

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА И СВОЙСТВ КАУСТОБИОЛИТОВ**

**Учебно-методическое пособие**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Химический факультет

# **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СОСТАВА И СВОЙСТВ КАУСТОБИОЛИТОВ**

*Учебно-методическое пособие*

Для студентов университетов направления 04.03.01 «Химия»  
и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Томск  
2018

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией  
химического факультета

Протокол № 44 от 16.10.2017 г.

Председатель МК ХФ В. В. Хасанов

Учебно-методические указания к проведению лабораторных работ адресованы студентам IV – V курсов химического факультета, обучающимся по направлениям 04.03.01 «Химия» и 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия». Содержат материалы лабораторных практикумов, сопровождающих курсы лекций по дисциплинам «Химия нефти» и «Теоретические основы переработки нефти». Лабораторные работы посвящены определению химических, физических и физико-химических показателей различных каустобиолитов: горючих сланцев, природных битумов, нефтей, нефтяных фракций и нефтепродуктов. Для самостоятельной подготовки к выполнению лабораторных работ в пособии имеется краткое изложение необходимого для их выполнения теоретического материала, а также контрольные вопросы. Методические указания сопровождаются разделом техники безопасности и списком рекомендованной литературы.

Учебно-методические указания предназначены для студентов, а также магистрантов, аспирантов и научных сотрудников, специализирующихся в области химии нефти.

Составители:

Е.Б. Кривцов, ст. преп., канд. хим.наук,

Л.Д. Стахина, доцент, канд. хим. наук

Рецензент: Е.М. Березина, канд. хим. наук, доцент каф. ВМС и нефтехимии ХФ ТГУ

## **ВВЕДЕНИЕ**

Нефть и газ, природные битумы, горючие сланцы, а также другие природные органические соединения составляют особую группу минеральных образований земной коры. Их называют горючими ископаемыми, или каустобиолитами (от греч. "каусто" – горючий, "биос" – жизнь, "литос" – камень). Возникли они в результате преобразований органического вещества, первоисточником которого являлись остатки живых организмов. Общая направленность этих преобразований, начинающихся на земной поверхности (или на дне водоемов) и продолжающихся по мере накопления отмерших организмов и их погружения в недра земной коры, состоит в постепенном обогащении органического вещества углеводородом, гетероатомными соединениями.

Нефть и газ относятся к категории важнейших полезных ископаемых и в современном мире являются основными источниками энергии. В процессе переработки из них получают ценные продукты, используемые как топлива, масла, а также сырье для производства пластических масс, синтетических каучуков и смол, волокон и моющих средств, лекарственных препаратов и индивидуальных соединений. При добыче нефть подвергается первичной подготовке. Подготовленная нефть поступает на первичную и вторичную переработку. На каждом этапе необходим лабораторный анализ свойств и состава нефти и нефтепродуктов.

Учебно-методические указания к проведению лабораторных работ раскрывают последовательность анализов от этапа добычи, первичной подготовки и до полного физико-химического анализа состава товарной нефти, а также горючих каустобиолитов, с целью выявления оптимального пути их переработки. Каждая из включенных лабораторных работ содержит подробное описание методики проведения анализа, что дает возможность использовать данное учебное пособие в качестве методического материала для студентов.

## 1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Лабораторные работы по курсам «Химия нефти» и «Теоретические основы переработки нефти» проводятся в специально оборудованной химической лаборатории. В общее пользование в лаборатории предоставляются аналитические весы, электрические плитки, сушильные шкафы, муфельная печь, работа с которыми требует строгого соблюдения правил и требований, изложенных в инструкциях к этим приборам.

За каждым студентом на время проведения практикума закрепляется постоянное место на рабочем столе. Кроме того каждому работающему в лаборатории для индивидуального пользования выделяются необходимая посуда (химические стаканы, пробирки, пипетки, мерные цилиндры, колбы, воронки, стеклянные палочки, др.) и лабораторные принадлежности (металлический штатив с набором лапок и колец, асбестовая сетка, др.), которые по окончании практикума обязательно возвращаются и сдаются лаборанту в чистом и рабочем состоянии.

В процессе работы необходимо содержать рабочее место в чистоте и порядке и не загромождать его посторонними предметами (ненужной посудой, материалами, личными вещами, др.). В химической лаборатории следует особенно строго соблюдать правила внутреннего распорядка и технику безопасности, с которыми выполняющие практикум знакомятся в первый же день работы. Нарушение их может привести к несчастным случаям!

В химической лаборатории часто приходится иметь дело с ядовитыми соединениями, легко воспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ), различными электроприборами. Опыт, накопленный в течение многих лет, показывает, что при несоблюдении определенных мер предосторожности и правил поведения, работа в лаборатории не безопасна для здоровья не только самого экспериментатора, но и окружающих людей. Поэтому прежде чем приступить к работе, необходимо тщательно изучить правила техники безопасности и строго выполнять их.

Лабораторная работа невозможна без выполнения таких обязательных в химической лаборатории операций как взвешивание, перегонка, растворение, фильтрование, высушивание и прокаливание веществ.

### *1.1. Общие правила работы в лаборатории*

Перед началом работы в химической лаборатории необходимо ознакомиться со свойствами химических реактивов, продуктов реакций и синтезируемых веществ, их токсичностью, пожаро- и взрывоопасностью, мерами первой помощи. Необходимо надеть спецодежду и иметь при себе индивидуальные средства защиты.

Работать в химической лаборатории разрешается только при наличии исправной приточно-вытяжной вентиляции. Приточно-вытяжная вентиляция включается за 30 мин до начала работы и выключается по окончании рабочего дня. Все работы, связанные с выделением вредных паров и газов должны проводиться в вытяжных шкафах.

По окончании работы, использованную химическую посуду и приборы, содержащие кислоты, щелочи и другие едкие или ядовитые вещества, нужно освободить от остатков химических веществ и сразу вымыть. Остатки и отходы химических веществ перед сливом в бутылку следует нейтрализовать. Сливать в раковину химические вещества запрещается. По окончании работы необходимо тщательно проверить своё рабочее место, убрать его. Выключить все газовые, электрические и др. приборы.

При выполнении анализов каждый студент должен понимать, что все работы в химической лаборатории потенциально опасны для здоровья человека, но при полном понимании происходящих химических и физических процессов, при точном выполнении отдельных операций и принятии мер предосторожности проведение работ не представляет никакой опасности. Необходимо также хорошо знать физические, химические свойства исходных, промежуточных и конечных веществ, их токсичность.

Перед началом работы студенты сдают допуск к работе, включающий теоретические основы того раздела учебно-методических указаний, которому посвящено практическое задание, а также экспериментальную часть работы. По результатам эксперимента студент оформляет отчет по работе, содержащий: название работы, цель работы, краткое теоретическое введение, экспериментальную часть, выводы и список использованной при выполнении задания литературы. Каждому работающему в лаборатории следует строго соблюдать следующие общие правила работы:

1. Перед выполнением каждой конкретной работы хорошо изучить относящийся к ней теоретический материал, составить план действий, провести необходимые расчеты, найти нужные справочные данные. Тогда лабораторные занятия будут более полезными и продуктивными.

2. Проводить лабораторную работу, внимательно ознакомившись с методикой и техникой ее выполнения. Все отступления от методики должны быть согласованы с преподавателем.

3. Пренебрежение техникой безопасности недопустимо!

4. В лаборатории должна быть медицинская аптечка, содержащая мазь от ожогов, стерильные вату и бинт, растворы йода, борной кислоты, бикарбоната натрия, перманганата калия. Студенты и лаборанты должны владеть приемами первой медицинской помощи и уметь ее оказывать в случае необходимости.

5. Лабораторную работу выполнять индивидуально, но обязательно в присутствии других студентов, лаборанта или преподавателя. Работать только в халате.

6. Использовать анализируемые образцы и химические реактивы в необходимых и достаточных количествах. Неизрасходованные образцы и реактивы сдавать лаборанту.

7. Не загромождать рабочее место. Запрещается класть на рабочий стол книги, портфели, еду, одежду и т.п.

8. Не уносить реактивы, приборы и аппараты общего пользования на свое рабочее место. Принять за правило: каждый реактив или анализируемый образец возвращать на место немедленно после использования.

9. Концентрированные растворы кислот и щелочей, остатки продуктов анализа сливать в специально отведенные для них склянки с соответствующими надписями. Бумагу и отходы безопасных твердых веществ выбрасывать в урну.

10. Все работы с вредными веществами и легковоспламеняющимися жидкостями проводить под тягой в шкафу. Под тягой наливать концентрированные растворы кислот, щелочей, углеводов и не переносить их на свое рабочее место.

11. Каждую склянку закрывать предназначенной только для неё пробкой или крышкой. Объем каждого раствора отмерять предназначенными только для него пипеткой или мерным цилиндром.



12. Горячие приборы и посуду ставить на специальные подставки из огнеупорной керамики или асбеста.

13. Соблюдать в лаборатории тишину и рабочий порядок. Внимательная и аккуратная работа предохранит от пореза рук стеклом, ожогов горячими предметами и концентрированными растворами кислот и щелочей!

14. По окончании работы тщательно вымыть использованную химическую посуду и приборы, поместить в предназначенное для хранения место, вытереть поверхность рабочего стола влажной тряпкой, выключить электрические приборы, вытяжные шкафы, воду.

15. Всегда вести запись осуществляемых действий, расчетов и наблюдаемых эффектов в лабораторном журнале. Не переходить к следующей лабораторной работе, не оформив письменно уже выполненную.

### *1.2. Работа с химическими весами*

Взвешивание исходных веществ – это практически всегда первая операция при выполнении многих лабораторных работ. Для проведения работы очень часто взвешивание исходных образцов в необходимом, предварительно рассчитанном количестве, проводится с точностью до 0,01 г, для чего используются обычные теххимические весы с точным разновесом. Взвешивание с более высокой точностью производится на электронных платформенных (до 0,001 г) или аналитических (до 0,0002 г) весах. Обучение работе на этих весах в соответствии с прилагаемыми к ним инструкциями проводится под руководством лаборанта или преподавателя. Эти весы следует использовать при определении массы продукта для более точного расчета его выхода (в %) в сравнении с заданным и погрешностей (абсолютной и относительной) опыта.

Следует всегда помнить, что любые весы требуют аккуратного и внимательного обращения с ними.

В одном опыте или синтезе рекомендуется проводить взвешивание на одних и тех же весах в целях уменьшения систематической погрешности, вносимой прибором.

### *1.3. Работа с растворами кислот, щелочей*

Использование растворов кислот и щелочей необходимо для создания нужной среды (кислой или щелочной), анализе кислых компонентов в нефти и нефтепродуктах. Кислоты и щелочи – одни из самых опасных веществ, об этом нужно всегда помнить и строго соблюдать правила обращения с ними и с их растворами! Эти вещества, попав в желудок или в легкие в виде паров, в определенных концентрациях вызывают тяжелейшее отравление. Кислоты, особенно соляная, серная и азотная, а также щелочи вызывают ожоги кожи. Если на кожу попала концентрированная кислота, то ее следует тотчас же смыть большим количеством воды из крана, после чего обработать пораженное место 5 %-ным раствором питьевой соды или разбавленным раствором аммиака; при попадании на кожу щелочи тщательно промыть водой, а затем – разбавленным раствором борной или уксусной кислоты. Лучшей мерой предосторожности является работа с малыми количествами этих опасных реактивов.

#### *1.4. Работа с легковоспламеняющимися веществами*

Огнеопасные вещества, такие как нефть, нефтяные фракции, нефтепродукты, спирты, эфиры, бензин, толуол и другие углеводороды, надо держать подальше от огня. Каждый студент должен знать, где в лаборатории находятся простейшие средства огнетушения: вода, песок, кошма (асбестовое одеяло), огнетушитель, а также уметь ими пользоваться.

Следует учитывать, что многие соединения, входящие в состав нефтяных образцов, являются ядовитыми и вредными для здоровья, поэтому работу с ними следует проводить в вытяжном шкафу.

Запрещается:

- глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха;
- пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории.

К легковоспламеняющимся жидкостям (ЛВЖ) в соответствии с ГОСТ 12004-76 относятся жидкости, способные самостоятельно гореть после удаления источника зажигания и имеющие температуру вспышки не выше 61 °С (в закрытом тигле) или 66 °С (в закрытом тигле).

Работа с ЛВЖ должна проводиться в вытяжном шкафу при работающей вентиляции с использованием предохранительных очков

и экранов. Содержание ЛВЖ в воздухе рабочей зоны не должно превышать предельно допустимых концентраций (ПДК). Примеры ЛВЖ:

Толуол ( $C_6H_5CH_3$ ). Воздействие на организм: в высоких концентрациях пары толуола действуют наркотически; при длительном воздействии низких концентраций появляются изменения в крови. Толуол сильнее бензола действует на центральную нервную систему; сильнее сказывается его раздражающее действие, слабее выражено его воздействие на систему кроветворения. ПДК =  $0,1 \text{ мг/м}^3$ . Меры предосторожности: использование противогазов и респираторов. Обязательна герметизация емкостей с толуолом и вентиляция помещений в процессе работы. Периодические медосмотры (1 раз в 6 месяцев).

Гексан ( $C_6H_{14}$ ). Воздействие на организм: как и все предельные углеводороды, гексан является сильным наркотиком. Практическое действие предельных углеводородов ослабляется ничтожной растворимостью их в воде и крови, вследствие чего значения опасных концентраций в воздухе достаточно высоки. Нормальные предельные углеводороды более ядовиты, чем соответствующие изо соединения. ПДК =  $300 \text{ мг/м}^3$ .

