не менее 40 мл индикатора - щелочного голубого 6Б - до полного растворения пробы. В случае плохого растворения пробы содержимое колбы кипятят с обратным холодильником в течение 5 минут при постоянном перемешивании. Затем содержимое колбы титруют при легком взбалтывании спиртовым раствором гидроксида калия до изменения голубой окраски на красную. Параллельно проводят контрольный опыт без испытуемой пробы, применяя то же количество раствора щелочного голубого 6Б.

Кислотное число испытуемой пробы нефтепродукта КЧ, мг КОН/г, вычисляют по формуле (36)

$$КЧ = (V_2 - V_1) \times T / m, \quad (36)$$

где V_2 - объем 0,05 моль/л спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование, мл;

V_1 - объем 0,05 моль/л спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на контрольный опыт, мл;

T - титр 0,05 моль/л спиртового раствора гидроксида калия, мг/мл;

m - масса навески нефти, г.

Кислотность испытуемого нефтепродукта (К) в мг КОН на 100 мл вычисляют по формуле (37)

$$K = V \times T \times 100 / V_0, \quad (37)$$

где V - объем 0,05 моль/л спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование, мл;

T - титр 0,05 моль/л спиртового раствора гидроксида калия, мг/мл;

V₀ – объем испытуемой пробы, мл;

100 – фактор пересчета на 100 мл продукта.

Кислотность и кислотное число нефтепродукта можно определить также при использовании в качестве индикатора нитрозинового желтого. В коническую колбу вместимостью 250 мл наливают 50 мл 85 %-го этилового спирта и кипятят с обратным холодильником (водяным или воздушным) в течение 5 минут. В прокипяченный спирт добавляют 8-10 капель (0,25 мл) индикатора нитрозинового желтого и нейтрализуют в горячем состоянии при непрерывном перемешивании 0,05 н спиртовым раствором гидроксида калия до первого изменения желтой окраски в зеленую. В колбу с нейтрализованным горячим спиртом приливают испытуемую пробу нефти и кипятят в течение 5 минут с обратным холодильником при постоянном перемешивании. Если содержимое колбы после кипячения сохраняет зеленую окраску, то анализ прекращают и считают, что кислотность испытуемой пробы отсутствует. В случае изменения окраски смесь в горячем состоянии титруют спиртовым раствором гидроксида калия при непрерывном интенсивном перемешивании до изменения желтой окраски спиртового слоя или смеси на зеленую. Окраска должна быть устойчивой без перемешивания в течение 30 с. Титрование проводят в горячем состоянии быстро, чтобы избежать влияние диоксида углерода, содержащегося в воздухе. Кислотное число КЧ, мг КОН/г, вычисляют по формуле (38)

$$КЧ = V \times T / m, \quad (38)$$

где V - объем 0,05 моль/л спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование, мл;

T - титр 0,05 моль/л спиртового раствора гидроксида калия, мг/мл;

m - масса навески нефти, г.

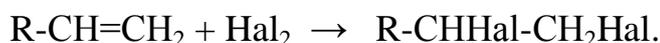
Результаты анализа округляют до второго десятичного знака. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. При этом расхождение между параллельными определениями не должно превышать значений, приведенных в таблице (30).

Таблица 31 – Сходимость результатов определения кислотности и кислотного числа

Кислотное число, мг КОН/г	Сходимость	Кислотность, мг КОН/мл	Сходимость
до 0,5	0,06	до 0,5	0,08
0,5-1,0	0,10	0,5-1,0	0,10
более 1,0	0,20	более 1,0	0,20

10.10 Лабораторная работа № 10 Выделение и определение содержания алкенов и алкадиенов

Непредельные углеводороды проявляют высокую реакционную способность, поэтому для их выделения и количественного определения наряду с физическими используют химические методы. В основе этих методов лежат реакции присоединения по кратным связям различных молекул (серной кислоты, галогенов, водорода и др.). Наиболее широко в аналитической практике для количественного определения алкенов используется их реакция с галогенами (хлором, бромом и иодом):



В этих случаях степень непредельности нефти (нефтепродукта) выражают с помощью иодных (бромных) чисел. *Иодным (бромным) числом* называют количество граммов иода (брома), присоединившегося при определенных условиях к 100 г исследуемого вещества. При этом считают, что весь иод (бром) идет на реакцию присоединения по кратной связи и на каждую двойную связь расходуется 1 моль иода (брома).

При помощи иодных или бромных чисел можно рассчитать массовую долю алкенов (p , %), если известна средняя молекулярная масса исследуемого продукта. Для этого используют формулу пересчета (39):

$$p = ИЧ \times M_{cp} / 254, \quad (39)$$

где ИЧ - одно число;

M_{cp} - средняя молекулярная масса исследуемой фракции;

254 - молекулярная масса иода.

При использовании бромного числа формула пересчета имеет вид (40):

$$p = БЧ \times M_{cp} / 160, \quad (40)$$

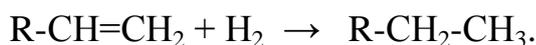
где БЧ - бромное число;

160 - молекулярная масса брома.

Разработано большое количество вариантов определения иодных и бромных чисел. Реагенты вводят как в свободном состоянии, так и в виде соединений или

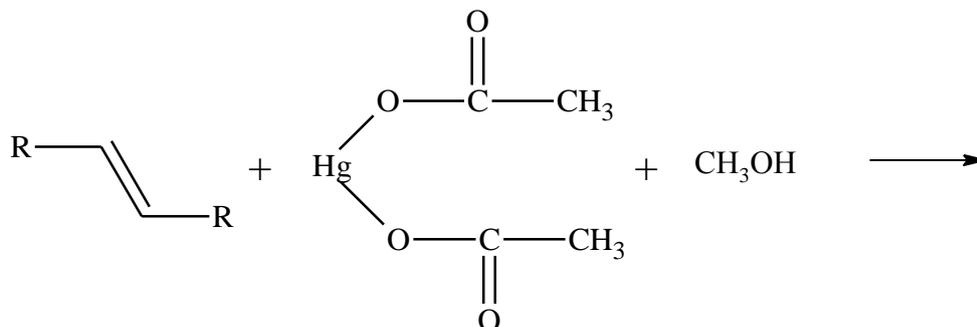
реакционных смесей; для растворения исследуемых веществ и галогенов используют различные растворители. Создание большого числа вариантов анализа неопределенности нефтепродуктов связано со стремлением исследователей свести к минимуму протекание побочных реакций замещения атомов водорода галогенами. Однако полностью исключить эти реакции невозможно. Протеканию реакций замещения способствуют избыток галогена в реакционной смеси, повышенная температура, а также присутствие алкенов изостроения и аренов. Как правило, значения иодных и бромных чисел, полученные при анализе несколько ниже теоретических. Особенно искаженными (в частности, заниженными) получаются значения неопределенности при наличии в испытуемом образце больших количеств изоалкенов.

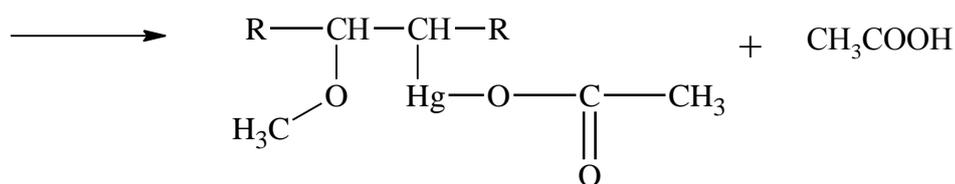
Для определения содержания алкенов в смесях с аренами, алканами и циклоалканами может быть использована реакция присоединения водорода к алкенам (гидрирование, гидрогенизация):



Реакция гидрирования происходит при комнатной температуре в присутствии платинового или палладиевого катализатора. Арены в этих условиях не гидрируются и поэтому их присутствие не искажает результатов анализа. Степень неопределенности продукта при использовании реакции гидрирования характеризуют водородным числом. Под *водородным* числом понимают количество водорода в см³, присоединившегося к 1 г исследуемого вещества.

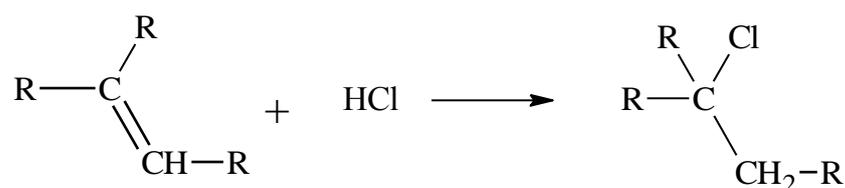
Для выделения алкенов в чистом виде из смесей с углеводородами других классов может быть использована реакция с ацетатом ртути:



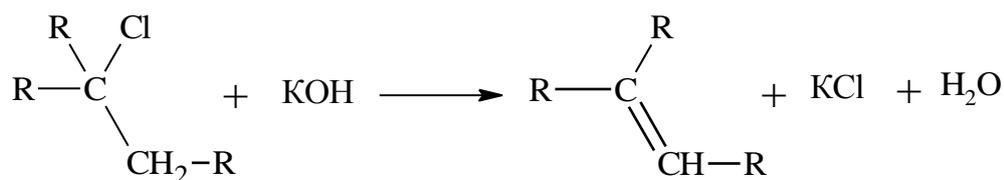


Реакция лучше всего идет в нейтральной среде в растворе органического растворителя. Хорошие результаты получаются при использовании раствора ацетата ртути в метаноле, при этом продукты реакции легко выделяются путем отгонки растворителя и непрореагировавших углеводородов в вакууме. Алкены выделяют из их соединений со ртутью обработкой минеральными кислотами.

