

Ф.М. НУРУТДИНОВА

# ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОРЫ ПО ХИМИИ НЕФТИ И ГАЗА

Методическое пособие  
(Руководство к лабораторным работам)

Бухара 2022

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**Бухарский государственный университет**

**ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО  
ХИМИИ НЕФТИ И ГАЗ**

Методическое пособие  
(Руководство к лабораторным работам)

Бухара 2022

Описаны лабораторные работы по анализу нефтей, нефтяных фракций и нефтепродуктов по каталитическим превращениям углеводородов. Перед описанием методики приведения лабораторной работы дается краткое теоретическое введение.

**Рецензенты:**

**Ш.А. Касимов**

— д.т.н., заведующий кафедрой  
Физической и коллоидной химии  
Термезского государственного  
университета

**М.А. Турсунов**

— д.ф.х.н., проф. кафедры  
Органической и физколлоидной химии  
Бухарского государственного  
университета

# **I. Анализ углеводородов нефтей и нефтепродуктов**

## **Лабораторная работа №1**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕФТИ**

#### **Введение**

Наиболее важным источником углеводородов являются нефть и горючие (природные и попутные) газы. Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, прежде всего углеводородов: алканов, циклоалканов и аренов. Каждый ряд углеводородов представлен соединениями различной молекулярной массы и различного строения, которые распределены по всем фракциям нефти. Распределение различных групп углеводородов по фракциям зависит также от типа нефти.

Фракционный состав характеризует потенциальное содержание различных фракций в составе нефти, прежде всего светлых. Определение фракционного состава является обязательной операцией как при изучении химического состава нефтей, так и при выборе направления ее переработки. Основой этого метода является перегонка, т.е. разделение нефти на фракции по температурам кипения. При исследовании химического состава новых нефтей фракционный состав определяют перегонкой нефти в специальных аппаратах. От начала кипения до 300°C отбирают десятиградусные фракции, а затем пятидесятиградусные фракции до фракций с концом кипения 475-550°C (от 200 до 550°C перегонку проводят под вакуумом) .

В условиях промышленной переработки нефть разделяют перегонкой при атмосферном давлении на фракции со следующими пределами выкипания:

Бензин	н.к. - 180-200°C
Керосин	200-270°C
Газойль	270-350°C
Мазут	> 350°C

Нефти различных месторождений значительно отличаются друг от друга по фракционному составу и, следовательно, по потенциальному содержанию бензиновых, керосиновых, газойлевых и масляных фракций.

Сущность метода определения фракционного состава заключается в перегонке 100 см<sup>3</sup> испытуемой нефти при условиях, предусмотренным стандартом ГОСТ 2177-82.

**Цель работы** состоит в определении фракционного состава нефти.

## Экспериментальная часть

### *Подготовка к испытанию*

Разгонка проводится на аппарате АРНП-2, внешний вид которого представлен на рис.1.



**Рис.1.** Аппарат для перегонки АРНП-2: **1** – термомпара; **2** – колба для перегонки; **3** – электрический нагревательный элемент; **4** – ручка для регулирования положения колбы; **5** – индикатор температуры; **6** – диск для регулирования нагрева; **7** – выключатель; **8** – подставка для установки мерного цилиндра; **9** – охлаждающая баня; **10** – трубка холодильника.