Примеры легкокипящих растворителей.

Четыреххлористый углерод ( $CCl_4$ ). Воздействие на организм: наркотик. При любом пути поступления в организм вызывает тяжелые повреждения печени. Одновременно поражаются и другие органы: почки, сосуды легких. Наиболее опасным следствием токсического действия считается изменение уровня ряда ферментов крови. Прием алкоголя во время вдыхания паров  $CCl_4$ , охлаждение, повышенное содержание кислорода в воздухе усиливают токсическое действие. ПДК =  $20 \text{ мг/м}^3$ . Меры предосторожности: устранение контакта с кожей, защитные перчатки, нарукавники, фартук с покрытием из полихлорвинила. Запрещается применять  $CCl_4$  в качестве обезжиривающего средства. Обязательна местная и общая вентиляция, маркировка емкостей с указанием на ядовитость.

Хлороформ ( $CHCl_3$ ). Воздействие на организм: наркотик, действующий токсически на обмен веществ и внутренние органы, в особенности на печень. Действие сходно с  $CCl_4$ , но слабее, что, возможно, связано с меньшей способностью к образованию свободных

радикалов. ПДК = 1 мг/м<sup>3</sup>. Меры предосторожности: аналогичны мерам предосторожности с четыреххлористым углеродом.

ЛВЖ необходимо хранить в отдельных помещениях, соблюдая все меры предосторожности, предусмотренные специальными инструкциями. Постоянное хранение ЛВЖ в лабораториях запрещается, в помещениях должны находиться количества, не превышающие дневную норму в потребности в ЛВЖ.

В лабораториях запрещается нагревать или перегонять в стеклянной посуде более 1 литра ЛВЖ одновременно. Перегонка жидкостей не должна проводиться до полного испарения из колбы, так как она может лопнуть и произойдет загорание нагретых паров жидкости.

Не допускается работа с ЛВЖ в помещениях, где есть открытый огонь. Запрещается выливать ЛВЖ и продукты, содержащие их, в канализацию. Отработанные жидкости следует собирать в специальную герметически закрывающуюся тару, которую в конце рабочего дня необходимо удалять из лаборатории для последующей регенерации или уничтожения.

### *1.5. Работа со стеклянной посудой, приборами*

Стекло – очень хрупкий материал, из которого изготавливаются многие предметы химической посуды: пробирки, воронки, стаканы, колбы, мерные цилиндры, мерные пипетки, бюретки, стеклянные палочки и многое другое. Поэтому при обращении со стеклянной посудой следует избегать резких ударов, падения, других действий, приводящих к ее поломке. Не прилагать чрезмерных усилий при перемешивании веществ в стакане с целью их скорейшего растворения и при смешивании реагентов стеклянной палочкой. Нельзя ставить стеклянные стаканы и колбы на разогретую поверхность электроплитки: от резкого перепада температур эти предметы могут треснуть. Не использовать в работе поломанные стеклянные палочки, колбы и стаканы с трещинами и острыми краями, так как при этом возникает опасность получить царапину или порез. В работе использовать только чистую стеклянную посуду, а по окончании работы тщательно вымыть её.

### *1.6. Основные правила электробезопасности*

При первичном включении или введении в работу электрических приборов, устройств необходимо ознакомиться с содержанием паспорта этого прибора. В дальнейшем при каждом включении электроприборов в сеть (розетку) необходимо проверить исправность вилки, питающего шнура и розетки.

Во время работы электроприборов необходимо применять такие приемы труда и располагаться относительно потенциально, опасных объектов так, чтобы была исключена возможность одновременного прикосновения к питающему шнуру с одной стороны и прибору с металлическим корпусом, трубопроводу или отопительному прибору с другой стороны.

При работе с электроприборами запрещается:

- прикасаться к металлическому корпусу, когда он включен в сеть, даже если рядом нет других потенциально опасных объектов;
- перегибать и заземлять питающие шнуры;
- разбирать и ремонтировать самостоятельно электроприборы;
- чистить от пыли экран дисплея или корпус какого-либо прибора, включенного в сеть, даже если его корпус выполнен из электроизоляционного материала;
- открывать электрические шкафы, щитки, сборки;
- оставлять без присмотра включенные в сеть какие-либо электрические приборы.

По окончании работы необходимо отключить электроприборы от сети коммутационным аппаратом прибора, затем вынуть вилку из розетки. Оставлять включенной в розетку вилку прибора, даже если он отключен собственным внутренним коммутационным аппаратом, не рекомендуется, если это не лабораторный щиток, который может быть обесточен общим вводным автоматом лабораторного электрощита.

### *1.7. Работа с электронагревательными приборами*

Для нагревания нефти, нефтепродуктов в лаборатории чаще всего используются электронагревательные приборы: электроплитки, бани, сушильные шкафы, муфельные печи. Способ применения электроплиток общеизвестен. При нагревании с их помощью нефтепродуктов в стеклянной посуде обязательно использование асбестированной металлической сетки. Длительное осторожное

нагревание (часто с целью выпаривания) в определенных температурных интервалах проводится на песчаных (200–300 °С) или других банях.

В конце выпаривания следует избегать сильного перегревания, так как это может привести к разбрызгиванию или термическому разложению оставшегося нефтепродукта.

Выпаривание можно прекратить и продолжить высушивание вещества в сушильном шкафу при температуре не выше 100–110 °С. При этой температуре в сушильном шкафу иногда сушат и химическую посуду. Вынимать нагретые в сушильном шкафу предметы следует осторожно при помощи специальных тигельных щипцов и ставить их на огнеупорные подставки или, дождавшись полного остывания. Прокаливание сорбентов, веществ с целью удаления летучих продуктов проводят в муфельных, тигельных или трубчатых печах.

Прокаливаемое в муфельной печи вещество, учитывая его химическую природу, помещают в фарфоровый, кварцевый или металлический тигель. При проведении прокаливания в трубчатой печи вещество помещается в фарфоровую посуду, которую ставят в холодную муфельную или трубчатую печь, а затем, плотно закрыв её, включают в сеть. Прокаливание проводят при установленной температуре в течение нескольких часов. Вынимать посуду с продуктом разложения следует тигельными щипцами только после полного остывания печи!

При работе с электронагревательными приборами в лаборатории следует соблюдать осторожность: располагать их вдали от легковоспламеняющихся реактивов, не касаться руками нагретых частей этих приборов, в работе использовать приборы исключительно в исправном состоянии.

## 2. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ

Достоверность, точность и воспроизводимость результатов анализа может быть обеспечена строгим выполнением следующих требований:

- проба испытуемого образца должна быть отобрана с соблюдением соответствующих правил;

- перед анализом исследуемый образец должен быть подготовлен в соответствии с требованиями методики (обезвоживание, нагрев, фильтрование, измельчение, перемешивание и т.д.);

- метод анализа, выбранный для конкретного образца нефти или нефтепродукта, должен быть рекомендован ТУ, ГОСТом России, международным стандартом ISO или предварительно проверен в нескольких лабораториях;

- при выполнении анализов необходимо строго и точно придерживаться всех без исключения указаний ГОСТов, ТУ, ISO или апробированных прописей;

- вычисление результатов анализа следует проводить с точностью, предусмотренной ГОСТом, ТУ или ISO и обеспеченных точностью соответствующих измерений.

### *Подготовка образца к анализу*

Вода и механические примеси могут оказать существенное влияние на определение физико-химических показателей сырой нефти, такие как плотность, вязкость, молекулярная масса низкотемпературные свойства и др. Поэтому, во избежание искажения результатов перед проведением анализов следует удалить воду и механические примеси, предварительно определив их содержание в нефти или нефтепродуктах стандартными методами.

а) Удаление механических примесей. Механические примеси содержатся в сырой нефти в виде песка, глинистых минералов и различных солей, которые находятся во взвешенном состоянии. Перед началом проведения аналитических работ следует очистить нефть и нефтепродукты от механических примесей обычными методами фильтрования.

б) Удаление воды. С целью удаления воды из сырой нефти прибегают к специальным методам обезвоживания: отстаиванию, центрифугированию, применению специальных осушителей (прокаленный сульфат магния, сульфат натрия, деэмульгаторы).

### **3. ПЕРВИЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАУСТОБИОЛИТОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА**

#### **3.1. Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах. Обезвоживание нефти**

Содержащаяся в нефти вода может быть в трех формах: растворенная, диспергированная и свободная. Содержание растворенной воды зависит в основном от химического состава нефти, нефтепродуктов и температуры. С повышением температуры растворимость воды увеличивается во всех углеводородах. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше в ней растворимость воды.

При снижении температуры растворимость воды в нефти и нефтепродуктах уменьшается и вода может выделяться в виде дисперсных частиц, образуя водонефтяные эмульсии. В монодисперсных эмульсиях содержание воды может достигать до 74 %. В реальных условиях водонефтяные эмульсии являются полидисперсными. В нефти, поступающей со сборных пунктов на установки обезвоживания и обессоливания, размеры глобул воды находятся в пределах от 3 – 5 до 7 – 10 мкм. Эти размеры зависят от гидродинамических и других условий добычи нефти, а также степени обводненности пласта. Размеры глобул в течение года для одной и той же скважины могут меняться в пределах 5 – 12 мкм. Содержание воды в нефти может достигать до 97 %, однако большинство нефтей образуют с водой достаточно устойчивые эмульсии с содержанием воды не более 60 %. Остальная часть воды находится в свободном состоянии и легко отстаивается.

В сырой нефти обычно находится буровая вода, содержащая значительное количество минеральных солей, главным образом хлоридов натрия, магния и кальция, вызывающих сильную коррозионную коррозию оборудования технологических установок при переработке сырья. Содержание воды и солей неорганических кислот зависит от условий залегания нефти, ее добычи и транспорта. Присутствие воды в пробе нефти влияет на точность определения состава и свойств и затрудняет проведение исследований. Также



наличие воды в нефти затрудняет ее перегонку, вызывая переброс – бурное вскипание воды, пары которой увлекают за собой нефть.

В нефтепродуктах содержание воды значительно меньше, чем в нефти. 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.

Методы определения воды в нефти и нефтепродуктах могут быть разбиты на две группы: качественные и количественные.

Качественные испытания позволяют определять не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этим методам относятся пробы на прозрачность, Клиффорда, на потрескивание и на реактивную бумагу. Первые два из этих методов используют для определения воды в прозрачных нефтепродуктах. Наиболее часто применяемым методом качественного определения воды является проба на потрескивание.

В зависимости от количества присутствующей воды и того, в какой форме (эмульсионной, растворенной) она находится в нефти, используют различные способы обезвоживания. Обезвоживание нефти в лабораторных условиях проводят либо нагревом и последующей декантацией, либо с помощью реагентов, поглощающих влагу, либо перегонкой.

Для количественного определения воды в нефти и нефтепродуктах можно использовать различные их свойства, функционально связанные с содержанием в них воды: плотность, вязкость, поверхностное натяжение, диэлектрическую проницаемость, электропроводимость, теплопроводность и т. д. Заранее рассчитать вид функции, как правило, невозможно из-за неаддитивного вклада воды в

измеряемый параметр. Неаддитивность обусловлена химическим взаимодействием молекул воды и вещества. По этой причине математическую зависимость обычно находят, используя экспериментальные данные.

Другая группа методов основана на использовании химических и физико-химических свойств самой воды. К ним, например, относятся метод титрования реактивом Фишера, гидридкальциевый метод и др.

Существующие количественные методы определения воды в жидких продуктах, кроме того, делят на прямые и косвенные. К прямым методам относят метод Дина - Старка, титрование реактивом Фишера, гидридкальциевый метод и центрифугирование, к косвенным – ИК-спектрофотометрия, кондуктометрия, колориметрия и др.

Наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах – это метод Дина - Старка. Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями.

### **Лабораторная работа №1**

#### **Количественное определение воды в нефти методом Дина-Старка**

**Цель работы** – изучение методики определения массовой доли воды в составе сырой нефти, ознакомление с методами обезвоживания нефтей.

**Приборы:** водяная или масляная баня; электроплитка; приемник-ловушка (насадка Дина-Старка); обратный холодильник; испаритель роторный; круглодонная колба (500 мл); мерный цилиндр (100 мл); стеклянные или фарфоровые фрагменты (кипелки).

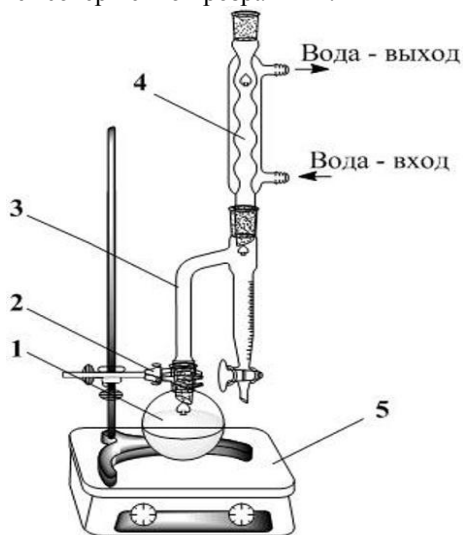
**Реактивы:** гептан (хч); толуол (хч); смесь гептан : толуол (1:1 по объему).