Третичные алкены проявляют повышенную реакционную способность по сравнению с алкенами иного строения, поэтому они могут быть количественно определены в бензиновых фракциях методом гидрохлорирования. Третичные алкены легко взаимодействуют с концентрированной соляной кислотой, образуя третичные алкилхлориды:

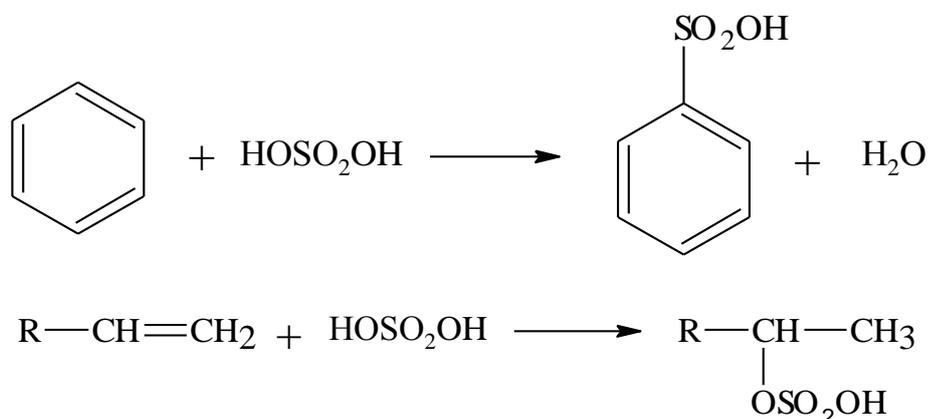


Продукты реакции можно отделить от углеводородов бензиновой фракции путем перегонки, так как их температуры кипения значительно (на 40 °С-50 °С) выше температур кипения исходных углеводородов. Так как третичные алкилхлориды при нагревании легко отщепляют хлороводород, перегонку обычно проводят под вакуумом. Для количественного определения содержания третичных алкенов в исследуемом образце продукт гидрохлорирования не разгоняют, а подвергают обработке раствором гидроксида калия. При этом происходит гидролиз образовавшегося алкилхлорида:

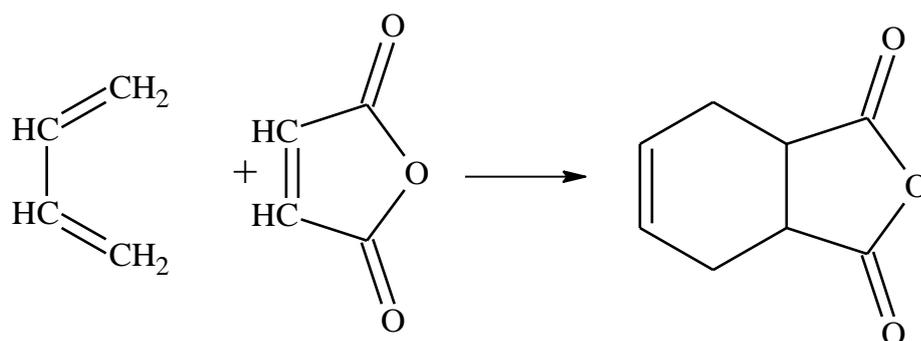


Содержание в пробе алкилхлорида находят, оттитровывая непрореагировавший KOH серной кислотой.

Непредельные углеводороды легко взаимодействуют с серной кислотой, при этом, в зависимости от молекулярной массы, строения углеводородов и условий, реакции могут протекать по разным направлениям. Наибольшее практическое значение имеет обработка бензиновых фракций концентрированной серной кислотой для совместного удаления и аренов и алкенов:



Среди алкадиенов наибольшей реакционной способностью отличаются углеводороды с конъюгированными (сопряженными) связями, такие, как 1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, циклопентадиен и т. п. Достаточно специфической для указанных соединений является реакция диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера). Для количественного определения алкадиенов в условиях реакции Дильса-Альдера используется их взаимодействие с малеиновым ангидридом:



В процессе реакции образуются кристаллические соединения, скорость образования которых зависит от строения исходных алкадиенов. Наиболее легко реагируют с малеиновым ангидридом циклопентадиен и его гомологи. Алифатические алкадиены реагируют медленнее [59].

Определение йодного числа (ГОСТ 2070-82) [60]

Приборы, реактивы: стаканчики, бюретки вместимостью 25 мл (2 шт.); колбы (склянки) с пробками на шлифе вместимостью 500 мл (3 шт.); ампулы для взятия навески вещества вместимостью 0,8-2 мл; иод (0,2 н раствор в 95 %-м этиловом спирте); этиловый спирт-ректификат; тиосульфат натрия (0,1 н водный раствор, титр которого определен по дихромату калия); раствор крахмала (свежеприготовленный 0,5 %-ный).

Проведение анализа. Навеску анализируемого нефтепродукта (согласно таблице 32) набирают в заранее взвешенную на аналитических весах ампулу (рисунок 26). Для этого перед наполнением шарик ампулы короткое время держат над пламенем горелки для вытеснения воздуха. Затем оттянутый конец ампулы быстро погружают в емкость с исследуемым продуктом. После того как жидкость вследствие образовавшегося в ампуле разрежения втянулась в нее до 1/3 объема, капиллярный конец ампулы запаивают, и ампулу вновь взвешивают. Разность между двумя взвешиваниями составляет массу навески исследуемой фракции. Допускается взвешивание навески нефтепродукта с помощью стаканчика с погрешностью не более 0,0004 г.

Таблица 32 – Исходные данные для отбора пробы

Йодное число, г иода на 100 г нефтепродукта	Масса нефтепродукта, г
до 5,0	2-4
5,0-10	1-2
более 10	0,2-0,4

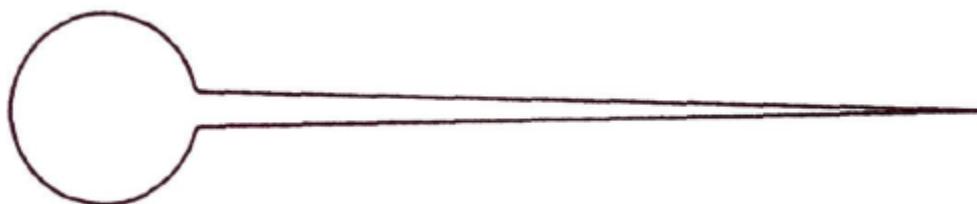


Рисунок 26 – Стеклоаннула для взятия навески при определении йодного числа нефтепродуктов

Ампулу с веществом вносят в колбу вместимостью 500 мл, в которую заранее наливают 5 мл этилового спирта-ректификата. Стеклопалочкой осторожно разбивают ампулу, следя за тем, чтобы капилляр был измельчен. После этого стеклянную палочку и стенки колбы обмывают 10 мл спирта, затем в колбу из бюретки приливают 25 мл 0,2 н спиртового раствора иода и 150 мл дистиллированной воды (вода необходима для образования тонкой эмульсии между иодом и анализируемым веществом). Колбу плотно закрывают пробкой и смесь тщательно взбалтывают в течение 5 минут, после чего выдерживают в покое еще 5 минут. Затем промывают пробку и стенки колбы 30 мл дистиллированной воды, добавляют 20-25 мл раствора иодида калия и содержимое колбы оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Вначале титрование ведут до соломенно-желтого цвета, затем прибавляют 1-2 мл крахмала и титруют до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания.

Параллельно ставят контрольный опыт, выполняя описанную последовательность операций без нефтепродукта.

Иодное число ИЧ, г I₂ на 100 г нефтепродукта, вычисляют по формуле (41):

$$\text{ИЧ} = [(V - V_1) \times F \times 0,01269 / m] \times 100, \quad (41)$$

где V - объем 0,1 н раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, мл;

V_1 - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование испытуемого нефтепродукта, мл;

F - фактор 0,1 н раствора тиосульфата натрия (расчет фактора и приготовление раствора по ГОСТ 2070-82) [60]);

0,01269 - количество иода, эквивалентное 1 мл 0,1 н раствора тиосульфата натрия, г/мл;

m - масса навески нефтепродукта, г.

За результат определения йодного числа испытуемого нефтепродукта принимают среднеарифметическое значение двух последовательных определений, округляя его до первого десятичного знака.

10.11 Лабораторная работа № 11 Определение температурных характеристик

10.11.1 Определение температуры застывания

Сущность метода заключается в предварительном нагревании образца испытуемого нефтепродукта с последующим охлаждением его с заданной скоростью до температуры, при которой образец остается неподвижным. Указанную температуру принимают за температуру застывания (ГОСТ 20287-91, ГОСТ 33910-2016) [61, 62].

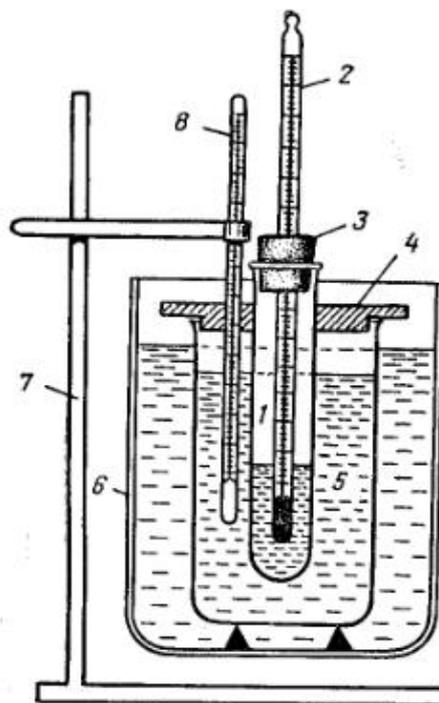
Приборы, реактивы: стеклянная пробирка высотой (160 ± 10) мм и внутренним диаметром 20 ± 1 мм, стеклянная пробирка высотой (130 ± 10) мм и внутренним диаметром (40 ± 2) мм, термометры, водяная баня, штатив, серная кислота или олеум, этиловый спирт, твердый диоксид углерода.

Схема прибора для определения температуры застывания представлена на рисунке 27.

Проведение анализа. Обезвоженную пробу нефти (нефтепродукта) помещают в сухую чистую стеклянную пробирку высотой (160 ± 10) мм и внутренним диаметром (20 ± 1) мм до кольцевой метки (на расстоянии 30 мм от дна пробирки) так, чтобы она не растекалась по стенкам пробирки. Затем в пробирку с помощью пригнутой корковой пробки вставляют соответствующий термометр (по предполагаемой температуре застывания). При этом термометр должен проходить по оси (середине) пробирки, а его резервуар - находиться на расстоянии 8-10 мм от дна пробирки. Неподвижность термометру придает вторая корковая пробка, надетая примерно на середину нижней части термометра.