- 1) Сухим чистым цилиндром отмеряют  $100\text{ см}^3$  предварительно обезвоженной нефти (при перегонке допускается воды в нефти не более 0,1-0,2%.) и осторожно переливают ее в колбу **2** так, чтобы жидкость не попала в отводную трубку колбы.
- 2) В горловину колбы с нефтью вставляют термометр **1** на плотно пригнанной пробке так, чтобы ось термометра совпадала с осью шейки колбы, а конец термометра находился на уровне нижнего края отводной трубки в месте её припая.
- 3) Колбу с нефтью ставят на асбестовую прокладку над электрическим нагревательным элементом **3**. Отводную трубку колбы соединяют с верхним концом трубки холодильника при помощи плотно пригнанной пробки так, чтобы отводная трубка входила в трубку холодильника на 25-40 мм и не касалась стенок последней. Затем ставят верхний кожух на асбестовую прокладку, закрывая колбу.
- 4) Под конец трубки холодильника **10** ставят чистый сухой цилиндр, так, чтобы трубка холодильника входила в цилиндр не менее чем на 25 мм, но не ниже отметки  $100\text{ см}^3$ , и не касалась его стенок. На время перегонки отверстие цилиндра закрывают ватой или листом фильтровальной бумаги. (Для варианта II берут три чистых сухих цилиндра на  $50\text{ см}^3$  и предварительно взвешивают их. Цилиндр №1 устанавливают под конец трубки холодильника.)
- 5) Ванну холодильника **9** наполняют кусками льда или снегом и заливают водой так, чтобы она покрывала трубку холодильника. При перегонке нефти вначале температура воды в холодильнике должна быть  $0-5^{\circ}\text{C}$ . Перегонку ведут без подачи проточной воды в холодильник.
- 6) Включают нагрев **7**→**6**.

## Проведение опыта

- 1) Отмечают температуру, показываемую термометром в момент падения первой капли конденсата с конца трубки холодильника в мерный цилиндр, записывают как температуру начала перегонки (начала кипения).
- 2) Затем мерный цилиндр устанавливают так, чтобы конденсат стекал по стенке цилиндра. Далее перегонку ведут с равномерной скоростью: вначале  $2-5 \text{ см}^3$  в 1 мин (2 капли в 1 с), а затем  $2-2,5 \text{ см}^3$  в 1 мин (одна капля в 1 с). Для проверки скорости перегонки по количеству капель цилиндр оставляют на короткий промежуток времени от конца трубки холодильника.

### **Вариант I**

Перегонку нефти ведут до  $300^\circ\text{C}$ . При этом отмечают температуру начала кипения и объёмы дистиллятов при  $100, 120, 140, 160^\circ\text{C}$  и далее через каждые  $20^\circ\text{C}$  до  $300^\circ\text{C}$ .

### **Вариант II**

Отмечают температуру начала кипения и отбирают в первый цилиндр фракцию, выкипающую от н.к. до  $180^\circ\text{C}$ . Затем подставляют второй цилиндр, в который отбирают фракцию, выкипающую в пределах температуры  $180-270^\circ\text{C}$ . По достижении температуры  $270^\circ\text{C}$  подставляют третий цилиндр и отбирают фракцию  $270-350^\circ\text{C}$ . При температуре  $350^\circ\text{C}$  нагрев прекращают.

## **Обработка результатов**

### **Вариант I**

Данные, полученные в ходе перегонки, вносят в таблицу:

Таблица 1

**Результаты фракционной перегонки нефти**

Температура, $^\circ\text{C}$	Н.к.	100	120	140	160	180

Объем дистиллята, мл						
Температура, °С	200	220	240	260	280	300
Объем дистиллята, мл						

Строят график в координатах: х – температура, °С; у – объем дистиллята, мл.

## Вариант II

Определяют объем каждой полученной в ходе разгонки фракции. Затем взвешивают цилиндры с фракциями и, если достаточно дистиллята, определяют плотность фракции с помощью ареометра. Объем и массу остатка вычисляют по разности. Полученные данные вносят в таблицу и рассчитывают материальный баланс фракционной перегонки нефти:

Таблица 2

### Материальный баланс фракционной перегонки нефти

Название продукта (фракции)	Пределы кипения, °С	Объем, см <sup>3</sup>	Масса, г	Плотность, г/мл		Выход в %	
				выч.	эксп	объем.	масс.
Взято: Нефть		100				100	100
Получено:							
1. Бензин	н.к.-180						
2. Керосин	180-270						
3. Газойль	270-350						
Остаток (мазут) и потери	выше 350			-	-		
Всего получено	-					100	100