#### **Порядок выполнения работы**

##### **I. Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах**

Пробу нефти тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение пяти минут. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40–50 °С. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта берут навеску 100 г в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 1 (рис. 1). Затем в колбу приливают 100 мл растворителя (гептан-толуол) и содержимое

перемешивают. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных или фарфоровых фрагментов (кипелок). Колбу закрепляют (2) над водяной или масляной баней и присоединяют к отводной трубке приемника-ловушки 3 (насадка Дина-Старка). К верхней части приемника-ловушки присоединяют холодильник (4). Приемник-ловушка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой. Содержимое колбы нагревают с помощью электрической плитки (5). Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку попадали 2 – 4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным.



**Рис. 1. Прибор Дина – Старка**

1 – колба-приемник; 2 – штатив с крепежным устройством; 3 – ловушка (насадка) Дина-Старка; 4 – холодильник; 5 – эл. плитка с водяной (масляной) баней.

Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 минут. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор

разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 см<sup>3</sup> и растворитель мутный, то приемник помещают на 20-30 минут в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике-ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую  $X$  (% мас.), или объемную долю  $X_I$  (% об.) воды в нефти рассчитывают по формулам:

$$X = \frac{100 \times V}{G}; X_I = \frac{100 \times V}{V_0}$$

где:  $V$  – объем воды в приемнике-ловушке, см<sup>3</sup>;

$V_0$  – объем пробы нефти, см<sup>3</sup>;

$G$  – масса пробы нефти, нефтепродукта, г.

Результаты определения воды оформляют в виде таблицы. Объем воды в приемнике-ловушке равный 0,03 см<sup>3</sup> и меньше считается следовым количеством. Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должны превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки.

Таблица 1

**Результаты определения содержания воды в нефти**

Нефть (№ обр.)	Объем исходной нефти, мл	Объем воды в ловушке, мл	Массовая доля воды $X_{\text{мас.}}$ , %	Объемная доля воды $X_{\text{об.}}$ , %
I				
...				

## **II. Обезвоживание нефти**

Если проба нефти содержит большое количество воды, то сначала ее декантируют в делительной воронке, при необходимости нижний водный слой периодически сливают. При необходимости, в нефть добавляют деземulgатор и нагревают в делительной воронке, помещенной в сосуд с теплой водой. Если после подогрева и декантации нефть все еще содержит воду, к ней добавляют осушитель – прокаленный хлорид кальция. При обезвоживании хлоридом кальция легких нефтей в течение 2-3 суток удаляется до 97 % содержащейся в них воды.

Обезвоживание тяжелой нефти проводят нагреванием образца на водяной бане в круглодонной колбе с обратным холодильником. Для повышения эффективности обезвоживания в колбу добавляют гранулы

прокаленного хлорида кальция. Вода конденсируется в верхней части колбы, ее удаляют фильтровальной бумагой после охлаждения колбы. Эту операцию повторяют до тех пор, пока вода не перестанет конденсироваться на стенках колбы. По окончании обезвоживания нефть фильтруют через стеклоткань.

Метод обезвоживания перегонкой заключается в растворении испытуемой нефти в бензине с последующим отгоном воды вместе с бензиновыми фракциями.

### **Контрольные вопросы**

1. Как сказывается присутствие воды на переработке нефти и эксплуатационные свойства нефтепродуктов?
2. Каким методом определяют содержание воды в нефти и в чем заключается его сущность?
3. Какие требования предъявляют к товарной нефти по содержанию в ней воды, механических примесей и солей?

### **3.2. Определение состава каустобиолитов различного генезиса.**

Битумоиды – компоненты органического вещества (ОВ), извлекаемые из ОВ и породы органическими растворителями – хлороформом, бензолом, петролейным эфиром, ацетоном, спирт-бензолом, четыреххлористым углеродом и др. Битумоиды, извлекаемые различными растворителями, количественно и качественно отличаются друг от друга, поэтому необходимо указывать вид растворителя. В практике геохимических исследований и нефтепоисковых работ обычно используется хлороформ, экстрагирующий наиболее нейтральные, близкие к нефти по составу фракции ОВ, и спирт-бензол, извлекающий более кислые компоненты – смолы, кислоты. Элементный состав битумоидов изменяется в зависимости от степени катагенетического преобразования ОВ пород и генетического типа ОВ. Из органических соединений битумоидов наиболее близки по составу к нефти масла и особенно углеводороды (УВ), составляющие обычно основу этой фракции. В связи с этим изучение механизмов образования и эволюции УВ в осадочных отложениях является вопросом первостепенной важности для определения возможности генезиса нефти. В компонентном составе битумоидов выделяются те же фракции, что и в нефтях: масла, смолы

и асфальтены. Масла – это наиболее легкая фракция битумоида, растворимая в петролейном эфире и не адсорбирующаяся из этого раствора силикагелем или другим адсорбентом. Масла состоят в основном из УВ и содержат небольшое количество гетероатомных соединений и легких смол; они имеют вязкую или полужидкую консистенцию, их цвет – от светло-желтого до светло-коричневого. Масла так же, как и нефти, содержат хемофоссилии – УВ, позволяющие идентифицировать исходное вещество и проводить корреляцию ОВ – нефть. Смолы – фракция битумоидов, растворимая в петролейном эфире и адсорбируемая из этого раствора силикагелем и другими адсорбентами. Смолы отличаются от других компонентов битумоида повышенной концентрацией гетероэлементов и прежде всего кислорода.

Впервые термин «кероген» для ОВ шотландских горючих сланцев предложил английский профессор Крум-Брун в 1912 году. Впоследствии так стали называть любой тип ОВ осадочных пород. В настоящее время под понятием «кероген» обычно подразумевают ОВ, нерастворимое при нормальных условиях в обычных растворителях и получаемое после кислотной обработки и последующей дебитуминизации осадочных пород.

Кероген представляет собой наиболее важную форму органического углерода ( $C_{орг}$ ) осадочной оболочки Земли. Его общая масса в 1000 раз превышает массу угля и нефти, находящейся в природных резервуарах, и в 50 раз массу битумоидов (фракции ОВ, извлекаемой из осадков хлороформом или другими органическими растворителями) и других форм микронепти в осадочных породах. На долю керогена в этих породах приходится от 80 до 99 % всего ОВ, остальное составляют битумоиды (рис. 2).

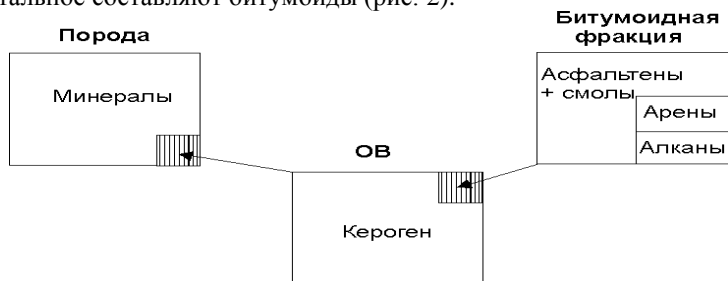


Рис. 2. Состав рассеянного органического вещества (РОВ) в осадочных породах

Кероген, являясь источником углеводородов и гетероциклических соединений нефти в процессе катагенетического созревания, служит также одним из важнейших носителей информации о генетической природе, степени зрелости и генерационном потенциале ОБ осадочных пород.

Располагая данными, полученными разными исследователями, можно представить общую структуру керогена. В упрощенном виде аморфный кероген можно представить как трехмерную макромолекулу, образованную ядрами и связанными между собой звеньями-мостиками. Ядра состоят из пакетов, которые содержат 2-4 более или менее копланарных ароматических слоя. Каждый слой состоит из конденсированных ароматических колец, включая отдельные гетероциклы, в составе которых находятся азот, сера и, возможно, кислород. Диаметр таких циклических агрегатов менее 10 Å. В пакете зачастую содержится всего 2 слоя, а межслоевое расстояние превышает 3,4 Å, причем в слабопреобразованном керогене оно меняется в широких пределах, тогда как в керогенах, испытавших погружение на большие глубины, обычно составляет 3,7 Å. В качестве мостиков, по-видимому, выступают следующие структурные звенья: неразветвленные или разветвленные алифатические цепи, кислородные или сульфидные связи, либо их комбинации.

Таким образом, кероген является основным источником нафтидов в осадочных породах и представляет собой сложную полимерную химическую структуру зависящую от природы исходного ОБ и условий залегания.

## Лабораторная работа №2

### Определение количественного содержания битумоидов и керогена в горючих сланцах

**Цель работы** – изучение методики количественного определения битумоидов и керогена в горючих сланцах.

**Приборы:** водяная или масляная баня; лабораторные весы; испаритель роторный; шкаф сушильный вакуумный; аппарат Сокслета (рис. 3); холодильник обратный; конические колбы (100, 250 и 500 см<sup>3</sup>); мерный цилиндр (100 см<sup>3</sup>); стеклянная воронка (d = 70 см); чашка

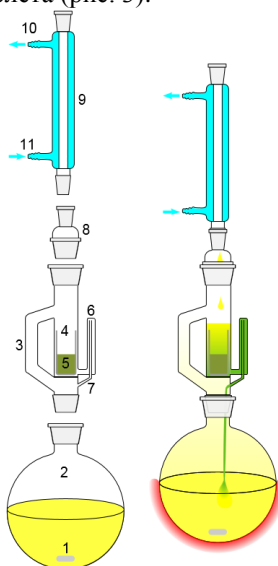
Петри; бумажные фильтры марки «синяя лента» ( $d = 70$  см); вата медицинская гигроскопическая; сита металлические (ГОСТ 2177).

**Реактивы:** гексан (хч); смесь этанол : бензол (1:1 по объему); хлороформ (хч); спирт этиловый ректифицированный (хч); бензол (хч); силикагель АСКГ (размер зерен 0,2-0,3 мм); соляная кислота конц.; плавиковая кислота конц.; вода дистиллированная.

## Порядок выполнения работы

### I. Выделение битумоидов из горючих сланцев

Образцы породы измельчают механическим путем до размера частиц 0,2 – 0,5 мм. Измельченный, предварительно взвешенный горючий сланец помещают в гильзы из фильтровальной бумаги. Гильзы готовят из обезжиренной фильтровальной бумаги, диаметром 10-15 мм и высотой насыпного столба породы ниже 1-2 см сливного отверстия аппарата Сокслета (рис. 3).



**Рис. 3. Аппарат (экстрактор) Сокслета**

1 – якорь магнитной мешалки; 2 – колба для кипячения экстрагента; 3 – трубка для паров растворителя; 4 – патрон из пористого материала; 5 – образец; 6 – сифон; 7 – слив сифона; 8 – шлифовый переходник; 9 – обратный холодильник; 10,11 – патрубки для холодной воды.



Бумажные концы гильз складывают в направлении друг к другу и перематывают гильзу белыми нитками. После осмотра и проверки качества, приготовленные гильзы помещают в аппарат Сокслета. Для выделения хлороформного битумоида А в аппарат Сокслета заливают хлороформ, омывая гильзы. В колбе-приемнике должны обязательно находиться керамические кипелки. Экстракцию проводят до обесцвечивания растворителя в экстракционной камере аппарата Сокслета. При необходимости (большом количестве экстрагированного вещества), следует заменить растворитель в колбе-приемнике. Полученный раствор переносят в предварительно взвешенную колбу. Растворитель отгоняют на ротационном испарителе под вакуумом на водяной бане. Полученный битумоид высушивают до постоянной массы и взвешивают на лабораторных весах. Содержание (массовую долю, % мас.) битумоида А (хлороформный битумоид) вычисляют по формуле:

$$A = \frac{m_1 \times 100}{m_2}$$

где:  $m_1$  – масса битумоида А, г;

$m_2$  – масса исходного горючего сланца, г.

Для выделения спирт-бензольного битумоида Б заменяют колбу-приемник экстракционного аппарата на чистую. Заливают в колбу смесь, состоящую из этилового спирта и бензола в объемном соотношении 1:1. Экстракцию проводят до обесцвечивания растворителя в экстракционной камере аппарата Сокслета. Полученный раствор переносят в предварительно взвешенную колбу. Растворитель отгоняют на ротационном испарителе под вакуумом на водяной бане. Полученный битумоид высушивают до постоянной массы и взвешивают на лабораторных весах. Содержание (массовую долю, % мас.) битумоида Б вычисляют по формуле:

$$B = \frac{m_1 \times 100}{m_2}$$

где:  $m_1$  – масса битумоида Б, г;

$m_2$  – масса исходного горючего сланца, г.

Для выделения «связанного» битумоида С гильзы с породой после экстракции битумоидов А и Б высушивают, затем содержимое гильз помещают в фарфоровый стакан и обрабатывают раствором HCl (10 % мас.) до окончания выделения CO<sub>2</sub>. Затем породу промывают дистиллированной водой до получения нейтральной реакции. Остаток высушивают до постоянного веса при 100-110 °С в сушильном шкафу, заворачивают в гильзы и продолжают экстракцию смесью спирт-бензол. Полученный раствор переносят в предварительно взвешенную колбу. Растворитель отгоняют на ротационном испарителе под вакуумом на водяной бане. Полученный битумоид высушивают до постоянной массы и взвешивают на лабораторных весах. Содержание (массовую долю, % мас.) битумоида С вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m_1 \times 100}{m_2}$$

где: m<sub>1</sub> – масса битумоида С, г;

m<sub>2</sub> – масса исходного горючего сланца, г.