Пробирку с анализируемой нефтью (нефтепродуктом) и термометром помещают в водяную баню и термостатируют при $(50\pm 1)^\circ\text{C}$, пока нефть (нефтепродукт) не примет эту температуру. Затем пробирку вынимают из бани, вытирают насухо и вставляют с помощью корковой пробки в пробирку-муфту, высотой (130 ± 10) мм и внутренним диаметром (40 ± 2) мм. Если температура застывания анализируемой нефти (нефтепродукта) ниже 0°C , то в пробирку-муфту

предварительно наливают 0,5-1,0 мл серной кислоты, олеума или другого осушителя. Осушитель в пробирке-муфте необходим для поглощения влаги из воздуха и предупреждения появления на стенках росы при охлаждении. Собранный прибор закрепляют в штативе в вертикальном положении. Когда анализируемая нефть (нефтепродукт) охладится до (35 ± 5) °С, прибор опускают в охлаждающую смесь. В качестве охлаждающей смеси применяют этанол с твердым диоксидом углерода или другие реагенты, обеспечивающие необходимую температуру. Температура охлаждающей смеси должна быть на 5 °С ниже предполагаемой температуры застывания нефти (нефтепродукта). Температуру охлаждающей смеси поддерживают с точностью ± 1 °С.



1 – пробирка высотой 160 ± 10 мм и внутренним диаметром 20 ± 1 мм с несмываемой кольцевой меткой на наружной боковой поверхности, 2 – термометр, 3 – пробка, 4 – корковая пробка, 5 – пробирка-муфта высотой 130 ± 10 мм и внутренним диаметром 40 ± 2 мм, 6 – сосуд для охлаждающей смеси (фарфоровый, стеклянный или металлический), 7 – штатив с держателем для пробирки-муфты и термометра, 8 – термометр для измерения температуры охлаждающей смеси.

Рисунок 27 – Схема прибора для определения температуры застывания

Когда анализируемая нефть (нефтепродукт) примет предполагаемую температуру застывания, прибор наклоняют под углом 45° и выдерживают в таком положении, не вынимая из охлаждающей смеси, в течение 1 минуты. Затем прибор вынимают из охлаждающей смеси, быстро вытирают и наблюдают за смещением мениска анализируемой нефти (нефтепродукта).

Если мениск нефти (нефтепродукта) сместится, то пробирку с нефтью (нефтепродуктом) отсоединяют от пробирки-муфты и снова нагревают на водяной бане до $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$. Новое определение проводят при температуре на 4°C ниже предыдущей. Исследование продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск нефти (нефтепродукта) не перестанет смещаться. Если мениск не сместился, то пробирку вынимают из муфты, снова подогревают до $(50 \pm 1)^\circ\text{C}$, проводят новое определение застывания при температуре на 4°C выше предыдущей до тех пор, пока при некоторой температуре мениск будет смещаться.

Установив границу температуры застывания анализируемой нефти (нефтепродукта) с точностью до 4°C , определение повторяют, снижая или повышая температуру испытания на 2°C . Исследование продолжают до тех пор, пока мениск нефти (нефтепродукта) не перестанет смещаться. Зафиксированная при этом температура и есть температура застывания анализируемой нефти (нефтепродукта). При повторном (проверочном) испытании при температуре на 2°C выше установленной температуры застывания мениск нефти (нефтепродукта) должен смещаться.

Для определения температуры застывания нефти (нефтепродукта) проводят два параллельных испытания. Второе испытание проводят при температуре на 2°C выше установленной в первом испытании. Среднее арифметическое результатов двух параллельных испытаний принимают за температуру застывания анализируемой нефти (нефтепродукта). Расхождения между результатами не должны превышать 2°C .

10.11.2 Определение температуры вспышки и воспламенения

Температуру вспышки нефти, легких нефтяных фракций и моторных топлив в закрытом тигле определяют по ГОСТ 6356-75 [63], температуру вспышки в открытом тигле - по ГОСТ 4333-87 [64] или ГОСТ 4333-2014 [65]. Определение в открытом тигле применяют для масел и темных нефтепродуктов, при этом используют два метода: Бренкена или Кливленда. В методе Бренкена используют прибор типа ТВО, в методе Кливленда - типа ТВ-2.

Определение температуры вспышки в закрытом тигле

Приборы, реактивы: прибор с закрытым тиглем (рисунок 28а), электроплитки, барометр, бензин.



Рисунок 28а - Аппарат для определения температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле



Рисунок 28б - Аппарат для определения температуры вспышки и воспламенения нефтепродуктов в открытом тигле

В этом методе применяют прибор, состоящий из металлического закрытого тигля, помещенного в чугунную ванну с латунной рубашкой. Тигель с внутренней стороны имеет метку уровня налива анализируемой нефти (нефтепродукта). Крышка тигля снабжена заслонкой с двумя отверстиями, гнездом для термометра,

зажигательным приспособлением, пружинным рычагом и мешалкой. Нагревают прибор на электроплитке.

Подготовка прибора и проведение анализа. Прибор устанавливают в подходящем месте с затемненным светом (для явного обнаружения вспышки), где отсутствует резкое движение воздуха. Тигель и крышку прибора промывают бензином, сушат и охлаждают до температуры не менее чем на 17 °С ниже предполагаемой температуры вспышки. Обезвоженную (содержание воды не более 0,05 %) пробу нефти (нефтепродукта) наливают в тигель до метки, не допуская смачивания стенок тигля выше метки. Затем тигель закрывают крышкой, устанавливают в ванну, вставляют термометр и зажигают фитиль зажигательного устройства. Перед началом анализа отмечают барометрическое давление.

При перемешивании анализируемой нефти (нефтепродукта) нагревают прибор, повышая температуру со скоростью 5-6 °С/мин для пробы с температурой вспышки от 50 °С до 150 °С и 10-12 °С/мин для пробы с температурой вспышки выше 150 °С. При анализе нефти (нефтепродукта) с температурой вспышки ниже 50 °С нагревание проводят со скоростью 1 °С/мин при непрерывном перемешивании от начала до конца анализа. За 30 °С до предполагаемой температуры вспышки скорость нагревания уменьшают до 2 °С/мин. Когда нефть (нефтепродукт) нагреется до температуры на 10 °С ниже предполагаемой температуры вспышки, проводят анализ на вспышку через 1 °С для нефти (нефтепродукта) с температурой вспышки до 150 °С и через 2 °С, если температура вспышки выше 150 °С. Для этого на 1 с поворачивают пружинный рычаг и наблюдают за появлением синего быстро исчезающего пламени над поверхностью нефти (нефтепродукта). При этом отмеченная температура и фиксируется как температура вспышки анализируемой нефти (нефтепродукта).

При появлении неясной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой при повышении температуры на 1 °С - 2 °С. Если при этом вспышки не происходит, анализ считается неправильным и его повторяют с новой пробой нефти (нефтепродукта).

Вычисляют температуру вспышки с поправкой на стандартное барометрическое давление 101,325 кПа или 760 мм рт. ст. алгебраическим сложением найденной температуры и поправки (Δt), определенной по формулам (42) или (43).

$$\Delta t = [(101,325 - P) / 3,3] \times 0,9 \quad (42)$$

$$\Delta t = 0,0362 \times (760 - P) \quad (43)$$

где P - фактическое барометрическое давление в (42) - кПа, в (43) - мм рт. ст.

Расхождение между двумя последовательными определениями при температуре вспышки до 50 °С не должно превышать 1 °С, выше 50 °С не должно превышать 2 °С.

Определение температур вспышки и воспламенения в открытом тигле по методу Бренкена

Приборы, реактивы: прибор типа ТВО (рисунок 28б); газовая горелка или лампа Бартеля; щетка металлическая; бензин; вода дистиллированная.

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

Аппарат ТВО устанавливают в таком месте, где нет заметного движения воздуха и попадания дневного света на поверхность тигля, и защищают от движения воздуха щитом или экраном.

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

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

Правильность налива нефтепродукта проверяют шаблоном. Нефтепродукт наливают до соприкосновения его поверхности с острием указателя высоты уровня

жидкости. При наливании не допускается разбрызгивания нефтепродукта и смачивания стенок внутреннего тигля выше уровня жидкости.

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

При анализе наружный тигель аппарата нагревают пламенем газовой горелки или лампы Бартеля или электрообогревом так, чтобы нефтепродукт нагревался со скоростью 10 °С/мин. За 40 °С до ожидаемой температуры вспышки скорость нагрева ограничивают до 4 °С/мин.

За 10 °С до ожидаемой температуры вспышки проводят медленно по краю тигля на расстоянии 10-14 мм от поверхности анализируемого нефтепродукта и параллельно этой поверхности пламенем зажигательного приспособления. Длина пламени должна быть 3-4 мм, время продвижения пламени от одной стороны тигля до другой 2-3 с. Определение повторяют через 2 °С подъема температуры.

За температуру вспышки принимают температуру, показываемую термометром при появлении первого синего пламени над частью или над всей поверхностью анализируемого нефтепродукта. При этом не следует воспринимать отблеск от пламени зажигательного приспособления за истинную вспышку. В случае появления неясной или сомнительной вспышки она должна быть подтверждена последующей вспышкой через 2 °С.

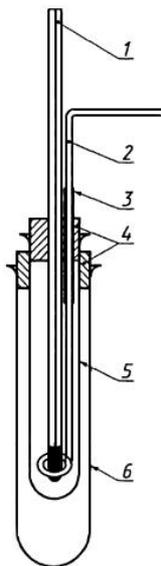
Для определения температуры воспламенения продолжают нагревание наружного тигля так, чтобы нефтепродукт нагревался со скоростью 4 °С/мин и повторяют испытание пламенем зажигательного приспособления через каждые 2 °С подъема температуры нефтепродукта. За температуру воспламенения принимают температуру, показываемую термометром в тот момент, в который испытуемый нефтепродукт при поднесении к нему пламени зажигательного приспособления загорается и продолжает гореть не менее 5 с.

10.12 Лабораторная работа № 12 Определение анилиновой точки и ароматических углеводородов

Определение ароматических углеводородов методом анилиновых точек основано на измерении температур взаимного растворения равных объемов анилина и растворителя до и после удаления из растворителя ароматических углеводородов ГОСТ 12329-77 [66].

Посуда и реактивы: пробирка-муфта, внутренняя пробирка с корковой пробкой, термометр, мешалка из стальной проволоки, пипетка на 5 мл, резиновая груша, водяная баня, анилин (свежеперегнанный), гексан или гептан (деароматизированный нефтепродукт), уайт-спирит, дизельное топливо, бензин.

Проведение анализа. Во внутреннюю пробирку прибора (рисунок 29) пипеткой наливают равные объемы (по 3 мл) анилина и деароматизированного нефтепродукта (гексана).