## **Меры безопасности**

1. При выполнении анализа необходимо соблюдать правила противопожарной безопасности. Поскольку нефть и нефтепродукты – горючие вещества, при работе с ними не должно быть рядом открытого огня.
2. Перегонная колба должна быть установлена на асбестовую прокладку, чтобы не было непосредственного контакта колбы с нагреваемой поверхностью во избежание возникновения трещин на колбе.
3. Все соединения частей прибора должны быть плотно пригнаны друг к другу, чтобы не допускать прорыва паров отгоняемых фракций.
4. Необходимо следить за эффективностью охлаждения отходящих паров во избежание образования горючей паровоздушной смеси, а также отравления парами отгоняемых фракций.

## **Контрольные вопросы**

1. Какой процесс называется перегонкой?
2. Какие параметры фиксируются при фракционной перегонке нефти?
3. Какие фракции получаются при перегонке нефти?
4. За счет чего возникают потери при перегонке нефти?
5. Почему при атмосферной перегонке процесс ведут только до 300-350°C?
6. Что такое наложение фракций и с чем оно связано?

## **Лабораторная работа № 2**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АРЕНОВ СОСТАВА C<sub>8</sub> В БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ**

#### **Введение**

Знание углеводородного (УВ) состава нефтей и конденсатов на молекулярном уровне имеет большое значение как для нефтехимии и нефтепереработки, так и для интерпретации возможных путей

происхождения этих горючих ископаемых, а именно, произошли ли они из органического вещества (ОВ) морского или озерного типа или из наземного гумусового вещества. Значительный интерес в этом отношении представляют собой арены состава  $C_8$ .

На основании систематического изучения распределения аренов состава  $C_8$  в нефтях установлено, что высокая концентрация этилбензола (более 17÷18%) и повышенная концентрация *о*-ксилола свидетельствуют об исходном ОВ сапропелевого морского или озерного типа, в то время как более низкие концентрации этилбензола (меньше 13÷14%) и преобладание *м*-ксилола свидетельствуют о гумусовом исходном ОВ. Вместе с тем, необходимо отметить, что эта закономерность характерна лишь для ОВ низкой и средней стадии зрелости.

Для определения степени зрелости ОВ морского (сапропелевого) генезиса на основании распределения аренов состава  $C_8$  необходимо пользоваться отношением (*мета*- + *пара*-)ксилолы/*орто*-ксилол, в то время как в случае континентального (гумусового) ОВ – отношением (*орто*- + *пара*-)ксилолы/*мета*-ксилол.

В случае сапропелевого ОВ первичными продуктами генезиса, скорее всего, являются этилбензол и *о*-ксилол (их концентрации значительно выше равновесных, см. табл. 3), в то время как *м*- и *п*-ксилолы (их концентрации ниже равновесных) образуются из *о*-ксилола в процессе катагенеза. Чисто гумусовое ОВ продуцирует преимущественно этилбензол и *м*-ксилол, (их концентрации значительно выше равновесных). При этом в процессе катагенеза из *м*-ксилола, образуются *о*- и *п*-ксилолы (их концентрации ниже равновесных). Известно, что даже в присутствии катализатора алюмосиликата этилбензол не изомеризуется в ксилолы (образуется бензол и толуол), также как и ксилолы не образуют этилбензол (см. табл. 3). Следовательно, в процессе катагенеза этилбензол с одной стороны, и *о*-, *м*- и *п*-ксилолы, с другой, преобразуются независимо друг от друга (см. схему – рис. 2).

Цель данной работы состоит в определении относительного содержания ароматических углеводородов состава  $C_8$  (этилбензола, *орто*-, *мета*- и *пара*-ксилолов) во фракции *н.к.*÷180°C, а также в определении исходного органического вещества при генезисе этих углеводородов и степени его преобразованности.