## **II. Выделение керогена из горючих сланцев**

Для выделения керогена (нерастворимого органического вещества) оставшуюся после выделения битумоидов А и Б породу высушивают до постоянной массы от остатков растворителя, помещают в фарфоровый стакан и обрабатывают в течение часа обрабатывают концентрированным раствором HCl (37 % мас.), тщательно перемешивая смесь стеклянной палочкой, отфильтровывают и промывают дистиллированной водой. Процедуру повторяют до окончания реакции карбонатной составляющей породы с соляной кислотой. После прекращения выделения углекислого газа обработку продолжают путем 15-минутного кипячения пробы до полного разложения карбонатов (отсутствие выделения углекислого газа при сохранении кислой реакции раствора по метилоранжу или по лакмусовой бумаге). Нерастворимый в соляной кислоте остаток отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции по индикаторам и переносят в пластиковую или тефлоновую тару с плотно завинчивающейся крышкой.

Соляная кислота разрушает в основном карбонаты и частично силикаты, для полного удаления силикатной составляющей используют смесь концентрированных плавиковой и соляной кислот.

Полученный остаток обрабатывают смесью HCl (37 % мас.) и HF (48 % мас.) в массовом соотношении 1:1, осторожно, небольшими порциями, не допуская сильного разогрева массы (следить на ощупь за температурой стенок сосуда). Закрытую крышкой тару с нерастворимым остатком оставляют на 10-12 часов в вытяжном шкафу. Влажный остаток суспендируют в насыщенном растворе борной кислоты для предотвращения образования нерастворимых фтористых соединений и фильтруют. Эту операцию повторяют, после чего осадок промывают водой, обрабатывают разбавленной HCl, отфильтровывают и вновь промывают водой. Наконец, осадок отмывают в кипящей воде, а затем на фильтре до нейтральной реакции. Остаток высушивают при 100 °С и пониженном давлении (вакуумный сушильный шкаф) до постоянного веса и доводят до воздушно-сухого состояния: достаточно выдержки на воздухе в открытой емкости (фарфоровых чашках или чашках Петри) под стеклянным колпаком, предохраняющим от попадания в образец пыли, в течении суток. Количественный выход керогена определяют гравиметрически. Хранить образцы необходимо в условиях, предохраняющих от окисления (в закрытых бюксах). Содержание (массовую долю, % мас.) керогена  $X$  вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 \times 100}{m_2}$$

где:  $m_1$  – масса керогена, г;

$m_2$  – масса исходного горючего сланца, г.

### III. Определение типа керогена

Основные химические особенности ряда керогенов в настоящее время позволяет выделить три генетических типа – I, II и III (по Тиссо, Вельте). Для определения типа керогена необходимо знать его элементный состав: массовое содержание C, H, O. Далее рассчитывают эмпирическое количество атомов углерода, водорода и кислорода:

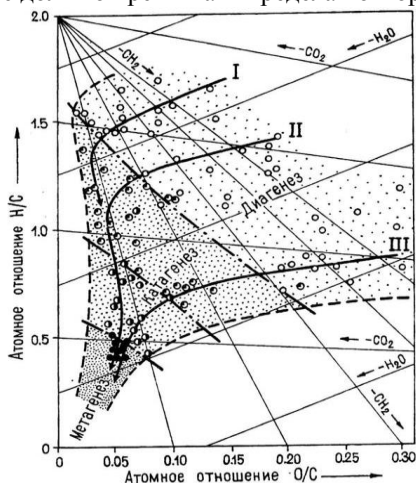
$$C_{am} = \frac{X_c}{12}; H_{am} = \frac{X_H}{1}; O_{am} = \frac{X_o}{16};$$

где:  $X_c$ ,  $X_H$ ,  $X_o$  – содержание (% мас.) углерода, водорода, кислорода в образце, соответственно; 12, 1, 16-атомные массы соответствующих элементов (C, H, O).

Затем выполняют расчет атомных отношений Н/С и О/С:

$$H/C = \frac{N_{\text{ат}}}{C_{\text{ат}}}; \quad O/C = \frac{O_{\text{ат}}}{C_{\text{ат}}}.$$

Полученные значения атомных отношений Н/С и О/С наносят на диаграмму основных типов керогена (рис. 4). Тип керогена определяют по расположению нанесенной точки к ближайшей эволюционной кривой. За результат измерения массовой доли определяемого компонента принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости.



**Рис. 4. Схема эволюции керогена по Ван-Кревелену: основные стадии преобразования ОВ**

При проведении лабораторной работы в журнале следует указать: дату проведения работ, температуру (°С) и давление (мм. рт. ст.) в рабочей комнате, шифр и описание образца, предварительные операции по подготовке образца, кратко отметить основные этапы работы, указать массы навесок образцов и выходы выделяемых компонентов (в г и в %), дать внешнее описание получаемых битумоидов и керогена, определить тип керогена, рассчитать погрешность измерения, обсудить результаты и сделать выводы. Результаты лабораторной

работы следует оформить в виде таблицы (табл. 2) и написать обсуждение результатов.

Таблица 2

Результаты определения содержания битумоидов и керогена в образцах

Компонент	m, г	Массовая доля, % мас.
Исходный горючий сланец		
Битумоид А		
Битумоид Б		
Битумоид С		
Кероген		

### Контрольные вопросы

1. Что подразумевают под терминами растворимое и нерастворимое органическое вещество? Каковы основные отличия в составе и строении?
2. Чем отличаются битумоиды различных типов и кероген?
3. Какие кислоты и для чего применяются при выделении керогена?
4. Что такое диаграмма Ван-Кревелена?

### 3.3. Выделение асфальтенов из каустобиолитов различного генезиса

Выделенные в сухом виде асфальтены – аморфные твердые тела темно-бурого или черного цвета. При нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние при температуре около 300 °С, при более высокой температуре разлагаются с образованием газообразных, жидких веществ и твердого остатка – кокса. Плотность асфальтенов несколько больше единицы. Асфальтены растворяются в бензоле, толуоле, пиридине, сероуглероде, хлороформе высокомолекулярных ароматических углеводородах и смолах. В растворенном состоянии склонны к ассоциации, поэтому молекулярная масса в зависимости от метода определения может колебаться на несколько порядков (от 2000 до 140 000 а.е.м.). Асфальтены резко отличаются от остальных компонентов тем, что их молекулы содержат крупные сконденсированные ароматические или гетероароматические фрагменты. По-видимому, за счет  $\pi$ -электронных облаков и полярных гетероатомных групп молекулы асфальтенов способны сворачиваться в глобулы в растворах и образовывать структуры в виде пачек параллельно расположенных

сконденсированных ароматических фрагментов молекул, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа.

В составе нефтяной дисперсной системы частицы асфальтенов благодаря сольватным оболочкам не слипаются между собой с образованием грубодисперсной твердой фазы даже в окисленных битумах с высоким их содержанием. При растворении нефтяных остатков и нормальных алканах  $C_5 - C_7$  сольватная оболочка асфальтеновых ассоциатов разрушается и они выпадают в виде грубодисперсного порошка. В ароматических углеводородах асфальтены остаются в виде ассоциатов даже при повышенной температуре.

В смолах и асфальтенах сосредоточена большая часть содержащихся в нефти гетероатомов S, N и O. Установлено, что существенных систематических различий между смолами и асфальтенами по гетероатомному составу не прослеживается. Асфальтены содержат основное количество присутствующих в нефти металлов (в основном V и Ni), а также такие элементы как Fe, Zn, Cr, Mn, Na, галогены и др.

### Лабораторная работа №3

#### Определение количественного содержания асфальтенов в составе нефти, природных битумов или битумоидов горючих сланцев

**Цель работы** – определить содержание асфальтенов в составе сырой нефти, природного битума или битумоидов горючих сланцев.

**Приборы:** водяная или масляная баня; лабораторные весы; испаритель роторный; шкаф сушильный вакуумный; аппарат Сокслета; холодильник обратный; коническая колба ( $500 \text{ см}^3$ ); круглодонная колба ( $500 \text{ см}^3$ ); мерный цилиндр ( $100 \text{ см}^3$ ); стеклянная воронка ( $d = 70 \text{ см}$ ); чашка Петри; бумажные фильтры марки «синяя лента» ( $d = 70 \text{ см}$ ); вата медицинская гигроскопическая.

**Реактивы:** гексан (хч); хлороформ (хч).

#### Порядок выполнения работы

Для определения содержания асфальтенов в сырой нефти, природном битуме и битумоидах осадочных пород (далее по тексту «образец») необходимо провести предварительную подготовку

исходных образцов. Для нефтей и битумов подготовка заключается преимущественно в обезвоживание исходных образцов, для осадочных пород (горючие сланцы, керновый материал и др.) – это выделение битумоидов. Перед отбором навески проба нефти или природного битума тщательно перемешивается в течении 5 мин.

Навеску образца количеством от 1 до 5 г взвешивают на лабораторных весах в колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup> с точностью до 0,01 г. Для осаждения асфальтенов в колбу с образцом добавляют 40-кратное (по массе) количество гексана. Раствор тщательно перемешивают и выдерживают 24 часа в темном месте при температуре окружающей среды. Далее полученный раствор осторожно без перемешивания фильтруют через бумажный фильтр марки «синяя лента», помещенный в коническую воронку. Осадок асфальтенов количественно переносят на тот же фильтр при помощи гексана, промывают его до тех пор, пока растворитель не будет стекать совершенно прозрачным и после его испарения на фильтровальной бумаге не будет оставаться масляного пятна.

Затем фильтр сворачивают, оборачивают фильтровальной бумагой и помещают в экстракционную камеру аппарата Сокслета для удаления соосажденных смол и парафинов. В колбу-приемник (вместимостью 500 см<sup>3</sup>) экстракционного аппарата наливают 250 см<sup>3</sup> гексана, помещают керамические кипелки. Собирают аппарат Сокслета и устанавливают его на водяную (масляную) баню. Экстрагирование проводят до обесцвечивания растворителя, стекающего в экстракционную колбу. Полученный гексановый экстракт, в котором находятся десорбированные с асфальтенов смолистые и углеводородные компоненты, смешивают с основной частью мальтенов.

Для выделения асфальтенов к аппарату Сокслета присоединяют колбу-приемник вместимостью 500 см<sup>3</sup>, предварительно налив в нее 250 см<sup>3</sup> хлороформа. Десорбцию асфальтенов с бумажного фильтра выполняют до тех пор, пока не растворятся все асфальтены и хлороформ не будет стекать в колбу бесцветным. Затем колбу-приемник отсоединяют, хлороформ выпаривают на роторном испарителе. Асфальтены количественно переносят в чашку Петри небольшим количеством хлороформа и сушат до постоянного веса сначала при комнатной температуре, а затем при 50 °С в вакуумном

сушильном шкафу. Полученные асфальтены должны быть хрупким и блестящим веществом черно-коричневого цвета.

Содержание (массовую долю, % мас.)  $X$  асфальтенов в образце рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m_1 \times 100}{m_2}$$

где:  $m_1$  – масса асфальтенов, г;

$m_2$  – масса исходного образца, г.

За результат измерения массовой доли определяемого компонента принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных (последовательных) определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости.

При проведении лабораторной работы в журнале следует указать: дату проведения работ, температуру ( $^{\circ}\text{C}$ ) окружающей среды и давление (мм.рт.ст.) в рабочей комнате, шифр и описание образца, предварительные операции по подготовке образца, кратко отметить основные этапы работы, указать массы навесок и выходы выделяемых компонентов (в г и % мас.), дать внешнее описание получаемых асфальтенов, рассчитать погрешность измерения. Результаты лабораторной работы следует оформить в виде таблицы, написать обсуждение результатов.

Таблица 3

Результаты определения содержания асфальтенов в образцах

№ образца	$m_{\text{обр.}}$ , г	$m_{\text{асф.}}$ , г	$X_{\text{асф.}}$ , % мас.
1			
...			

### Контрольные вопросы

1. Что такое асфальтены. Каковы отличительные особенности их состава и строения?
2. В чем заключается сущность метода выделения асфальтенов?
3. Как изменяется содержание асфальтенов и смол в нефтях в зависимости от глубины залегания?
4. Каково влияние асфальтенов на промышленные процессы добычи, транспортировки и переработки нефтей и природных битумов?



### 3.4. Выделение углеводородных компонентов и смол из каустобиолитов различного генезиса

Основными составными частями нефтей, природных битумов и битумоидов органического вещества (ОВ) являются углеводороды (УВ) и смолистые компоненты.

Наиболее ценными компонентами нефтей являются углеводороды. Содержание углеводородов в нефти может достигать до 90 – 95 % мас. Концентрат нефтяных углеводородов (“масла”) представляет собой вязкую жидкость от светло-желтого до темно-коричневого цвета с плотностью меньше единицы, средняя молекулярная масса находится в пределах 200 – 400 а.е.м. Масла являются смесью углеводородов различного строения: алканов, изоалканов, нафтенов (цикланы), ароматических соединений с различным количеством сконденсированных колец, а также так называемых “гибридных” углеводородов. При добыче и транспортировке нефти большое значение имеет содержание парафиновых углеводородов ( $n\text{-C}_{15+}$ ). Как правило, масла подвергаются дальнейшему разделению на группы близких по строению компонентов (напр.  $n$ -алканы, моноарены и др.) и/или анализу методами хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Совместно с углеводородами обычно выделяются низкомолекулярные гетероатомные органические соединения, содержащие, чаще всего, один гетероатом (азот, кислород или серу).