1 – термометр; 2 – гибкая проволочная мешалка; 3 – стеклянная трубка;
4 – пробки; 5 – пробирка; 6 – рубашка

Рисунок 29 – Прибор для определения анилиновой точки

Пробирку закрывают пробкой со вставленным в нее термометром и мешалкой. Заполненную пробирку помещают в пробирку-муфту. Ртутный шарик термометра не должен касаться стенок пробирки и должен находиться на линии раздела пробы

и анилина. Прибор помещают на водяную баню. Содержимое нагревают при перемешивании до полного смешения пробы с анилином. После того как раствор в пробирке станет прозрачным, нагрев прекращают, и, продолжая перемешивать, охлаждают, наблюдая за появлением мути. В момент образования равномерной мути отмечают с точностью до 0,1 °С температуру – «анилиновую точку».

Пробу с анилином подогревают и охлаждают до получения трех результатов измерений. За анилиновую точку принимают среднюю температуру трех измерений.

Аналогичное испытание проводят для исследуемого нефтепродукта.

Массовую долю ароматических углеводородов в нефтепродукте вычисляют по формуле

$$X = (T_1 - T_2) \times K, \quad (44)$$

где T_1 – анилиновая точка деароматизированного нефтепродукта, °С;

T_2 – анилиновая точка испытуемого нефтепродукта, °С;

K – анилиновый коэффициент, указанный в таблице 33.

Таблица 33 – Анилиновый коэффициент

$T_1 - T_2, \text{ }^\circ\text{C}$	Анилиновый коэффициент, K		
	Растворители, выкипающие в пределах 60 °С - 130 °С	Уайт-спирит	Растворители, выкипающие в пределах 180 °С - 240 °С
До 1,5	1,00	-	-
1,5-2,0	1,08	-	1,46
2,0-3,0	1,12	-	1,46
3,0-4,0	1,15	-	1,45
4,0-5,0	1,18	-	1,45
5,0-6,0	-	1,31	1,44
6,0-8,0	-	1,30	1,43
8,0-10,0	-	1,29	1,42
10,0-12,0	-	1,28	1,41
12,0-14,0	-	1,27	1,39

10.13 Лабораторная работа № 13 Определение показателя преломления

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

Определение показателя преломления рефрактометром ИРФ-454

Приборы, реактивы, материалы: рефрактометр типа ИРФ-454 (рисунок 30); стеклянная палочка или пипетка, петролейный эфир или этиловый спирт, салфетка неворсистая (ткань).



Рисунок 30 - Рефрактометр типа ИРФ-454

Рефрактометр ИРФ-454 позволяет определять показатель преломления нефтепродукта в интервале от 1,2 до 2,0 для линии D с точностью ± 2 . Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Определение показателя преломления проводят при дневном или электрическом свете. Рефрактометр и источник света устанавливают так, чтобы свет падал на входное окно осветительной призмы или на зеркало, которым направляют

свет во входное окно измерительной призмы. Для термостатирования призм и исследуемого нефтепродукта рефрактометр соединяют с термостатом. Термостатирование осуществляют с точностью $\pm 0,2$ °С.

Перед началом работы следует откинуть осветительную призму и очистить поверхность измерительной призмы. Поверхность призмы очищают путем протирания чистой мягкой неворсистой салфеткой (тканью), смоченной петролевым эфиром или спиртом. Затем по дистиллированной воде или по контрольной пластине проверяют юстировку рефрактометра при 20 °С.

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

Для окрашенных и темных нефтепродуктов измерения проводят в отраженном свете [67].

11 Вопросы и задания

11.1 Теоретический блок

1 Дайте определения следующим терминам: сырая нефть, товарная нефть, нефтепродукт, арбитражный анализ, донная проба, контрольная проба, точечная проба, лабораторные испытания нефти, нефтепродуктообеспечение, паспорт качества нефтепродукта, показатель качества нефтепродукта, приемосдаточный анализ, стандартный метод испытания, экспресс-анализ, экспресс-метод.

2 Раскройте минеральную, органическую и современную теории происхождения нефти.

3 Назовите отличия товарной нефти от сырой.

4 Назовите товарные нефтепродукты.

5 Перечислите известные вам нефтяные топлива.

6 Каким образом классифицируются нефтяные масла?

7 Что относят к группе твердых нефтепродуктов?

8 Перечислите общие показатели нефтей и нефтепродуктов.

9 Приведите примеры специальных показателей нефтепродуктов. Для чего вводятся специальные показатели наряду с общими?

10 Каким образом группируются методы анализа нефтей?

11 Приведите примеры физических, химических и физико-химических методов анализа нефтей и нефтепродуктов.

12 Расшифруйте аббревиатуры ГОСТ, ГОСТ Р и ТУ.

13 В каких случаях проводят анализ нефтепродукта в объеме требований нормативного документа?

14 В каких случаях проводят приемосдаточный, арбитражный и контрольный анализ нефтепродуктов?

15 Какие документы оформляются для обеспечения учета контрольных операций при определении качества нефтепродуктов?

16 Каким образом осуществляется отбор проб нефтепродуктов? Назовите разновидности пробоотборников.

17 Какие требования предъявляются к обеспечению сохранения качества нефтепродуктов?

18 Перечислите основные этапы анализа нефти и нефтепродуктов.

19 Охарактеризуйте элементный и групповой состав нефти.

20 На какие две группы подразделяются алканы нефтей?

21 Назовите физико-химические методы разделения *n*-алканов и изоалканов.

22 Поясните суть метода карбамидной депарафинизации. Для депарафинизации каких фракций применяется этот метод?

23 Каков состав аренов бензиновых фракций нефти?

24 Какие арены обуславливают канцерогенные свойства высших фракций нефти и нефтяных остатков?

25 Чем объясняется отсутствие в нефтях циклопропана, циклобутана и их производных?

26 Охарактеризуйте компонентный состав нефти.

27 Назовите методы определения воды в нефти. Раскройте суть каждого метода.

28 Какие соли содержатся в пластовой нефти и каковы методы их определения?

29 Назовите причины необходимости снижения солей в сырых нефтях.

30 Какой процесс называется фракционированием?

31 Охарактеризуйте фракционный состав нефти и назовите основные методы его определения.

32 Какие параметры фиксируются при фракционной перегонке нефти?

33 Какие фракции получаются при перегонке нефти? Где они применяются?

34 За счет чего возникают потери при перегонке нефти?

35 Почему при атмосферной перегонке процесс ведут при температуре до 300 °С - 350 °С?

36 Что такое наложение фракций и с чем оно связано?

37 Что такое ИТК?

38 Что понимают под элементным составом нефти? Какие элементы входят в состав нефти?

39 Какие свойства нефти характеризует соотношение Н:С?

40 Что такое относительная плотность нефти?

41 Как классифицируют нефти по плотности (типы нефти)?

42 Назовите факторы, влияющие на плотность нефти.

43 Плотность какого нефтепродукта выше бензина или керосина?

44 Назовите способы определения плотности нефти и нефтепродуктов (перечислите достоинства и недостатки каждого метода).

45 Что собой представляют плотномеры? Поясните принцип их действия.

46 В каких пределах лежит молекулярная масса нефтей и каким образом ее значение изменяется с увеличением температуры кипения фракции?

47 Назовите методы экспериментального определения молекулярной массы нефтяных фракций.

48 Дайте определения различным видам вязкости: условной, динамической, кинематической, эффективной. Приведите обозначение и единицы измерения.

49 Перечислите методы экспериментального определения вязкости, назовите виды вискозиметров.

50 Перечислите оптические свойства нефтей.

51 Какими методами оценивают цвет нефтепродуктов? Какие при этом используются приборы?

52 Что называется коэффициентом лучепреломления нефти (показателем преломления)?

53 Может ли показатель преломления нефтепродукта быть меньше единицы?

54 От каких факторов зависит показатель преломления?

55 Перечислите основные характерные температуры нефти и нефтепродуктов и приведите методы их определения.

56 Какие температурные характеристики определяют для гудронов и битумов?

57 Какие компоненты нефти и нефтепродуктов обладают кислым характером?

- 58 Что такое кислотное число, как и с какой целью его определяют?
- 59 Какие кислоты встречаются в нефтях?
- 60 Напишите в общем виде реакцию, протекающую при титровании навески нефтепродукта раствором гидроксидом калия.
- 61 Какие нефтяные продукты помимо кислот взаимодействуют с растворами щелочей в условиях определения кислотности и кислотного числа?
- 62 Чем обусловлена коррозионная активность нефтей и нефтепродуктов?
- 63 Перечислите моторные свойства нефтепродуктов. Назовите методы их определения. Раскройте суть каждого метода.
- 64 Что такое октановое число? Октановое число какого углеводорода принято за 100 единиц?
- 65 Значение какого числа выше $ОЧ_M$ или $ОЧ_I$?
- 66 Что называют «чувствительностью бензина»?
- 67 Что такое цетановое число? Цетановое число какого углеводорода принято за 100 единиц?
- 68 Каким образом классифицируют нефть по содержанию серы (в % масс.)?
- 69 Какие показатели необходимо учитывать при определении типа и группы нефтей по ГОСТ Р 51858-2002?
- 70 Что собой представляет условное обозначение (шифр) нефти по ГОСТ Р 51858-2002?
- 71 Перечислите спектральные методы анализа, используемые при анализе нефти и нефтепродуктов.
- 72 Какие исследовательские и промышленные задачи решаются посредством использования спектральных методов анализа нефти и нефтепродуктов?
- 73 Какие типы колебаний связей в молекулах углеводородов нефти проявляются в ИК-спектрах? В каких координатах записывается ИК-спектр?
- 74 Назовите, каким волновым числам соответствуют характеристические полосы поглощения для: а) алканов; б) нафтенов; в) аренов и д) продуктов окисления углеводородов нефти.
- 75 Что такое «область отпечатков пальцев» на спектрах углеводородов?

76 Укажите основные направления масс-спектрального распада под действием электронного удара молекул: а) *n*-гексана; б) *n*-гексена; в) кумола.

77 Перечислите основные спектральные параметры, используемые в спектрах ЯМР. Какую информацию несет каждый из перечисленных параметров?

78 Перечислите основные правила техники безопасности при работе в лаборатории анализа нефти и нефтепродуктов.

79 Опишите основные действия по оказанию первой медицинской помощи при отравлениях и ожогах, полученных в лаборатории анализа нефти.

80 Какие требования предъявляются к оборудованию, используемому при анализе нефти и нефтепродуктов?