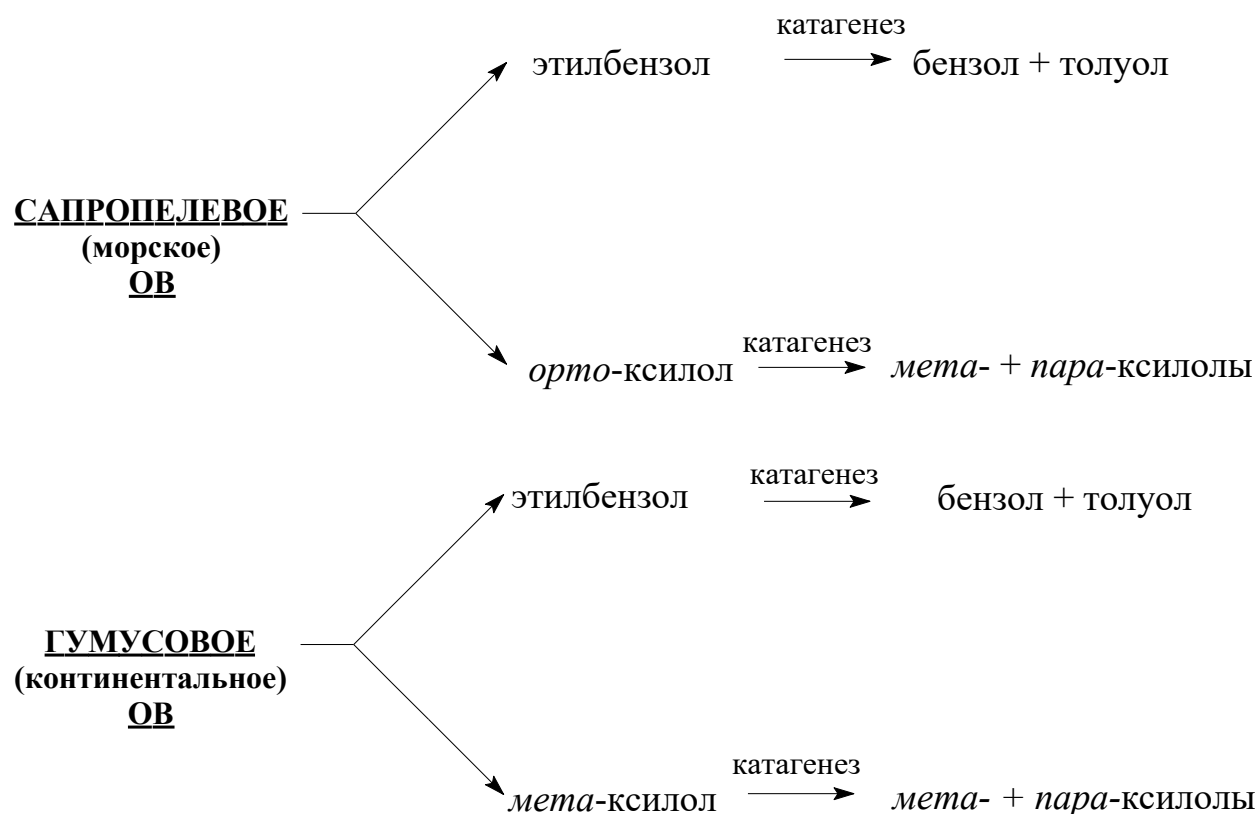
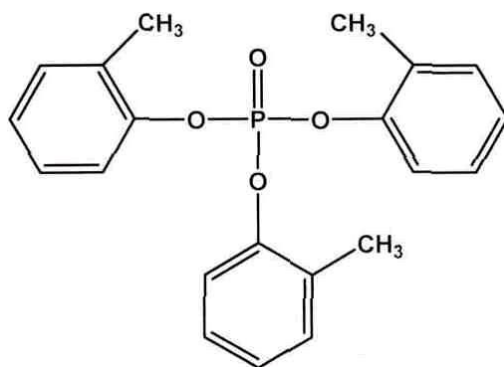