Содержание смол в нефти может составлять от 1 до 20 % мас. Смолы – вязкие малоподвижные жидкости или аморфные твердые тела от темно-коричневого до темно-бурого цвета с плотностью около единицы или несколько больше. Молекулярная масса смол в среднем составляет от 400 до 1000 а.е.м. Смолы хорошо растворяются в нефтяных маслах, хлороформе, спирт-бензольных и спирт-толуольных смесях. Элементный состав (% мас.): С (78-88), Н (8-10), S (1-10), О (1-8), N (до 2); в следовых количествах могут присутствовать V, Ni, Fe, Cu, Co, Cr, Na, Ca, Mo, Al и др. металлы, входящие в состав металлокомплексных соединений, например металлопорфиринов. Смолы преимущественно состоят из молекул, содержащих конденсированные ароматические (2-4 цикла), нафтеновые (от 1 до 3) и гетероциклические (1-2 цикла) фрагменты. Наиболее распространенные заместители в циклах – алкильные, длиной 1-3 атома углерода, их количество обычно не превышает 3-5 единиц,

также могут присутствовать карбонильные, карбоксильные, гидроксильные, сульфидные, меркапто- и аминогруппы. Спирт-толуольные смолы отличаются наличием периферийных кислородсодержащих групп. Благодаря кислородсодержащим группам спирт-толуольные смолы очень склонны к ассоциации. Смолы на воздухе легко окисляются при комнатной температуре, в инертной атмосфере при 260-300 °С теряют растворимость в алканах и превращаются в так называемые вторичные асфальтены.

#### Лабораторная работа №4

#### Определение количественного содержания масел и смол в составе нефтей, природных битумов или битумоидов горючих сланцев

**Цель работы** – изучение методики определения содержания асфальтенов в составе сырой нефти, природного битума или битумоидов горючих сланцев.

**Приборы:** водяная или масляная баня; лабораторные весы; испаритель роторный; шкаф сушильный вакуумный; аппарат Сокслета; холодильник обратный; конические колбы (250 и 500 см<sup>3</sup>); круглодонная колба (500 см<sup>3</sup>); мерный цилиндр (100 см<sup>3</sup>); стеклянная воронка (d = 70 см); чашка Петри; бумажные фильтры марки «синяя лента» (d = 70 см); вата медицинская гигроскопическая.

**Реактивы:** гексан (хч); смесь этанол:бензол (1:1 по объему); хлороформ (хч); спирт этиловый ректифицированный (хч); бензол (хч); силикагель АСКГ (размер зерен 0,2-0,3 мм).

#### Порядок выполнения работы

Для определения содержания масел и смол в составе образца необходимо провести его предварительную деасфальтизацию. Гексановый раствор масел и смол (мальтены), полученный после фильтрования и промывки асфальтенов, переносят (при необходимости) в круглодонную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и отгоняют растворитель на роторном испарителе. Отгон прекращают, когда объем остатка в колбе составляет 20 – 30 см<sup>3</sup>.

Далее, на дно аппарата Сокслета (рис. 3) кладут слой ваты для предотвращения попадания частичек силикагеля в отводную трубку (сифон). Силикагель, предварительно доведенный до воздушно-сухого состояния (прокаливание в вакуумном сушильном шкафу при

температуре 140 – 160 °С в течение 4-6 часов), насыпают до верхнего края отводной трубки и уплотняют постукиванием. Весовое отношение мальтенов к силикагелю должно составлять не более 1:20, в случае высокосмолистых нефтей или битумоидов – до 1:30. Затем на силикагель количественно переносят концентрат мальтенов. В круглодонную колбу 500 см<sup>3</sup> наливают 300 см<sup>3</sup> гексана (с учетом объема растворителя, необходимого для смачивания силикагеля), помещают в колбу керамические кипелки. Собирают и устанавливают аппарат на водяную (масляную) баню. Масла экстрагируют гексаном до тех пор, пока по отводной трубке (сифону) аппарата Сокслета в колбу не будет стекать чистый растворитель. После окончания экстракции гексан отгоняют на роторном испарителе. С помощью хлороформа и пипетки масла количественно переносят в чистую предварительно взвешенную (с точностью до четвертого знака) чашку Петри или бюкс и высушивают до постоянной массы. За постоянную массу принимают значения, имеющие расхождение между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,001 г. Содержание (массовую долю, % мас.)  $X$  масел в образце рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m_1 \times 100}{m_2}$$

где:  $m_1$  – масса масел, г;

$m_2$  – масса исходного образца, г.

Для выделения смол к аппарату Сокслета присоединяют колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, содержащую 300 см<sup>3</sup> спирт-бензольной (1:1 по объему) смеси и кипелки. Десорбцию смол с силикагеля производят до тех пор, пока по отводной трубке (сифону) аппарата Сокслета в колбу не будет стекать чистый растворитель. После окончания экстракции аппарат разбирают, растворитель отгоняют на роторном испарителе. Полученные смолы с помощью небольшого количества хлороформа переносят в чистую предварительно взвешенную (с точностью до четвертого знака) и сушат сначала при комнатной температуре, а затем при 50°С в вакуумном сушильном шкафу доводят до постоянной массы. За постоянную массу принимают значения, имеющие расхождение между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,001 г. Содержание (массовую долю, % мас.)  $X$  смол в образце рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{m_1 \times 100}{m_2}$$

где:  $m_1$  – масса смол, г;

$m_2$  – масса исходного образца, г.

За результат измерения массовой доли определяемого компонента принимают среднее арифметическое значение двух результатов параллельных (последовательных) определений, расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости.

При проведении лабораторной работы в журнале следует указать: дату проведения, температуру (°C) окружающей среды и давление (мм. рт. ст.) в рабочей комнате, шифр и описание образца, предварительные операции по подготовке образца, кратко отметить основные этапы работы, указать массы навесок и выходы выделяемых компонентов (в г и % мас.), дать внешнее описание полученных компонентов (масел и смол), рассчитать погрешность измерения. Результаты лабораторной работы следует оформить в виде таблицы, написать обсуждение результатов и сделать выводы.

Таблица 4

**Результаты определения содержания масел в образцах**

№ образца	$m_{обр.}$ , г	$m_{масла.}$ , г	$X_{масла.}$ % мас.
1			
...			

Таблица 5

**Результаты определения содержания смол в образцах**

№ образца	$m_{обр.}$ , г	$m_{смоля.}$ , г	$X_{смоля.}$ % мас.
1			
...			

**Контрольные вопросы**

1. Что такое масла и смолы? Основные отличия в их составе и строении.
2. В чем сущность метода выделения масел и смол?
3. Как влияют смолы и масла на промышленные процессы добычи, транспортировки и переработки природных каустобиолитов?
4. С помощью каких методов исследования можно получить дополнительную информацию о составе и строении масел и смол?
5. Что такое групповой состав? Можно ли определить групповой состав масел и смол?

## **4. СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

### **4.1. Фракционный состав нефти и нефтепродуктов**

Одной из основных характеристик нефтей и нефтепродуктов является фракционный состав. Фракционированием называется разделение сложной смеси компонентов на смеси более простого состава. Основным методом фракционирования является разделение по температурам кипения, т. е. перегонка и ректификация.

Перегонка (дистилляция) – это физический метод разделения, основанный на испарении жидкости и конденсации паров, обогащенных легколетучим компонентом. Термин «дистилляция» означает «разделение по каплям». Поэтому установилось понятие о фракционном составе нефти и нефтепродуктов как о выходе (по объему или по массе) отдельных погонов – фракций, выкипающих в определенных температурных интервалах или до определенной температуры.

Ректификация – физический метод разделения, основанный на многократном противоточном контакте жидкой и паровой фаз. При этом паровая фаза обогащается низкокипящим компонентом, а жидкая – высококипящим.

Важнейшей характеристикой нефти является фракционный состав, определяемый температурными пределами выкипания узких фракций при соответствующих отборах. На основе фракционного состава рассчитывается потенциальное содержание целевых фракций в исходной нефти. Данные разгонки нефти представляются в виде графика зависимости "температура выкипания – процент отгона". Линии на графике называются кривыми разгонки, или кривыми фракционного состава. Данные по фракционному составу позволяют сравнивать нефти различных месторождений или различных тектонических блоков и горизонтов. В технических условиях на авиационные и автомобильные бензины, авиационные тракторные и осветительные керосины, дизельные топлива одним из важнейших показателей является фракционный состав. При проведении разгонки для этих нефтепродуктов в стандартных условиях нормируются: температура начала кипения, температуры при которых отгоняется 10, 50, 90, 97 % об. от загрузки, а так же остаток (в % об. или % мас.) и иногда температура конца кипения.

Фракционный состав моторных топлив имеет очень важное эксплуатационное значение, так как характеризует их испаряемость в двигателях и давление паров при различных температурах и давлениях. Температура начала кипения и особенно температура выкипания 10 % об. топлива характеризует пусковые свойства топлива. Чем ниже эта температура, тем, следовательно, больше в топливе легко испаряющихся веществ и тем легче и при более низкой температуре можно запустить двигатель. Однако чрезмерное облегчение фракционного состава, особенно для авиатоплив, недопустимо, так как приводит к образованию газовых пробок в топливоподающей системе и прекращению подачи топлива в камеру сгорания. Поэтому температура начала кипения нормируется всегда не ниже определенной величины. Температура выкипания 50 % об. оказывает решающее влияние на быстроту прогрева запущенного на ходу двигателя и на соответствующий расход топлива. Не меньшее значение имеет и полное испарение топлива, что по данным стандартной разгонки хорошо характеризуется температурами выкипания 97 – 98 % об. и конца кипения. При повышении этих температур уменьшается полнота испарения топлива, что влечет за собой неравномерность в его распределении по цилиндрам двигателя.

### **Лабораторная работа №5**

#### **Определение фракционного состава нефти методом прямой перегонки**

**Цель работы** – определить фракционный состав нефти методом перегонки (ГОСТ 2177-99).

В зависимости от типа углеводородного сырья испытание проводят двумя способами:

**А** – для автомобильных бензинов, авиационных топлив, растворителей с установленной точкой кипения, нефти, уайт-спирита, керосина, газойлей, дистиллятных жидких топлив и аналогичных нефтепродуктов;

**Б** – для газоконденсатов, нефти, темных нефтепродуктов, природных битумов.

**Приборы и реактивы (метод Б):** стандартный аппарат для разгонки нефтепродуктов АРНС, соответствующий требованиям ГОСТ 2177 (рис. 5); колба круглодонная для разгонки по ГОСТ 25336,

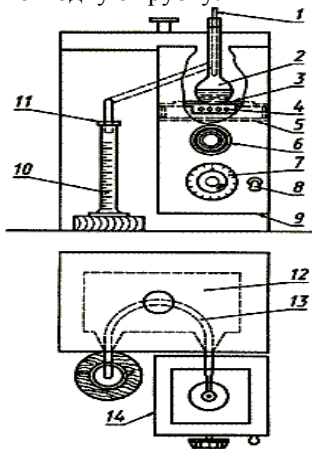
вместимостью 100 см<sup>3</sup> (колба Энглера); термометр типа ТИН-2 (4); цилиндры по ГОСТ 1770, вместимостью 10 и 100 см<sup>3</sup>; секундомер; барометр.

### Порядок выполнения работы

Сущность метода заключается в перегонке 100 см<sup>3</sup> испытуемого образца при условиях, соответствующих природе продукта и проведении постоянных наблюдений за показаниями термометра и объемами конденсата.

*Подготовка пробы.* Перед перегонкой нефть или нефтепродукты обезвоживают. При большом содержании воды образец отстаивают и сливают, затем обезвоживают. При перегонке допускается содержание воды в нефти не более 0,2 % мас., определенной в соответствии с ГОСТ 2477.

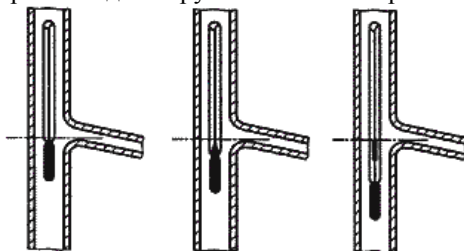
*Подготовка аппаратуры.* Сухим, чистым цилиндром отмеряют 100 см<sup>3</sup> испытуемого образца и осторожно переливают его в колбу Энглера так, чтобы он не попал в отводную трубку.



**Рис. 5. Схема аппарата АРНС для разгонки нефти и нефтепродуктов**

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.

Объем нефти и темных нефтепродуктов в цилиндре отсчитывают по верхнему мениску. При наливке в колбу образец должен иметь температуру  $+20\pm 3$  °С. Для парафинистой нефти температура при наливке в колбу должна быть  $+ 33\pm 3$  °С. Для равномерного кипения образца в колбу помещают керамические кипелки. При перегонке нефти и темных нефтепродуктов под трубку холодильника ставят чистый сухой цилиндр так, чтобы трубка холодильника входила в цилиндр не менее чем на 25 мм, но не ниже отметки 100 см<sup>3</sup> и не касалась его стенок. Горловина колбы с образцом закрывается термометром с плотно пригнанной пробкой так, чтобы ось термометра совпадала с осью шейки колбы, а верх ртутного шарика находился на уровне нижнего края отводной трубки в месте ее припая (рис. 6).



**Рис. 6.** Положение термометра в перегонной колбе

На время перегонки отверстие цилиндра закрывают ватой или листом фильтровальной бумаги. При перегонке нефти температура воды в холодильнике должна быть 0-5 °С. Охлаждение проводят проточной водой, подавая ее через нижний патрубок и отводя через верхний. При перегонке парафинистых нефтей при достижении температуры  $+250$  °С температуру воды в холодильнике доводят до  $+50$  °С, добавляя в нее горячую воду.