11.2 Практический блок

1 Определите молекулярную массу нефтяного газа следующего состава:

Компоненты газовой смеси	Концентрация компонента, мольные или объемные доли (v)	Молекулярная масса, M_i
Метан	0,950	...
Этан	0,025	...
Пропан	0,012	...
Бутан	0,009	...
Пентан	0,004	...

2 На месторождении осуществляется однетрубный высоконапорный совместный сбор нефти и газа. В сборный пункт поступает 1641,6 т/сутки. Найдите количество молей газонефтяной смеси, ежесекундно поступающей в сборный коллектор, если известна плотность пластовой нефти (760 кг/м^3) и её молярный объём (0,25 л/моль) при пластовых температуре и давлении.

3 Используя формулу Б.М. Войнова, рассчитайте среднюю молекулярную массу фракции со средней температурой кипения $118 \text{ }^\circ\text{C}$.

4 Кинематическая вязкость при 50 °С нефтепродукта с плотностью 0,689 кг/дм³ равна 6,2 мм²/с. Рассчитайте условную и динамическую вязкость при этой температуре.

5 Условная вязкость Сураханской нефти при 50 °С равна 1,63°. Определите кинематическую и динамическую вязкость нефти при той же температуре, если плотность её плотность равна 879 кг/м³.

6 Из узкой фракции 90 °С - 120 °С продуктов термического крекинга парафина (600 °С, атм. давл.) с помощью уксуснокислой ртути в метанольном растворе (образование аддукта) выделены олефины. Озонолизом этих олефинов с последующим разрушением озонидов была получена смесь альдегидов: формальдегид, пентаналь, гексаналь и гептаналь. Сколько олефинов было во фракции и каково их строение? Назовите эти олефины по номенклатуре ИЮПАК. Запишите уравнения реакций, отражающие указанные процессы.

7 Присвойте шифр нефти «Нефть _____ ГОСТ Р 51858-2002»: массовая доля серы 0,15 % (класс ____); плотность при температуре 20 °С 811,0 кг/см³, при 15 °С 814,8 кг/см³ (тип ____); массовая доля воды 0,05 %, массовая концентрация хлористых солей 25 мг/дм³, массовая доля механических примесей 0,02 %, давление насыщенных паров 58,7 кПа (440 мм рт. ст.), массовая доля органических хлоридов во фракции до температуры 204 °С 1 млн⁻¹ (группа ____); массовая доля сероводорода 5 млн⁻¹, легких меркаптанов 8 млн⁻¹ (вид ____).

8 Присвойте шифр нефти, поставляемой для экспорта «Нефть _____ ГОСТ Р 51858-2002»: массовая доля серы 1,15 % (класс ____); плотность при температуре 20 °С 865,0 кг/см³, при 15 °С 868,5 кг/см³, выход фракций до температуры 200 °С 23 % об., до температуры 300 °С 45 % об., массовая доля парафина 4 % (тип ____); массовая доля воды 0,40 %, массовая концентрация хлористых солей 60 мг/дм³, массовая доля механических примесей 0,02 %, давление насыщенных паров 57,4 кПа (430 мм рт. ст.), массовая доля органических хлоридов во фракции до температуры 204 °С 2 млн⁻¹ (группа ____); массовая доля сероводорода менее 5 млн⁻¹, легких меркаптанов 7 млн⁻¹ (вид ____).

9 Какой из двух деэмульгаторов, взятых в одинаковых концентрациях и при одной температуре, эффективнее, если известно, что при действии первого на 50 мл 10 % водонефтяной эмульсии отделяется 8 мл воды, а при действии второго на 50 мл 20 % водонефтяной эмульсии отделяется 18 мл воды?

10 Укажите пределы выкипания и определите объемный и массовый выход (в %) керосиновой фракции, если при атмосферной перегонке 100 мл нефти плотностью 876 кг/м^3 получено 13,5 мл этой фракции плотностью 825 кг/м^3 .

11 Составьте материальный баланс перегонки 50 мл нефти (плотность 838 кг/м^3) по форме, приведенной ниже:

Название продукта	Пределы кипения фракции, °С	Масса, г	Выход масс. %
Всего взято: Нефть			100,0
Получено:			
1. Бензин	90-180		
2. Керосин	180-270		
3. Газойль	270-350		
4. Мазут	> 350		
Всего получено:			100,0

12 Углеводород, выделенный из нефти имеет молекулярную массу 120. В ИК-спектре имеются основные полосы поглощения при 1600 см^{-1} , 700 см^{-1} , 770 см^{-1} , 1170 см^{-1} , 1145 см^{-1} . Какова структурная формула углеводорода?

13 Углеводород, выделенный из бензина, не поглощает ультрафиолетовое излучение в области 200-400 нм, в его ИК-спектре имеются полосы поглощения, см^{-1} : 2960, 1380, 1450. В масс-спектре данного углеводорода имеются пики, m/z : 72 (молекулярный ион), 57, 56, 42 (основные осколочные ионы). Спектр ЯМР ^1H состоит из одного сигнала, спектр ЯМР ^{13}C – из двух сигналов. Какова структурная формула углеводорода? Напишите схему его масс-спектрального распада.

14 Углеводород не поглощает УФ-излучение при 200-400 нм. ИК-спектр, см^{-1} : 2800-3000, 1350, 1470. Масс-спектр, m/z : 86 (молекулярный ион), 71, 56, 57, 43 (основные осколочные ионы). Спектр ЯМР ^1H состоит из двух сигналов, спектр

ЯМР ^{13}C – также из двух сигналов. Какова структурная формула углеводорода? Напишите схему масс-фрагментации углеводорода.

15 Углеводород поглощает УФ-излучение при 200-400 нм. ИК-спектр, см^{-1} : 1600, 2900-3000, 1350-1470. Масс-спектр, m/z : 134 (молекулярный ион), 119, 104, 77, 78 (основные осколочные ионы). Спектр ЯМР ^1H состоит из двух сигналов в области 7 м.д. и 1,3 м.д.. Какова структурная формула углеводорода, входящего в состав нефти? Напишите схему масс-спектрального распада углеводорода.

16 Прокомментируйте ИК-, масс- и ЯМР ^1H -спектры (рисунки 31-33) *n*-гексана, входящего в состав бензиновой фракции нефти.

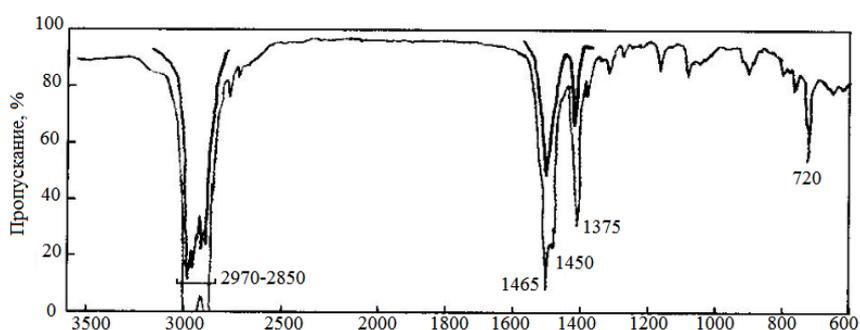


Рисунок 31 – ИК-спектр *n*-гексана (жидкая пленка различной толщины)

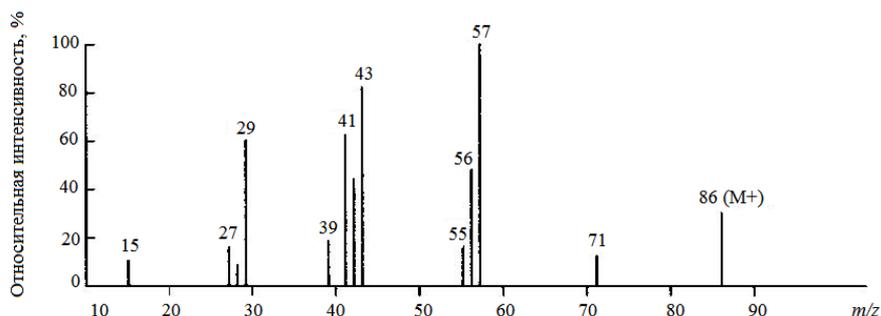


Рисунок 32 – Масс-спектр *n*-гексана

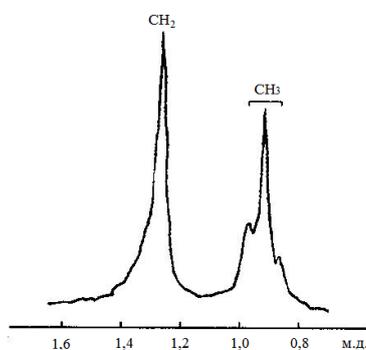


Рисунок 33 – Спектр ЯМР ^1H *n*-гексана

12 Контрольный тест

В данном разделе приведены примеры тестовых заданий, предъявляемых студенту, изучившему все темы дисциплины.

1 Какой химический элемент преобладает в составе нефти (по содержанию в %)?

- А) О;
- Б) N;
- В) С;
- Г) Fe;
- Д) Н.

2 Какая теория гласит о том, что нефть сформировалась из остатков живых организмов?

- А) абиогенная (неорганическая);
- Б) космическая;
- В) биогенная (органическая).

3 К оптическим свойствам нефти относят:

- А) плотность;
- Б) показатель преломления;
- В) цвет;
- Г) пробивное напряжение;
- Д) удельную теплоемкость;
- Е) оптическую активность.

4 Молекулярная масса октана, входящего в состав нефти, равна

- А) 72;
- Б) 86;
- В) 100;
- Г) 112;
- Д) 114.

5 Соотнесите:

Термин	Определение
1 Экспресс-метод	А) установление соответствия качества нефтепродукта требованиям нормативных документов, проводимое в независимой лаборатории при возникновении разногласий в оценке качества между потребителем и поставщиком
2 Приемосдаточный анализ	Б) оценка соответствия качества контрольной пробы нефтепродукта требованиям нормативного документа, проводимая в условиях лаборатории с использованием стандартных методов испытаний по установленному при аккредитации перечню показателей качества
3 Арбитражный анализ	В) метод испытания, позволяющий с установленной вероятностью за короткое время определить показатель качества нефтепродукта и принять решение о необходимости проверки его в лабораторных условиях.
4 Лабораторный анализ	Г) метод испытания нефтепродуктов по определению показателя качества, на который дается ссылка в разделе "технические требования" нормативного документа на конкретную марку нефтепродукта
5 Стандартный метод испытания	Д) оценка соответствия качества нефтепродукта по установленному перечню показателей марке и данным, приведенным в паспорте качества поставщика (при приеме) или журнала анализов (при отпуске), а также требованиям нормативного документа на нефтепродукты

6 Правильным является утверждение:

- А) детонационная стойкость *n*-гептана принята за «100»;
- Б) мерой детонационной стойкости является октановое число;
- В) мерой детонационной стойкости является цетановое число;
- Г) среди углеводородов нефти наименьшей детонационной стойкостью обладают арены;

Д) среди углеводородов нефти наибольшей детонационной стойкостью обладают нормальные алканы.