Рис. 2. Схема образования аренов состава  $C_8$

Для анализа полного УВ состава фракции до 180°C бензинов, ее разделяют на насыщенную – парафино-циклопарафиновую (ПЦП) – и ароматическую (арены) части. Затем для изучения индивидуального состава анализируют отдельно ПЦП фракцию и арены методом капиллярной газожидкостной хроматографии, используя в качестве неподвижной жидкой фазы (НЖФ) сквалан. В данной работе в качестве НЖФ используется трикрезилфосфат:



*трикрезилфосфат*

Поскольку трикрезилфосфат – полярная фаза, то самый низкокипящий изомер аренов состава  $C_8$  – этилбензол (температура кипения  $136.19^\circ C$ ) – элюируется значительно позже *n*-декана (температура кипения  $175^\circ C$ ) (см. рис.3).

Преимуществом предлагаемой методики определения аренов состава  $C_8$  является то, что нет необходимости проведения дополнительной операции по выделению аренов методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле марки «АСМ».

Таблица 3

**Распределение аренов состава  $C_8$  (%) в продуктах термokatализа над алюмосиликатом этилбензола и *орто*-ксилола**

Исходное соединение	Бензол	Толуол	Этил-бензол	Ксилолы		
				<i>Орто</i> -	<i>Мета</i> -	<i>Пара</i> -
Этилбензол	45.9	2.5	51.6	—	—	—
<i>Орто</i> -ксилол	1.2	14.7	—	47.9	28.0	8.2
<b>В равновесии при температуре (градусы Кельвина)</b>						
<b>500</b>	—	—	3.6	20.4	52.8	23.2
<b>600</b>	—	—	5.9	21.6	50.1	22.4

Таблица 4

**Индексы удерживания Ковача ароматических углеводородов состава  $C_8$  на трикрезилфосфате**

Углеводород	Температура кипения, $^\circ C$	$I_{TKФ}^{80}$
-------------	---------------------------------	----------------

<b>Этилбензол</b>	136.19	1035
<b>Пара-ксилол</b>	138.35	1044
<b>Мета-ксилол</b>	139.10	1055
<b>Орто-ксилол</b>	144.41	1085

## Экспериментальная часть

Для анализа используется капиллярная колонка из нержавеющей стали длиной 50 м, диаметром 0.25 мм, с неподвижной фазой – трикрезилфосфат. Анализ проводится в изотермическом режиме при температуре термостата равной 80°C. Температура испарителя не менее 300°C, температура пламенно-ионизационного детектора – не менее 100°C. Газ-носитель – водород (можно и гелий, или азот).

Расчет относительного содержания аренов состава C<sub>8</sub> проводится методом внутренней нормализации с измерением высоты пика и расстояния до максимума пика от момента ввода пробы. Относительная концентрация каждого компонента C<sub>8</sub> ( в % масс.) рассчитывается по формуле:

$$P_i = \frac{\tau_i \cdot h_i}{\sum \tau_i \cdot h_i}$$

где  $P_i$  - относительная концентрация компонента (% масс.),

$\tau_i$  - время удерживания компонента,

$h_i$  - высота пика данного компонента на хроматограмме.

На рис.3 представлена типичная хроматограмма фракции нефти *н.к.* ÷ 180°C, на которой четко видны пики аренов состава C<sub>8</sub>.

В таблице 4 приводятся данные по индексам удерживания аренов состава C<sub>8</sub> на трикрезилфосфате.