*Проведение испытания.* Равномерно нагревают колбу так, чтобы до падения первой капли конденсата с конца трубки холодильника в мерный цилиндр произошло через:

5 – 10 мин при перегонке нефти;

10 – 15 мин при перегонке жидких парафинов и темных нефтепродуктов.

Отмечают температуру, показываемую термометром в момент падения первой капли конденсата с конца трубки холодильника в



мерный цилиндр, это температура начала перегонки (**начала кипения**). Затем изменяют положение мерного цилиндра таким образом, чтобы конденсат стекал по стенке цилиндра. Далее перегонку ведут со скоростью 2-5 см<sup>3</sup> в 1 мин, что соответствует примерно 20 – 25 каплям за 10 с (количество капель за 10 с, соответствующее скорости перегонки 2-5 см<sup>3</sup> в 1 мин, уточняется для каждой трубки холодильника отдельно). Для проверки скорости перегонки по количеству капель цилиндр отодвигают на короткий промежуток времени от конца трубки холодильника.

Перегонку темных нефтепродуктов выполняют таким образом, чтобы скорость отгона первых 8 – 10 см<sup>3</sup> была 2-3 см<sup>3</sup> в 1 мин. Далее скорость перегонки увеличивают до 4-5 см<sup>3</sup> в 1 мин.

В процессе перегонки производят записи в соответствии с нормативной документацией на испытуемый нефтепродукт. Эти данные включают показания термометра при указанном проценте отгона или процент отгона при заданном показании термометра. Показания термометра записывают с учетом поправок на погрешность термометра, указанных в приложенном к нему свидетельстве, и на барометрическое давление. После достижения конечной температуры, установленной в нормативной документации на испытуемый нефтепродукт, нагрев колбы прекращают, дают стечь конденсату в течение 5 мин и записывают объем жидкости в цилиндре.

Если в нормативной документации на испытуемый нефтепродукт нормируется температура конца кипения, колбу нагревают до тех пор, пока ртутный столбик термометра не остановится на некоторой высоте, а после этого начинает спускаться. Максимальную температуру, показываемую при этом термометром, записывают как **температуру конца кипения**. При появлении белых паров (продукты деградации компонентов образца) анализ считается недействительным. Для таких продуктов за температуру конца кипения принимают температуру, при которой произошла остановка ртутного столбика термометра и еще не появились белые пары. После этого нагрев колбы прекращают, дают стечь конденсату в течение 5 мин и записывают объем жидкости в цилиндре.

Характерными признаками термического разложения являются выделение белых паров и неустойчивые показания термометра, которые обычно уменьшаются после любой попытки отрегулировать нагрев.

Перегонку нефти ведут до температуры +300 °С. При этом отмечают температуру начала кипения и объемы конденсатов при +100, 120, 150, 160 °С и далее через каждые 20 °С до +300 °С. При перегонке неизвестного по фракционному составу нефтепродукта записывают температуры начала перегонки (начала кипения) и соответствующие отгонам 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 и 97 % об. Все отсчеты при перегонке ведут с погрешностью не более 0,5 см<sup>3</sup> и 1°С. После прекращения нагрева колбу охлаждают в течение 5 мин, снимают термометр, отсоединяют колбу от трубки холодильника и осторожно выливают горячий остаток из колбы в измерительный цилиндр вместимостью 10 см<sup>3</sup>. Цилиндр с остатком охлаждают до температуры +20±3 °С и записывают объем остатка с погрешностью не более 0,1 см<sup>3</sup>.

Разность 100 см<sup>3</sup> и суммы объемов конденсата и остатка записывают как процент потерь при перегонке. При перегонке нефти остаток не измеряют. Если перегонка ведется при барометрическом давлении выше 102,4·10<sup>3</sup> Па (770 мм рт. ст.) или ниже 100,0·10<sup>3</sup> Па (750 мм рт. ст.), то в показания термометра вводят поправки по формуле:

$$C = 0.00009 \cdot 101.3 \cdot 10^3 - P_0 \cdot 273 + t_0 ,$$

где:  $P_0$  – барометрическое давление во время испытания, Па;

$t_0$  – наблюдаемые показания термометра, °С.

Поправка  $C$  прибавляется к показаниям термометра при барометрическом давлении ниже 100,0·10<sup>3</sup> Па (750 мм. рт. ст.) и вычитается при барометрическом давлении выше 102,4·10<sup>3</sup> Па (770 мм. рт. ст.). В пределах барометрического давления от 100,0·10<sup>3</sup> Па (750 мм. рт. ст.) до 102,4·10<sup>3</sup> Па (770 мм. рт. ст.) поправки не вносят.

Нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов по плотности (ГОСТ 3900-1985) и выходу фракций (ГОСТ 2177) подразделяется на типы (табл. 6).

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух последовательных определений. При выполнении лабораторной работы в журнале следует указать: дату проведения работ, температуру (°С) окружающей среды и давление (мм. рт. ст.) в рабочей комнате, шифр и описание образца, предварительные операции по подготовке образца, кратко отметить основные этапы работы, указать объем исходного образца и выходы фракций (в см<sup>3</sup> и

% об.). Результаты лабораторной работы следует оформить в виде таблицы (табл. 7), написать обсуждение результатов и сделать выводы.

Таблица 6

### Типы нефти

Наименование параметра	Норма для нефти типа				
	0 особо легкая	1 легкая	2 средняя	3 тяжелая	4 битуми- нозная
Плотность, кг/м <sup>3</sup> , при температуре: 20 °С 15 °С	не более 830,0 834,5	830,1-850,0 834,6-854,4	850,1-870,0 854,5-874,4	870,1-895,0	более 895,0
Выход фракций % об., не менее, до температуры:					
200°С	30	27	21	-	-
300°С	52	47	42	-	-
350°С	62	57	53	-	-

Таблица 7

### Определение фракционного состава

Темпера- тура отгона, °С	Выход фракции, см <sup>3</sup>			Расхождения между разгонками, см <sup>3</sup>
	1 разгонка	2 разгонка	Среднее значение	
н.к.				
100				
120				
150				
160				
180				
200				
220				
240				
260				
280				
300				

### Контрольные вопросы

1. Какие варианты перегонки нефти вам известны?
2. Дайте определение фракционного состава нефти.
3. На какие типы подразделяют нефти в соответствии со стандартной технологической классификацией?
4. Как определяют температуру завершения процесса разгонки?

## 4.2. Перегонка нефти методом ректификации

Ректификация – это процесс разделения двойных или многокомпонентных смесей за счёт противоточного массо- и теплообмена между паром и жидкостью. Чаще всего ректификация применяется для разделения жидких смесей на практически чистые компоненты, отличающиеся температурами кипения, путем многократных испарений жидкости и конденсации паров. Проводят ректификацию в башенных колонных аппаратах, снабженных контактными устройствами (тарелками или насадкой) – ректификационных колоннах, в которых осуществляется многократный контакт между потоками паровой и жидкой фаз. Движущая сила ректификации – отличие фактической (рабочей) концентраций компонентов в паровой фазе от равновесной для данного состава жидкой фазы.

Методы лабораторной ректификации могут быть периодические и непрерывные. При периодической ректификации, так же как и при простой периодической перегонке, разовая загрузка куба постепенно испаряется при нагревании, но образующиеся при этом пары многоступенчатой (многократной) дефлегмацией обогащаются легкокипящими для данного момента испарения углеводородами. В отличие от дистилляции с дефлегмацией, где это обогащение идет только за счет конденсации высококипящих компонентов пара внешним источником охлаждения, при ректификации этот процесс идет более эффективно.

Перегонка нефти является головным процессом нефтепереработки. На основе нефти получают широкий ассортимент топлив, масел, продуктов и полупродуктов для нефтехимии. В лабораторных условиях, для перегонки нефти, нефтепродуктов или природных битумов методом ректификации применяются аппараты типа АРН-2 или ему подобные. Ректификацией можно разделять смесь компонентов, различающихся по температуре кипения всего на 0,5 °С.

Для разделения термически нестойких нефтяных смесей (например, мазутов), температура кипения которых при атмосферном давлении выше температуры их термического разложения, широко используют перегонку в вакууме и с водяным паром или с каким-либо другим инертным агентом. Вакуум и водяной пар понижает парциальное

давление компонентов смеси и вызывают тем самым кипение жидкости при меньшей температуре.

Фракционный состав по ИТК (т.н. “истинным температурам кипения”) является одной из важных и широко используемых характеристик нефти и нефтепродуктов. При определении кривых ИТК нефтей используют стандартные методы и аппаратуру. По ГОСТ 11011-85 для этой цели рекомендуется аппарат АРН-2 с колонкой четкой ректификации диаметром 50 мм, высотой слоя проволоочной насадки 1016 мм. Колонка имеет куб с электрической печью и конденсатор. Стандартом регламентируются условия перегонки: скорость перегонки, остаточное давление, расход орошения и т.д., при соблюдении которых разделительная тарелкам. Аппарат АРН-2 обеспечивает достаточную четкость разделения нефтяных смесей: чем уже фракционный состав отбираемых погонов, тем точнее истинные температуры кипения нефтяных смесей. Практически для интервала 3 °С получают достаточно точные кривые ИТК.

Фракционная разгонка нефти с определением кривых ИТК до +250 °С проводится при атмосферном давлении, а до +500 °С – в вакууме (во избежание разложения тяжелых остатков нефти). Для выполнения технологических расчетов и технологического моделирования с помощью программных средств любую сложную смесь веществ (в данном случае углеводородов) необходимо представлять в виде смеси конечного числа компонентов с присущими им свойствами. Состав нефти по ИТК выражается в виде дискретных точек, представляемых затем монотонной кривой (рис. 7). Поэтому для представления сложного состава нефти в виде дискретной смеси конечного числа компонентов кривую ИТК делят на отрезки (фракции), называемые *условными компонентами*. Это деление можно осуществлять тремя способами:

- по экспериментальным точкам отбора фракций при ректификации;
- по температурным пределам кипения фракций, обусловленным заранее (если они не совпадают с экспериментальными);
- по выходу фракций, если он чем-то обусловлен, и температурные пределы кипения фракций получаются в этом случае как функция.

Для каждого условного компонента определяют среднюю температуру кипения (например, как среднеарифметическую температур начала и конца кипения такого компонента по кривой

ИТК), и эта температура служит в дальнейшем базовым физическим параметром во всех технологических расчетах, где используется фракционный состав. В качестве примера в табл. 8 представлены данные фракционного состава нефти Соболиного месторождения Томской области, полученного на аппарате АРН-2.

Таблица 8

**Потенциальное содержание фракций в нефти месторождения Соболиное**

Температурные пределы отбора фракций, °С	Выход фракций на нефть, % мас.		Температурные пределы отбора фракций, °С	Выход фракций на нефть, % мас.	
	отдельных	суммарно		отдельных	суммарно
Газ до С <sub>4</sub> :			200-210	1,6	25,6
пропан	-	-	210-220	1,6	27,2
изобутан	0,2	0,2	220-230	1,6	28,8
н-бутан	0,4	0,6	230-240	1,6	30,4
28-60	2,0	2,6	240-250	1,6	32,0
60-62	0,1	2,7	250-260	1,8	33,8
62-70	1,0	3,7	260-270	2,0	35,8
70-80	1,2	4,9	270-280	2,2	38,0
80-85	0,7	5,6	280-290	2,0	40,0
85-90	0,6	6,2	290-300	2,0	42,0
90-95	0,7	6,9	300-310	2,2	44,2
95-100	0,7	7,6	310-320	2,2	46,4
100-105	0,7	8,2	320-330	2,0	48,4
105-110	0,8	9,0	330-340	1,9	50,3
110-120	1,5	10,5	340-350	2,0	52,3
120-122	0,3	10,8	350-360	2,3	54,6
122-130	1,4	12,2	360-370	2,6	57,2
130-140	1,6	13,8	370-380	2,6	59,8
140-145	0,8	14,6	380-390	2,7	62,5
145-150	1,0	15,6	390-400	2,5	65,0
150-160	1,8	17,4	400-410	2,4	67,4
160-170	1,6	19,0	410-420	2,3	69,7
170-180	1,6	20,6	420-430	2,0	71,7
180-190	1,7	22,3	430-432	0,3	72,0
190-200	1,7	24,0	остаток	28,0	100,0

При атмосферной перегонке нефти получают фракции, выкипающие до 220 °С:

- н.к. (начало кипения)-140 °С – бензиновая фракция;
- 140-180 °С – лигроиновая (тяжелая нефтя);
- 140-220 °С – керосиновая фракция;

Фракции, выкипающие до 220 °С называют легкими или бензиновыми, от 200 до 300 °С – средними (реже – керосиновыми), выше 300°С – тяжелыми или масляными. Все фракции, выкипающие до

300-350 °С, называют светлыми. Остаток после отбора светлых дистиллятов (выше 350 °С) называется мазутом. Фракция 180-350 (220-350) °С – дизельная фракция (легкий газойль, соляровый дистиллят) отбираются при остаточном давлении не более 10 мм. рт. ст. Мазут разгоняют под вакуумом (остаточное давление не более 1 мм. рт. ст.). При этом получают следующие фракции в зависимости от направления переработки нефти:

для получения топлив:

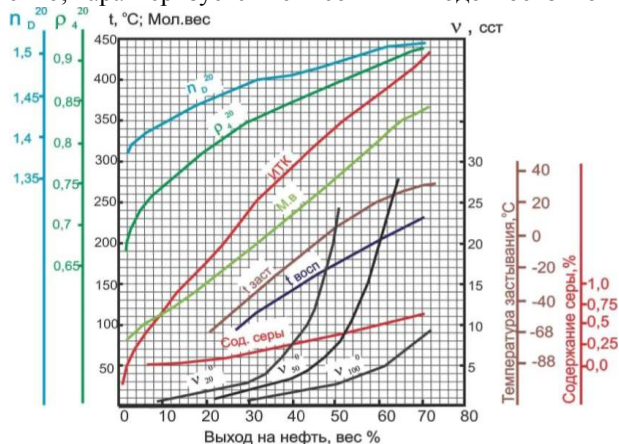
- 350-500 °С – вакуумный газойль (вакуумный дистиллят);
- более 500 °С – вакуумный остаток (гудрон);

для получения масел:

- 300-400 °С – легкая фракция;
- 400-450 °С – средняя фракция;
- 450-490 °С – тяжелая фракция;
- более 490 °С – гудрон.