7 Соотнесите показатели нефти и нефтепродуктов и методы их определения

Показатель	Метод определения
1 Плотность	А) Метод отрыва кольца
2 Вязкость	Б) Криоскопический метод
3 Молекулярная масса	В) Определение с помощью ареометра
4 Поверхностное натяжение	Г) Определение с помощью пикнометра
	Д) Метод отрыва капли
	Е) Определение с помощью вискозиметров

8 Соотнесите:

Температурная характеристика нефтепродукта	Определение
1 Температура воспламенения	А) минимальная температура, при которой образующиеся над поверхностью нефтепродукта в стандартных условиях пары в смеси с воздухом образуют горючую смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени и гаснущую из-за недостатка горючей массы в этой смеси
2 Температура застывания	Б) минимально допустимая температура, при которой смесь паров нефтепродукта с воздухом над его поверхностью при поднесении пламени вспыхивает и не гаснет в течение определенного времени
3 Температура вспышки	В) температура, при которой соприкосновение нефтепродукта с воздухом вызывает его воспламенение и устойчивое горение без поднесения источника огня
4 Температура самовоспламенения	Г) температура, при которой нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность

9 Выберите **два** правильных утверждения:

- А) чем тяжелее нефть, тем содержание углерода выше;
- Б) чем тяжелее нефть, тем содержание углерода ниже;
- В) с утяжелением состава нефти содержание водорода увеличивается;
- Г) с утяжелением состава нефти содержание водорода уменьшается.

10 Соотнесите:

Состав нефти	Определение
1 Компонентный	А) содержание в нефти основных классов углеводородов (алканов, циклоалканов и аренов)
2 Фракционный	Б) содержание в потоке, выходящем из нефтяной скважины, веществ, различающихся фазовым состоянием (жидкость, газ, твердое тело) и природой (органические или минеральные вещества)
3 Элементный	В) зависимость количества выкипающего продукта от повышения температуры кипения
4 Групповой	Г) Количественный состав химических элементов, входящих в нефть, выраженный в массовых долях или процентах

11 Способы определения содержания воды в нефти:

- А) центрифугирование;
- Б) дистилляция по методу Дина-Старка;
- В) с помощью автоматизированного аппарата для определения точки текучести и помутнения;
- Г) растворение пробы нефти в органическом растворителе и проведение неводного потенциометрического титрования;
- Д) метод Фишера с использованием титраторов;
- Е) с помощью универсальных влагомеров.

12 Расположите фракции нефти в порядке повышения температурных пределов их выкипания

- А) мазут;
- Б) петролейный эфир;

- В) керосин;
- Г) бензин;
- Д) газойль;
- Е) газ.

13 С увеличением температуры вязкость нефтепродукта:

- А) увеличивается;
- Б) уменьшается;
- В) не изменяется;
- Г) сначала увеличивается, а затем снижается.

14 Правильным является утверждение:

- А) температура самовоспламенения нефтепродукта выше температуры воспламенения;
- Б) температура воспламенения нефтепродукта выше температуры самовоспламенения;
- В) температура вспышки нефтепродукта выше температуры самовоспламенения;
- Г) температура вспышки нефтепродукта выше температуры воспламенения.

15 Укажите свойство, которое **не** относится к нефти

- А) легче воды;
- Б) растворима в воде;
- В) густая темная жидкость;
- Г) не имеет постоянной температуры кипения.

16 Укажите фракцию нефти с наименьшей температурой кипения

- А) бензин;
- Б) петролейный эфир;
- В) газойль;
- Г) керосин.

17 А) перегонка нефти – это физический процесс; Б) крекинг – это физический процесс. Укажите верное суждение:

- А) верно только А;
- Б) верно только Б;

- В) верны оба суждения;
- Г) оба суждения неверны.

18 Укажите физический способ переработки нефти

- А) риформинг;
- Б) фракционная перегонка;
- В) каталитический крекинг;
- Г) термический крекинг.

19 Среди нижеперечисленных характеристик выберите те, которые относятся к нефти:

- А) темная маслянистая жидкость;
- Б) жидкость без запаха;
- В) не растворяется в воде;
- Г) имеет определенную температуру кипения;
- Д) растворяется в воде;
- Е) состоит только из жидких компонентов;
- Ж) легче воды.

20 Установите соответствие между названием метода переработки нефти и характером процессов при этом методе

Метод	Процессы
1 Каталитический крекинг	А) расщепление
2 Термический крекинг	Б) разделение на фракции
3 Ректификация	В) расщепление и изомеризация

21 Назовите по систематической номенклатуре изооктан (стандарт моторного топлива с октановым числом 100):

- А) 1,1,3,3-тетраметилбутан;
- Б) 2,4,4-триметилпентан;
- В) 2,2,4-триметилпентан;
- Г) октан.

22 Состав циклоалканов отражает общая формула:

- А) C_nH_{2n-2} ;

Б) C_nH_{2n+2} ;

В) C_nH_{2n} ;

Г) C_nH_{2n-6} ;

Д) C_nH_{2n-4} .

23 Наиболее четко разделить нефть на фракции можно используя

А) простую дистилляцию;

Б) дистилляцию с дефлегмацией;

В) ректификацию.

24 Наибольший наклон имеет кривая фракционного состава, полученная при реализации

А) простой дистилляции;

Б) дистилляции с дефлегмацией;

В) ректификации.

25 Содержание серы в нефтях различных месторождений в среднем составляет

А) от 0,02 % до 6 %;

Б) от 6 % до 10 %;

В) от 10 % до 15 %;

Г) от 15 % до 20 %.

26 Содержание азота в нефтях различных месторождений в среднем составляет

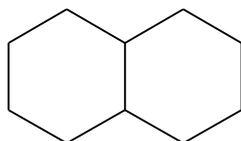
А) от 0,01 % до 1,5 %;

Б) от 1,5 % до 3,5 %;

В) от 3,5 % до 5,0 %;

Г) от 5,0 % до 7,0 %.

27 Название бициклического углеводорода, входящего в состав нефти



А) бицикло[4.2.0]октан;

Б) бицикло[3.3.0]октан или пенталан;

В) бицикло[4.3.0]нонан или гидриндан;

Г) бицикло[4.4.0]декан или декалин;

Д) нафталин.

28 Соотнесите арены нефтей с их общей формулой:

Арены	Общая формула
1 Моноциклические (бензольные)	А) C_nH_{n-6}
2 Бициклические (нафталиновые)	Б) C_nH_{n-4}
3 Трициклические (антраценовые)	В) C_nH_{n-2}
4 Тетрациклические (пиреновые)	Д) C_nH_n

29 Для вычисления молекулярной массы нефтяной фракции по ее средней температуре кипения используют формулу

А) Ньютона;

Б) Фишера;

В) Воинова;

Г) Гей-Люссака;

Д) Дальтона.

30 К серосодержащим соединениям нефти относят

А) диметилсульфид;

Б) тиофен;

В) этилмеркаптан;

Г) бензтиофен;

Д) хинолин.

Список использованных источников

1. Инструкция по контролю и обеспечению сохранения качества нефтепродукта в организациях нефтепродуктообеспечения / Министерство энергетики Российской Федерации, Приказ от 19 июня 2003 г. № 231. – 30 с.
2. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. - Введ. 2002-07-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 12 с.
3. ГОСТ 2517-2012. Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб. - Введ. 2014-03-01. – М.: Стандартинформ, 2014. – 35 с.
4. Ягудеев, Т.А. Физические и физико-химические методы анализа : учеб. пособие / Т.А. Ягудеев. – Алматы: КазНТУ, 2015. – 189 с.
5. Справочник нефтепереработчика : справочник / под ред. Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко, М.Г. Рудина. – Л.: Химия, 1986. – 648 с.
6. Гун, Р.Б. Нефтяные битумы / Р.Б. Гун. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
7. Мановян, А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа : учебное пособие для вузов. - 2-е изд. / А.К. Мановян. – М.: Химия, 2001. – 568 с.
8. ГОСТ 2477-2014. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды (метод Дина-Старка). - Введ. 2016-07-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 12 с.
9. ГОСТ Р 56340-2015. Жидкости органические. Определение воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру. - Введ. 2016-01-01. – М.: Стандартинформ, 2015. – 12 с.
10. ГОСТ 21534-76. Методы определения содержания хлористых солей. - Введ. 1977-01-01. – М.: Издательство стандартов, 2003. – 12 с.
11. ГОСТ 6370-83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей. - Введ. 1984-01-01. – М.: Стандартинформ, 2006. – 7 с.
12. Нефть и газ Инфо. Режим доступа - <https://oilgazinfo.ru/himiya-nefti/fraktsionnyj-sostav-nefti-i-nefteproduktov>.
13. Шишмина, Л.В. Изучение физико-химических свойств нефти и газа. Лабораторный практикум : учебное пособие / Л.В. Шишмина, О.В. Носова. – Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2011. – 197 с.

14. ГОСТ 11851-85. Нефть. Метод определения парафина. - Введ. 1986-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 13 с.
15. ГОСТ 6994-74. Нефтепродукты светлые. Метод определения ароматических углеводородов. - Введ. 1976-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 6 с.
16. ГОСТ 27808-88. Парафины нефтяные жидкие. Определение ароматических углеводородов спектрофотометрическим методом. - Введ. 1989-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1988. –11 с.
17. ГОСТ 31872-2012. Нефтепродукты жидкие. Определение группового углеводородного состава методом флуоресцентной индикаторной адсорбции. - Введ. 2014-07-01. – М.: Стандартиформ, 2013. – 14 с.
18. ГОСТ 32918-2014. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов. - Введ. 2017-07-01. – М.: Стандартиформ, 2016. – 16 с.
19. ГОСТ 32404-2013. Нефтепродукты. Метод определения содержания в топливе фактических смол выпариванием струей. - Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартиформ, 2014. – 16 с.
20. ГОСТ Р 8.599-2003. Плотность и объем нефти. Таблицы коэффициентов пересчета плотности и массы. - Введ. 2003-11-01. – М.: Издательство стандартов, 2003. – 46 с.
21. Анализ нефти. Оборудование для контроля качества товарной нефти. ГОСТ Р 51858-2002. – 2010. – 16 с.
22. Вержичинская, С. В. Химия и технология нефти и газа : учеб. пособие / С.В. Вержичинская, Н.Г. Дигуров, С.А. Синицин. – Москва : Форум, 2015. – 416 с.
23. ГОСТ 33-2000. (ИСО 3104-94). Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. - Введ. 2002-01-01. – М.: Стандартиформ, 2008. – 22 с.
24. ГОСТ 33-2016. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. - Введ. 2018-07-01. – М.: Стандартиформ, 2017. – 34 с.