На рис. 7 представлена кривая разгонки по ИТК нефти Соболиного месторождения Томской области, построенная по полученным данным, а также изменение некоторых физико-химических характеристик фракций в зависимости от температур их кипения.

Нефть Соболиного месторождения относится к средним: относительная плотность при 20 °С составляет 0,861; содержит 3,3 % твердых парафинов; смол и асфальтенов 6,18 и 2,21 % мас. соответственно; характеризуется невысоким выходом бензиновых



фракций – 24 %, отгон до 300 °С составляет 42 % мас.

Данные разгонки по ИТК являются наиболее часто используемой информацией о составе нефти или нефтепродуктов. Однако их экспериментальное определение на лабораторных ректификационных установках очень трудоемко и продолжительно (от 10 до 20 часов) и требует значительных количеств анализируемого продукта: 100 мл – 5 л в зависимости от типа аппарата.

Это стимулировало поиск методов экспериментального определения состава по ИТК, лишенных указанных недостатков. Одним из таких методов является имитированная дистилляция с помощью газовой хроматографии. Хроматография дает возможность исследовать небольшие количества вещества (1-10 мкл) и получить информацию о его составе за 5-30 мин. В настоящее время метод имитированной дистилляции получил широкое распространение. Высокая воспроизводимость результатов анализа обеспечивается применением стандартных капиллярных хроматографических колонок и типовыми режимами хроматографического анализа.

### Лабораторная работа №6

#### Определение фракционного состава нефти методом ректификации

**Цель работы** – определить потенциальное содержание фракций в нефти, построить кривую ИТК.

**Приборы:** аппарат ректификации нефти АРН-2, соответствующий требованиям ГОСТ 11011-85; секундомер; цилиндры (ГОСТ 1770) вместимостью 100 и 1000 см<sup>3</sup>; колбы любого исполнения типа П или Кн (ГОСТ 25336-82); весы лабораторные с пределом взвешивания 1000 и 10000 г 3-го класса точности; ткань асбестовая или из стеклянного волокна.

**Реактивы:** спирт этиловый ректифицированный (хч); толуол (хч); смесь этанол:толуол (1:1 по объему); нефрасы (ГОСТ 433-76) или фракция прямогонного бензина, соответствующего нефрасу, смазка вакуумная.

#### Порядок выполнения работы

Аппарат АРН-2, рассчитан на перегонку нефти до 450-500 °С, состоит из технологического и электрического блоков, которые

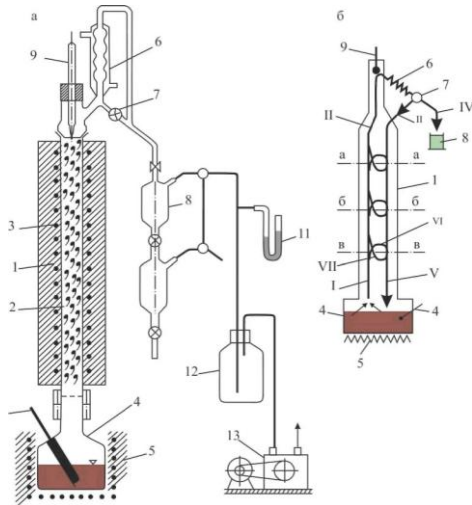


смонтированы в одном металлическом каркасе. Аппарат снабжен вакуумным пластинчато-роторным насосом типа ВН-461-М или любым другим, обеспечивающим остаточное давление до  $1,3 \cdot 10^2$  Па (1 мм рт. ст.) в течение 16 ч непрерывной работы, а также двумя кубами на разную загрузку (3,0 и 5,0 дм<sup>3</sup>). Ректификационная колонка диаметром 50 мм и высотой 1016 мм, обладающая погоноразделяющей способностью, соответствующей 20 теоретическим тарелкам при полном возврате орошения, имеет электрообогрев и покрыта слоем изоляции.

На рис. 8 схематично показано устройство лабораторной установки периодической ректификации нефти АРН-2 (ГОСТ 11011-85). Нефть, помещенная в куб **4**, испаряется, и образующийся поток паров углеводородов (меняющийся по составу по мере испарения нефти) поднимается по колонне **1** вверх. Колонна заполнена насадкой **2** для увеличения поверхности и длительности контакта паров с флегмой. Наверху колонны пары попадают в конденсатор **6**, и образовавшийся конденсат (ректификат) возвращается в колонну на верх насадки. Стекая по ней, флегма контактирует с паровым потоком и за счет описанной выше многократной частичной конденсации паров и частичного испарения жидкости оба потока обогащаются, концентрируя низкокипящие (пары) и высококипящие (орошение) компоненты. Часть обогащенных паров в сконденсированном виде через регулировочный кран **7** отбирают в приемник **8**, а остальное возвращается на орошение. В этом случае отбор ведут по температуре наверху колонны. Например, от начала кипения до +80 °С отбирают и взвешивают первую фракцию, затем от +80 до +100 °С – вторую, от +100 до +120 °С – третью, и т. д. При атмосферном давлении перегонку ведут до +220-240°С, после чего систему герметизируют и продолжают перегонку при 1,3 кПа (10 мм рт. ст.) до +320-340 °С, а затем давление понижают до 0,1-0,15 кПа и ведут ее до появления первых признаков термического разложения остатка в кубе. Обычно это наблюдается при температуре кипения фракции (приведенной к нормальному давлению) – около +480-500 °С.

В каждом сечении колонны (например, в-в) поток поднимающегося пара **I** встречает стекающий поток жидкости **V**, имеющей углеводородный состав, схожий с составом паров (но с большим содержанием тяжелых углеводородов), и температуру на 5-10 °С ниже температуры паров. За счет этой разности температур и составов часть высококипящих углеводородов **VI** конденсируется в поток жидкости, а

выделяющаяся теплота их конденсации способствует испарению низкокипящих углеводородов VII, попадающих в поток пара. Таким образом, в этом случае происходит двойное (за счет потоков VI и VII) обогащение потока пара низкокипящими компонентами, а жидкости – высококипящими.



**Рис. 8. Схема аппарата разгонки нефти АРН-2 (а) и принцип его работы (б):**

1 – колонна; 2 – насадка; 3 – обогрев и изоляция колонны; 4 – куб; 5 – печь; 6 – конденсационная головка; 7 – кран для отбора фракций; 8 – приемник; 9, 10 – термopapь; 11 – манометр; 12 – буферная емкость; 13 – вакуумный насос; I – пары из куба; II – пары ректификата на конденсацию; III – ректификат на орошение; IV – отбираемая часть ректификата; V – флегма, стекающая в куб; VI и VII – конденсируемая часть паров и испаряемая часть – орошение на каждом уровне контакта (а-а, б-б, в-в и т.д.).

Такой процесс происходит по всей высоте колонны (в сечениях а-а, б-б и т. д.), и наверху колонны поток паров II, выходящий на конденсацию ректификат, максимально обогащен низкокипящими углеводородами и имеет температуру значительно ниже, чем у аналогичной смеси в колбе при простой дистилляции и даже дистилляции с дефлегмацией.

После конденсации в конденсаторе 6 часть ректификата III возвращается в колонну, создавая встречный поток жидкости (орошение), а другая часть IV выводится как отбираемый ректификат. Отношение количества потока III к количеству IV называют

кратностью орошения, и чем кратность орошения выше, тем лучше степень разделения углеводородов смеси (четкость ректификации).

Полученные значения температур кипения отбираемых фракций и их выходов (в % мас. от загрузки куба) представляют в виде таблицы или кривой и называют *фракционным составом по ИТК* (истинным температурам кипения). Термин «истинные температуры» употребляется здесь условно, так как даже при ректификационном обогащении пары состоят из десятков углеводородов, и температура, фиксируемая термометром 9, есть усредненная для этой гаммы углеводородов величина. «Истинной» эту температуру считают относительно температур, фиксируемых при простой перегонке, где состав отбираемых фракций значительно шире по числу входящих в них углеводородов.

Таблица 9

**Определение фракционного состава нефти ректификацией**

Температурные пределы отбора фракций, °С	Выход фракций на нефть, % мас.		Температурные пределы отбора фракций, °С	Выход фракций на нефть, % мас.	
	отдельных	суммарно		отдельных	суммарно
Газ до С <sub>4</sub> :			250-260		
28-60			260-270		
60-70			270-280		
70-80			280-290		
80-90			290-300		
90-100			300-310		
100-110			310-320		
110-120			320-330		
120-130			330-340		
130-140			340-350		
140-150			350-360		
150-160			360-370		
160-170			370-380		
170-180			380-390		
180-190			390-400		
190-200			400-410		
200-210			410-420		
210-220			420-430		
220-230			430-440		
230-240			...		
240-250			остаток		100,0

Строят кривую ИТК нефти (нефтепродукта) на основании зависимости температуры конца кипения отдельной фракции от ее суммарного выхода.

Типичная кривая ИТК, представлена на рис. 6. Допускаемые расхождения между параллельными перегонками не должны превышать: 1 % при отборе фракций до +320 °С и 1,5 % мас. при отборе фракций выше +320 °С. Для приведения температур кипения в вакууме к температурам кипения при атмосферном давлении существуют специальные пересчетные формулы (Дюринга, Рамзая–Юнга, Ашворта и др.) и номограммы (АзНИИ, Билла, УОР и др.). Следует иметь в виду, что они дают разноречивые результаты, поэтому при проведении работ рекомендуется пользоваться какой-либо одной из перечисленных формул или номограмм. Номограмма УОР в табулированном виде приведена в ГОСТ 10120-71.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух последовательных определений. При выполнении лабораторной работы в журнале следует указать: дату проведения работ, температуру (°С) окружающей среды и давление (мм. рт. ст.) в рабочей комнате, шифр и описание образца, предварительные операции по подготовке образца, кратко отметить основные этапы работы, указать объем исходного образца и выходы фракций (в мл и % об.). Результаты лабораторной работы следует оформить в виде таблицы (табл. 9), построить кривую ИТК, написать обсуждение результатов и сделать выводы.

### **Контрольные вопросы**

1. Что называется фракционным составом нефти?
2. Какими методами определяют фракционный состав нефти?
3. Чем отличаются методы перегонки и ректификации нефти?
4. Какими температурами характеризуется фракция нефти?
5. Что такое кривая ИТК?

### **4.3. Давление насыщенных паров нефти и нефтепродуктов**

Давление насыщенных паров является одним из показателей испаряемости бензинов. По давлению насыщенных паров можно судить о наличии легкоиспаряющихся фракций в бензине, способных образовывать паровые пробки; о пусковых свойствах бензина; о возможных потерях бензина при хранении. Давление насыщенных паров бензинов должно быть достаточно высоким, чтобы обеспечить пуск двигателя при низких температурах, и вместе с тем не слишком

большим, чтобы предотвратить образование паровых пробок в топливоподающей системе.

Для простых жидкостей давление насыщенных паров определяется только природой жидкости и температурой, а для сложных (например, бензина) – зависит также и от отношения объема паровой фазы к объему жидкой. Чем больше в бензине содержится углеводородов с низкой температурой кипения, тем выше его испаряемость, давление насыщенных паров и склонность к образованию паровых пробок. Поэтому давлением насыщенных паров топлива называют то давление, которое оказывают его пары в условиях равновесного состояния с жидкостью при данной температуре и данном соотношении жидкой и паровой фаз. Паровые пробки образуются в системе питания двигателя при эксплуатации автомобилей в летний период, особенно в южных районах страны, а также в высокогорных условиях и при повторных пусках перегретого двигателя. При нагревании бензина в системе питания легкокипящие углеводороды испаряются не только с открытой поверхности, но и в объеме топлива, в результате чего образуется большое количество паров. В бензине сильно возрастает объем паровой фазы и уменьшается объем жидкой. Через систему питания двигателя в этом случае идет смесь, состоящая из жидкого бензина, его паров и небольшого количества воздуха, выделившегося при нагревании из бензина. Это приводит к снижению подачи насосом массового количества топлива, чрезмерному обеднению горючей смеси, перебоям в работе двигателя в связи с ухудшением ее воспламенения, падению мощности и остановке двигателя. Остановка носит такой же характер, что и при засорении топливопроводов механическими примесями. Поэтому явление получило название паровой пробки, хотя двигатель останавливается не за счет перекрытия топливного тракта паровой пробкой, прекращающей подачу топлива. При эксплуатации автомобиля основным фактором, влияющим на образование паровых пробок, служит температура бензина в системе питания, которая зависит от конструктивных особенностей двигателя и температуры окружающего воздуха. Давление насыщенных паров нормируется ГОСТом (ГОСТ 1756-2000): для летних бензинов – до 67,0 кПа, зимних – 66,7 - 93,3 кПа.

Определяется давление насыщенных паров с использованием бомбы Рейда (рис. 9). Действие прибора основано на использовании

зависимости между измеряемым давлением и упругой деформацией одновитковой пружины, движение свободного конца которой передаточным механизмом преобразуется в угловое перемещение указательной стрелки манометра.



**Рис. 9. Схема аппарата для определения давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов**

1 – манометр, 2 – воздушная камера бомбы Рейда, 3 – топливная камера бомбы Рейда, 4 – термостат.

### **Лабораторная работа №7**

#### **Определение давления насыщенных паров нефти или нефтепродуктов**

**Цель работы** – определить давление насыщенных паров бензина (ГОСТ 1756-2000).

**Приборы:** бомба Рейда с манометром, соответствующие требованиям ГОСТ 1756-2000; термостат (теплоноситель – дистиллированная вода); секундомер; цилиндры (ГОСТ 1770) вместимостью 100 и 1000 см<sup>3</sup>.

**Реактивы:** спирт этиловый ректифицированный (хч); нефрасы (ГОСТ 433-76) или фракция прямогонного бензина, соответствующего нефрасу.

#### **Порядок выполнения работы**

Металлическую бомбу перед анализом разбирают. Воздушную камеру выдерживают 20 минут в термостате с водой при температуре  $+37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  для удаления паров топлива от предыдущего испытания и для создания постоянной влажности воздуха внутри воздушной камеры во время испытания нефтепродукта. Охлажденную (до  $0-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) топливную камеру заполняют охлажденной пробой нефтепродукта. Затем присоединяют воздушную камеру к топливной, опрокидывают и сильно встряхивают несколько раз. Подготовленную бомбу погружают в термостат ( $+37,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Прибор устанавливают так, чтобы все надписи и цифровые обозначения читались нормально, а плоскость шкалы совпадала с вертикальной и далее наблюдают за стрелкой манометра до ее полной остановки. После погружения бомбы в термостат через 5 мин отмечают давление по манометру. Затем вынимают бомбу, опрокидывают ее, сильно встряхивают, снова погружают в термостат. Так повторяют через каждые 2 мин, наблюдая за показаниями манометра. Примерно через 15-20 мин последовательные показания манометра становятся постоянными и соответствуют давлению насыщенных паров образца в данных условиях.

За давление насыщенных паров бензина принимают среднее арифметическое из результатов двух последовательных определений. При выполнении лабораторной работы в журнале следует указать: дату проведения, температуру ( $^{\circ}\text{C}$ ) и давление (мм. рт. ст.) окружающей среды, шифр и описание образца, предварительные операции по подготовке образца, кратко отметить основные этапы работы, указать значение давления насыщенных паров бензина (в кПа). Результаты лабораторной работы следует оформить в виде отчета, написать обсуждение результатов и сделать выводы.

### **Контрольные вопросы**

1. О каких качествах нефти или нефтепродукта можно судить по значениям давления их насыщенных паров?
2. Назовите нормы значений давления насыщенных паров по ГОСТу для летних и зимних сортов бензинов.
3. На чем основано действие прибора «бомба Рейда»?
4. Что происходит при образовании паровых пробок в системе питания двигателя?
5. Что является основным фактором, влияющим на образование паровых пробок?

#### **4.4. Температура вспышки нефтей и нефтепродуктов в открытом и закрытом тигле**

Температурой вспышки называется температура, при которой пары нефтепродукта, нагреваемого в определенных условиях, образуют с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени. 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).

Легковоспламеняющимися нефтепродуктами являются моторные топлива. Так, автомобильный бензин имеет температуру вспышки в закрытом тигле – 50 °С, авиационный – 30 °С. Топлива для реактивных двигателей, в зависимости от сортности, должны иметь температуру вспышки не ниже 28 – 60 °С, а топлива для быстроходных дизелей 35 – 61 °С. Температура воспламенения дизельных топлив находится в пределах 57 – 119 °С. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки.

Температура самовоспламенения нефтепродукта с увеличением его молекулярной массы уменьшается: если бензины самовоспламеняются при температурах выше 500 °С, то дизельные топлива при 300 – 330 °С. По температурам вспышки, воспламенения и самовоспламенения оценивают пожаро- и взрывоопасность нефти и нефтепродукта.

Для определения температуры вспышки нефтепродуктов применяют приборы открытого или закрытого типа, которые различаются между собой условиями испарения в них испытуемого нефтепродукта. Для одного и того же продукта температура вспышки, определенная в открытом и закрытом тиглях, будет неодинаковой. В открытом приборе она будет всегда выше.

#### **Лабораторная работа №8**

#### **Определение температуры вспышки нефтепродуктов в открытом и закрытом тигле**

**Цель работы** – изучить метод определения температуры вспышки нефтепродуктов в открытом и закрытом тигле.

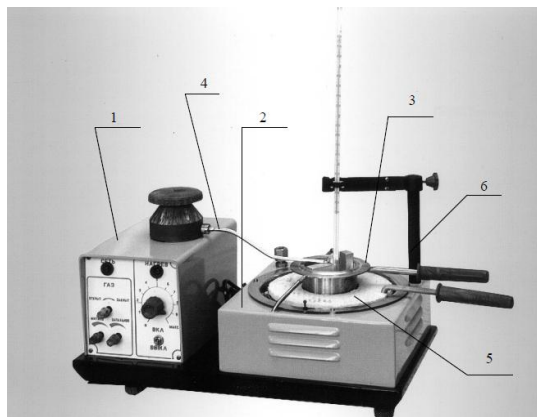


**Приборы:** аппараты для определения температуры вспышки в открытом (ТВО) и закрытом (ТВЗ) тигле; термометр типа ТН-2 (ГОСТ 400-80); секундомер; щетка металлическая.

**Реактивы:** спирт этиловый ректифицированный (хч); нефрасы (ГОСТ 433-76) или фракция прямогонного бензина, соответствующего нефрасу.

### Порядок выполнения работы

*Подготовка к анализу.* Для определения температур вспышки и воспламенения берут обезвоженный нефтепродукт. Тигель промывают бензином, затем при наличии углеродистых отложений очищают металлической щеткой, промывают дистиллированной водой и высушивают. Прибор для определения температуры вспышки и воспламенения (рис. 10) устанавливают в таком месте, где нет заметного движения воздуха и попадания дневного света на поверхность тигля, защищают от движения воздуха щитом или экраном.



**Рис. 10. Аппарат для определения температуры вспышки и воспламенения в открытом тигле (с комплектующими элементами)**

1 – блок управления; 2 – термоблок; 3 – тигель; 4 – устройство зажигательное; 5 – прокладка асбестовая; 6 – стойка

Анализируемый нефтепродукт наливают в тигель до уровня, отмеченного чертой. Излишки нефтепродукта удаляют пипеткой.

## **I. Определение температуры вспышки нефтепродуктов в открытом тигле**

Тигель с нефтепродуктом устанавливают на термоблок аппарата, начинают нагревать тигель со скоростью 14 град/мин. Затем подается газ, зажигаются 2 запальника. За 40 °С до ожидаемой температуры вспышки (~170 °С для масел) скорость нагрева ограничивают до 4 °С/мин. За 28 °С до ожидаемой температуры вспышки проводят медленно над поверхностью тигля фитилем. 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, которую показывает термометр при появлении первого синего пламени над частью или над всей поверхностью анализируемого нефтепродукта.

## **II. Определения температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле**

Тигель с нефтепродуктом устанавливается на термоблок аппарата и нагревается следующим образом: при анализе нефтепродуктов с температурой вспышки до 50 °С температуру повышают со скоростью 1 °С в мин. при непрерывном помешивании с начала и до конца определения. При анализе нефтепродуктов с температурой вспышки от 50 °С до 150 °С начальный нагрев ведут со скоростью 5 – 8 °С, а при анализе нефтепродуктов с температурой вспышки выше 150 °С – со скоростью 10 – 12 °С в мин. при периодическом помешивании. При температуре на 10 °С ниже ожидаемой температуры вспышки начинают проводить испытание на вспышку через 1 °С для нефтепродуктов с температурой вспышки до 50 °С. При этом нефтепродукт непрерывно перемешивают вращением мешалки. Только в момент испытания на вспышку перемешивание прекращают. Поворотом пружинного рычага открывают окна крышки тигля, при этом зажигательная лампочка наклоняется через окно в паровое пространство тигля. Окна крышки открывают на 1 сек. Если вспышка не произошла, то продукт вновь перемешивают, повторяя операцию зажигания через 1 – 2 °С.

За температуру вспышки принимают температуру, показываемую термометром при появлении первого синего пламени над поверхностью нефтепродукта. Расхождение между параллельными определениями температуры вспышки в закрытом тигле не должны

превышать следующих величин: при температуре вспышки до 50 °С ±1 °С, при температуре свыше 50 °С ±2 °С. При выполнении лабораторной работы в журнале следует указать: дату проведения работ, температуру (°С) окружающей среды и давление (мм. рт. ст.) в рабочей комнате, шифр и описание образца, предварительные операции по подготовке образца, кратко отметить основные этапы работы, указать значение температуры вспышки образца (в °С). Результаты лабораторной работы следует оформить в виде отчета, написать обсуждение результатов и сделать выводы.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое температура вспышки нефтепродукта?
2. Как оценивается огнеопасность нефтепродукта?
3. Как устроен прибор для определения температуры вспышки нефтепродуктов в открытом и закрытом тигле?
4. Что такое температура самовоспламенения нефтепродукта?

### **Литература**

1. *Ильинская В.В.* Генетическая связь углеводородов органического вещества пород и нефтей. М.: Недра, 1985. 160 с.
2. *Хант Дж.* Геохимия и геология нефти. М.: Мир, 1982. 500 с.
3. *Тиссо Б., Вельте Д.* Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
4. *Вассоевич Н.Б.* Геохимия органического вещества и происхождение нефти. М.: Наука, 1986. 368 с.
5. *Успенский В.А., Радченко О.А., Шишкова А.П.* Методы битуминологических исследований. Задачи исследований и пути их разработки. Л.: Наука, 1975. 319 с.
6. *Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 241с.
7. *Поконова Ю.В.* Химия высокомолекулярных соединений нефти. Л.: ЛГУ, 1980. 171с.
8. *Петров Ал. А.* Углеводороды нефтей. М.: Наука, 1984. 264 с.
9. *Проскуряков В.А., Дробкин А.Е.* Химия нефти и газа: Уч. пособие для вузов. Л.: Химия, 1989. 424 с.

10. *Богомолов А.И., Темялко М.Б., Хотынцева А.М.* Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие). Л.: Наука, 1984. 432 с.
11. Государственные стандарты. Нефтепродукты. Методы испытания. Ч.1 и 2. М.: Изд. Стандарт, 1997. 416 с.
12. *Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н. и др.* Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. М.: Наука, 1990. 240 с.
13. *Проскураков В.П., Дранкин А. Е.* Химия нефти и газа: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1989. 424 с.
14. *Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г.* Химия и технология нефти и газа. Л.: Химия, 1985. 407 с.
15. *Боровая М.С., Нехамкина Л.Г.* Лаборант нефтяной и газовой лаборатории. Справочное пособие. М.: Недра, 1990. 182 с.
16. *Рыбак Б.М.* Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: Гостоптехиздат, 1962. 640 с.
17. *Рудин М.Г., Сомов В.Е.* Карманный справочник нефтепереработчика. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2004. 336с.
18. *Белянин Б.В., Эрих В.Н.* Технический анализ нефтепродуктов и газа. Л.: Химия, 1970, 250 с.
19. *Каминский Э.Ф., Хавкин В.А.* Глубокая переработка нефти: технологический и экономический аспекты. М.: «Техника», 2001. 384. 390 с.
20. *Гуревич И.Л.* Технология переработки нефти и газа. Ч.1. М.: Химия, 1972. 360 с.
21. *Школьников В.М.* Товарные нефтепродукты. Свойства и применение: Справочник. М.: Химия, 1978. 472 с.
22. *Ахметов С.А.* Технология глубокой переработки нефти и газа. Уфа, 2002. 490 с.
23. *Школьников В.М.* Топлива и смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник. М.: Техинформ, 1999. 595 с.
24. *Спейт Дж. Г.* Анализ нефти. Справочник. СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 480 с.

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ	4
2. ОТБОР И ПОДГОТОВКА ПРОБ К АНАЛИЗУ	13
3. ПЕРВИЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КАУСТОБИОЛИТОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА	14
3.1. Определение содержания воды в нефти и нефтепродуктах. Обезвоживание нефти.	14
3.2. Определение состава каустобиолитов различного генезиса.	19
3.3. Выделение асфальтенов из каустобиолитов различного генезиса.	27
3.4. Выделение углеводородных компонентов и смол из каустобиолитов различного генезиса.	30
4. СОСТАВ И СВОЙСТВА НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ	35
4.1. Фракционный состав нефти и нефтепродуктов.	35
4.2. Перегонка нефти методом ректификации.	42
4.3. Давление насыщенных паров нефти и нефтепродуктов.	50
4.4. Температура вспышки нефтей и нефтепродуктов в открытом и закрытом тигле.	53
Литература	58

*Издание подготовлено в авторской редакции*

Отпечатано на участке цифровой печати  
Издательского Дома Томского государственного университета

Заказ № 3476 от «1» ноября 2018 г. Тираж 50 экз.