25. ГОСТ 6258-85. Нефтепродукты. Метод определения условной вязкости. - Введ. 1986-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 8 с.
26. ГОСТ 1929-87. Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре. - Введ. 1988-07-01. – М.: Издательство стандартов, 2002. – 8 с.
27. ГОСТ 33092-2014. Нефтепродукты. Определение цвета автоматическим трехцветным спектрофотометром. - Введ. 2016-07-01. – М.: Стандартиформ, 2015. – 12 с.
28. ГОСТ Р 51933-2002. Нефтепродукты. Определение цвета на хромометре Сейболта. - Введ. 2003-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 12 с.
29. ГОСТ 32329-2013. Нефтепродукты. Определение коррозионного воздействия на медную пластинку. - Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартиформ, 2014. – 19 с.
30. ГОСТ 8226-2015. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. - Введ. 2017-01-01. – М.: Стандартиформ, 2016. – 35 с.
31. ГОСТ 511-2015. Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа. - Введ. 2017-01-01. – М.: Стандартиформ, 2016. – 45 с.
32. ГОСТ 10373-75. Бензины автомобильные для двигателей. Методы детонационных испытаний. - Введ. 1977-07-01. – М.: Издательство стандартов, 1981. – 31 с.
33. ГОСТ 3338-2015. Бензины авиационные. Метод определения сортности на богатой смеси. - Введ. 2017-01-01. – М.: Стандартиформ, 2016. – 16 с.
34. Леонтьева, А.И. Разработка антидетонационных добавок к бензинам с использованием наноматериалов, обеспечивающих полное сгорание топлива / А.И. Леонтьева, А.В. Выжанов, А.Х. Альчаабави, А.С. Егорова // Современные тенденции развития науки и технологий. – № 12-1. – 2016. – С. 48-51.
35. ГОСТ 32508-2013. Топлива дизельные. Определение цетанового числа. - Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартиформ, 2016. – 42 с.

36. Безюков, О.К. Современные присадки к дизельному топливу / О.К. Безюков, В.А. Жуков, М.М. Маад // Вестник Астраханского государственного технического университета. – № 1 (61). – 2016. – С. 28-33.
37. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа: учеб. пособие / В.Д. Рябов. – М.: ИД ФОРУМ, 2012. – 336 с.
38. Рябов, В.Д. Упражнения и задачи по курсу «Химия нефти и газа» : учеб. пособие / В.Д. Рябов, Р.З. Сафиева. – М.: 2004. – 24 с.
39. Иванова, Л.В. ИК-спектметрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л.В. Иванова, Р.З. Сафиева, В.Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. – Т. 13. – № 4. – 2008. – С. 869-874.
40. Нугуманов Р.М. Сероорганические соединения бензинового дистиллята Илишевской нефти / Р.М. Нугуманов, Е.Г. Галкин, М.А. Парфенова, Н.К. Ляпина // Башкирский химический журнал. – Т. 17. – № 5. – 2010. – С. 82-88.
41. Егазьянц, С.В. Хроматографические методы анализа нефтепродуктов // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – Т. 50. № 2. – 2009. – С. 75-99.
42. Клочков, В.В. Качественный и количественный состав образцов нефти, добытой на различных месторождениях, по данным ЯМР-спектроскопии / В.В. Клочков, С.В. Ефимов, Б.Я. Маргулис // Ученые записки Казанского университета. Естественные науки. – Т. 154, кн. 1. – 2012. – С. 119-125.
43. Ганеева, Ю.М. Особенности самоорганизации асфальтеновых молекул в тяжелых нефтях при варьировании соотношений нефть : осадитель / Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, В.И. Морозов, Г.В. Романов // Нефтехимия. – Т. 53. – № 4. – 2013. – С. 254.
44. Якубова, С.Г. Особенности состава асфальтенов и смол высоковязкой и сверхвязкой нефтей месторождений Татарстана / С.Г. Якубова, Г.Р. Абилова, Э.Г. Тазеева, К.О. Синяшин, Д.В. Милордов, Д.Н. Борисов, П.И. Грязнов, Н.А. Миронов, Ю.Ю. Борисова, М.Р. Якубов // Нефтяная провинция. № 4 (12). – 2017. – С. 31-55.

45. Руководство к лабораторным работам по курсу «Физическая технология топлива». Уфа. - 2000. Режим доступа - <http://pandia.ru/text/77/152/10305.php>
46. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. - Введ. 1987-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 36 с.
47. ГОСТ Р 51069-97. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром. - Введ. 1998-07-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 12 с.
48. ГОСТ Р 8.610-2004. Плотность нефти. Таблицы пересчета. - Введ. 2005-06-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 16 с.
49. Туманян, Б.П. Практические работы по технологии нефти. Малый лабораторный практикум / Б.П. Туманян. – М.: Изд-во «Техника», ТУМА ГРУПП, 2006. – 160 с.
50. Волкова, К.В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К.В. Волкова, М.В. Успенская, Е.Н. Глазачева. – СПб: Университет ИТМО, 2015. – 89 с.
51. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. - Введ. 2001-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 26 с.
52. ГОСТ Р 51105-97. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин. Технические условия. - Введ. 1999-01-01. – М.: Стандартиформ, 2009. – 24 с.
53. ГОСТ Р 51866-2002. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. - Введ. 2002-07-01. – М.: Стандартиформ, 2009. – 45 с.
54. ГОСТ 32513-2013. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия. - Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартиформ, 2014. – 15 с.
55. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. - Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартиформ, 2014. – 14 с.
56. ГОСТ 32511- 2013. Топливо дизельное евро. Технические условия. - Введ. 2015-01-01. – М.: Стандартиформ, 2014. – 20 с.

57. ГОСТ 6307-75. Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей. - Введ. 1977-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 4 с.
58. ГОСТ 5985-79. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа. - Введ. 1980-01-01. – М.: Стандартиформ, 2009. – 8 с.
59. Справочник химика XXI. Химия и химическая технология <http://chem21.info/info/87953/>
60. ГОСТ 2070-82. Нефтепродукты светлые. Методы определения содержания иодных чисел и содержания непредельных углеводородов. - Введ. 1983-07-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 6 с.
61. ГОСТ 20287-91. Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания. - Введ. 1992-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 14 с.
62. ГОСТ 33910-2016. Нефтепродукты. Определение температуры застывания. Автоматический метод с импульсным давлением. - Введ. 2018-07-01. – М.: Стандартиформ, 2017. – 11 с.
63. ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле. - Введ. 1977-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 7 с.
64. ГОСТ 4333-87. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. - Введ. 1988-07-01. – М.: Стандартиформ, 2008. – 9 с.
65. ГОСТ 4333-2014. Нефтепродукты. Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. - Введ. 2016-07-01. – М.: Стандартиформ, 2015. – 20 с.
66. ГОСТ 12329-77. (СТ СЭВ 4535-84) Нефтепродукты и углеводородные растворители. Метод определения анилиновой точки и ароматических углеводородов. - Введ. 1978-07-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 4 с.
67. Рефрактометр ИРФ-454 Б2М. Руководство по эксплуатации. – 16 с.

Приложение А

Объемы приемосдаточного и контрольного анализов нефтепродуктов

Вид нефтепродукта	Приемосдаточный анализ	Контрольный анализ
1	2	3
Топлива для реактивных двигателей	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20°C 2. Содержание механических примесей и воды (визуально) 3. Фракционный состав² 4. Содержание водорастворимых кислот и щелочей (ВКЩ)² 5. Кинематическая вязкость при 20 °С (при необходимости)¹ 6. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле¹ 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Содержание механических примесей и воды (визуально) 3. Кинематическая вязкость при 20 °С 4. Фракционный состав 5. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле 6. Содержание ВКЩ 7. Содержание фактических смол 8. Испытание на медной пластинке 9. Температура кристаллизации
Бензины авиационные	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Цвет и прозрачность 3. Содержание механических примесей и воды (визуально) 4. Фракционный состав 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Содержание механических примесей и воды (визуально) 3. Фракционный состав 4. Содержание ВКЩ 5. Содержание фактических смол 6. Октановое число 7. Цвет и прозрачность
Бензины автомобильные	<ol style="list-style-type: none"> 1. Цвет 2. Плотность при 20 °С 3. Содержание механических примесей и воды (визуально) 4. Фракционный состав 5. Содержание ВКЩ² 6. Октановое число^{2*} 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Цвет 2. Плотность при 20 °С 3. Содержание механических примесей и воды (визуально) 4. Фракционный состав 5. Содержание фактических смол 6. Октановое число* 7. Испытание на медной пластинке² 8. Содержание ВКЩ²
Бензин прямой перегонки (для экспорта)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Фракционный состав 3. Содержание механических примесей и воды (визуально) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Фракционный состав 3. Содержание механических примесей и воды 4. Содержание свинца

1	2	3
Топливо дизельное, моторное и печное бытовое	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Содержание механических примесей и воды (визуально) 3. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле* 4. Фракционный состав^{2*} 5. Массовая доля серы* 6. Содержание ВКЩ² 7. Коэффициент фильтруемости² 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Содержание механических примесей и воды (визуально) 3. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле 4. Фракционный состав 5. Массовая доля серы 6. Содержание ВКЩ 7. Температура помутнения и застывания 8. Предельная температура фильтруемости 9. Содержание фактических смол 10. Коэффициент фильтруемости
Мазуты топочный и флотский	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Массовая доля воды 3. Температура вспышки 4. Содержание ВКЩ* 5. Содержание механических примесей (визуально) 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Массовая доля воды 3. Массовая доля механических примесей 4. Вязкость условная 5. Содержание ВКЩ 6. Температура вспышки 7. Массовая доля серы
Растворитель нефтяной	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Содержание механических примесей и воды 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Содержание механических примесей и воды 3. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле 4. Испытание на образование масляного пятна
Керосины осветительные и для технических целей	<ol style="list-style-type: none"> 1. Цвет 2. Плотность при 20 °С 3. Содержание механических примесей и воды 4. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Цвет 2. Плотность при 20 °С 3. Содержание механических примесей и воды 4. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле 5. Фракционный состав 6. Содержание ВКЩ 7. Высота некопящего пламени (для керосина осветительного)
Масла	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Прозрачность (для турбинного и трансформаторного масел) 3. Температура вспышки* 4. Вязкость кинематическая* 5. Содержание ВКЩ* 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Плотность при 20 °С 2. Содержание воды 3. Содержание механических примесей 4. Прозрачность (для турбинного и трансформаторного масел) 5. Температура вспышки 6. Вязкость кинематическая 7. Щелочное число 8. Кислотное число

1	2	3
Нефтепродукты отработанные	В объеме ГОСТ 21046-2015	В объеме ГОСТ 21046-2015
Смазки	Не определяется	Не определяется
Рабочие жидкости для гидравлических систем	1. Внешний вид 2. Плотность при 20 °С	1. Внешний вид 2. Плотность при 20 °С 3. Содержание воды 4. Содержание механических примесей 5. Температура вспышки 6. Вязкость кинематическая 7. Кислотное число

* Определяется при необходимости (при наличии экспресс-методов).

¹ Определяется только в организациях трубопроводного транспорта.

² Не определяется в организациях трубопроводного транспорта.

Приложение Б

Паспорт качества нефтепродукта

Знак
соответствия

Отметка о сертификации
(декларации) нефтепродукта

наименование организации, выдавшей паспорт

Паспорт № _____

Наименование продукта _____

марка

Нормативный документ (ГОСТ, ТУ) _____

Сведения о сертификате соответствия _____

№ сертификата, срок действия, орган, выдавший сертификат, и т.д.

Завод-изготовитель (организация нефтепродуктообеспечения) _____

Юридический адрес _____

Дата изготовления _____

Номер резервуара _____ уровень наполнения (мм) _____

количество (кг) _____

Дата проведения анализа _____

Наименование показателя	Норма по ГОСТ (ТУ)	Фактически

Знаком * отмечают показатели, предоставляемые лабораторией по паспорту поставщика

Заключение _____

М.П.

« ____ » _____ 20 ____ г. Начальник _____ лаборатории.

Приложение В

Акт отбора проб нефтепродуктов

от «___» _____ 20__ г.

Комиссия в составе председателя _____

и членов _____

от _____ произвела отбор проб нефтепродуктов согласно следующему перечню:

Номер пробы	Наименование нефтепродукта (марка по ГОСТ, ТУ)	Место отбора пробы (резервуар, транспортное средство, тара и др.)	Количество отобранной пробы, л	Количество нефтепродукта, от которого отобрана проба, т	Вид анализа или перечень контролируемых показателей	Наименование поставщика и дата отгрузки

Пробы отобраны согласно ГОСТ 2517 в чистую, сухую посуду и опечатаны печатью с оттиском _____

Пробы отобраны для анализа в лаборатории _____

Председатель комиссии _____

Члены комиссии _____

Представитель незаинтересованной организации¹ _____

¹ Подпись ставится, если проба отбирается для арбитражного анализа.

Приложение Г

Журнал регистрации проб нефтепродуктов

Номер пробы	Наименование нефтепродукта (марка по ГОСТ, ТУ)	Дата отбора пробы (дата приема на анализ)	Количество отобранной (принятой) пробы, л	Откуда отобрана проба ¹ (резервуар, транспортная тара)	Номер резервуара (хранилища), в который слит (помещен) нефтепродукт	Объем анализа (приемосдаточный, контрольный, в объеме требований нормативного документа)	Куда направлена проба для анализа (дата окончания анализа)	Дата окончания срока хранения пробы	Отметка об отправке пробы (арбитражной пробы) или об уничтожении пробы	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

¹Указывается номер резервуара, цистерны, транспорта, название танкера или баржи, номер партии нефтепродукта в таре. Если проба поступила из другого предприятия, то указывается наименование предприятия и номер акта отбора проб этого предприятия.

Приложение Д

Журнал выдачи паспортов качества

Порядковый номер паспорта	Номер пробы по журналу регистрации проб	Наименование нефтепродукта (марка по ГОСТ, ТУ)	Номер резервуара (партии)	Дата выдачи паспорта	Получатель (организация)	Подпись получателя	Номер товарно-транспортной накладной	Примечание
1	2	3	4	5	6	7	8	9

(подпись)

(инициалы, фамилия)

Приложение Ж

Журнал анализа масел

Резервуар (партия) № _____

Номер по журналу регистрации проб	Наименование масла (марка по ГОСТ, ТУ)	Дата изготовления (поступления) и откуда поступило масло (из какого резервуара перекачано)	Наименование организации, проводившей анализ	Дата окончания анализа	Плотность при 20 °С, г/см ³	Вязкость кинематическая, мм ² /с					Индекс вязкости	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	Температура вспышки в открытом тигле, °С	Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	Коксуемость, %	Зольность сульфатная, %	Щелочное число, мг КОН на 1 г масла	Цвет на колориметре ЦНТ, ед. ЦНТ	Массовая доля механических примесей, %	Массовая доля воды, %	Массовая доля водорастворимых кислот и щелочей	Число эмульсии, мин	Температура застывания, °С	Коррозионность на пластинках		
						при минус 40 °С	при температуре 0 °С	при температуре 20 °С	при температуре 50 °С	при температуре 100 °С														из свинца, г/м ²	из меди, г/м ²	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	

Моющие свойства по ПЗВ, баллы	Стабильность по индукционному периоду образования в теч. 50 ч	Степень чистоты, мг на 100 г масла	Массовая доля активных элементов, %				Склонность к ценообразованию			Трибологические характеристики			Совместимость с резинами, %	Стабильность против окисления			Коррозия на стальной стержень	Массовая доля серы, %	Массовая доля фенола в безводном масле, %	Смазывающие свойства, определенные на 4-шариковой машине		Заклечение о качестве масла	Отметка о полном израсходовании масла (дата отгрузки, когда и куда перекачано, дата зачистки)					
			кальций	цинк	фосфор	барий	при 24 °С	при 94 °С	при 24 °С после 94 °С	индекс задира, кгс (н)	нагрузка сваривания, н	показатель износа, мм		массовая доля осадка, %	кислотное число, мг КОН/г	содержание летучих кислот, %				критическая нагрузка, кгс	показатель износа, мм							
27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	

Приложение 3

Журнал анализа консистентных смазок и технических жидкостей

Резервуар (партия) № _____

Номер по журналу регистрации проб	Наименование нефтепродукта (марка по ГОСТ, ТУ)	Дата изготовления (поступления) и откуда поступил продукт (из какого резервуара перекачан)	Наименование организации, проводившей анализ	Дата окончания анализа	Внешний вид, запах	Цвет и прозрачность	Температура каплепадения, °С	Плотность (пенетрация), г/см ³	Показатель преломления	Массовая доля механических примесей, %	Массовая доля водорастворимых кислот и щелочей	Массовая доля воды, %	Вязкость, мм ² /с		Фракционные данные			
													при 50 (100) °С	при 20 (0)°С	начало перегонки (температура кипения), °С	фракция выкипающая до 150 °С, %	остаток, выкипающий выше 150 °С, % (конец кипения, °С)	потери, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19

Крепость спирта, %	Кислотность (кислотное число), мг КОН на 100 см ³ (мг КОН на 1 г)	Температура застывания (начала кристаллизации), °С	Температура вспышки в открытом тигле, °С	Содержание диатрий фосфата, г/литр	Содержание диоксида, %	Содержание хлоридов, % (смешиваемость с водой)	Содержание молибденового натрия, % (растворимость в топливе)	Содержание свободных органических кислот, %	Содержание свободной щелочи, %	Водородный показатель, ед. рН							Заключение о качестве нефтепродукта	Отметка о полном израсходовании нефтепродукта (дата отгрузки, когда и куда перекачан, дата зачистки)
20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	

Приложение И

Журнал анализа отработанных нефтепродуктов

Номер по журналу регистрации проб	Наименование группы отработанных нефтепродуктов	Дата поступления пробы	Дата окончания анализа пробы	Наименование организации-поставщика отработанных нефтепродуктов	Откуда отобрана проба ¹ (резервуар, транспортное средство, тара)	Наименование контролируемого показателя по ГОСТ 21046								Заключение по результатам анализа
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

¹ Указываются номер резервуара, цистерны, транспорта, название танкера или баржи, номер партии нефтепродукта в таре. Если проба поступила из другой организации, то указываются наименование организации и номер акта отбора проб этой организации.

Приложение К

УТВЕРЖДАЮ
 Руководитель организации
 «__» _____ 20__ г.

График проведения анализов хранимых нефтепродуктов на 20__ г.

Наименование нефтепродукта	Номер резервуара (партии)	Дата последнего анализа		Янв.	Фев.	Март	Апр.	Май	Июнь	Июль	Авг.	Сент.	Окт.	Нояб.	Дек.	Отметка об отправлении пробы на анализ
		контрольного	в объеме требований нормативного документа													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17

«__» _____ 20__ г. Начальник лаборатории _____

Приложение Л

Регистрации некондиционных нефтепродуктов

Наименование некондиционного нефтепродукта (марка по ГОСТ, ТУ)	Количество, м ³	Номер резервуара	Номер паспорта на некондиционный нефтепродукт и дата его выдачи	Показатель, по которому нефтепродукт не соответствует требованиям нормативной документации	Отметка о принятых мерах
1	2	3	4	5	6

Примечание. В графе 6 приводятся следующие данные:

- номер и дата акта комиссии по расследованию причин порчи нефтепродукта и ее рекомендации по дальнейшему использованию нефтепродукта;
- решение руководства;
- реализация принятого решения

Приложение М

График поверки средств измерений

Вид измерений

№ п/п	Наименование, тип, заводское обозначение	Метрологические характеристики		Периодичность поверки (месяцы)	Дата последней поверки	Место проведения последней поверки	Сроки проведения последней поверки	Сфера государственного метрологического контроля
		класс точности, погрешности	предел (диапазон) измерений					
1	2	3	4	5	6	7	8	9

Руководитель _____
 (наименование юридического лица) (физическое лицо)