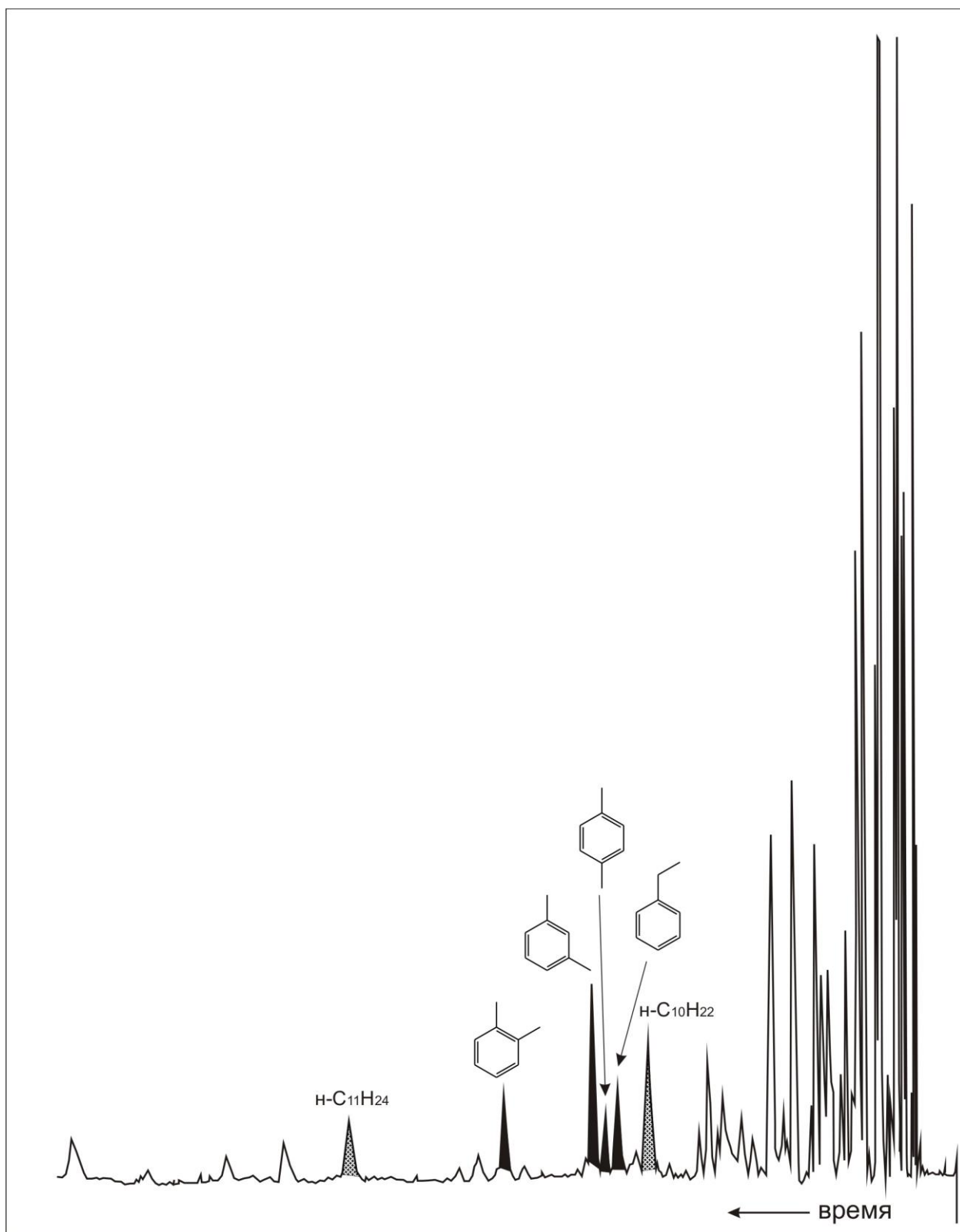
Хроматографический индекс удерживания (Ковача) при анализе в изотермическом режиме, характеризующий удерживание вещества неподвижной фазой (н.ф.) при температуре  $t$  (°C) в колонке относительно двух реперных  $n$ -алканов с числом атомов углерода  $n$  и  $n+1$ , между которыми

элюирует исследуемое вещество, рассчитывается путем линейной интерполяции логарифмов времен удерживания:

$$I_{н.ф.}^{t(^{\circ}C)}(i) = 100 \cdot [n + (lgt_i - lgt_n) / (lgt_{n+1} - lgt_n)],$$

где  $t_i$  - время удерживания вещества,

$t_n, t_{n+1}$  - соответственно, времена удерживания  $n$ -алканов с числом атомов углерода  $n$  и  $n+1$ . На рис. 3 это  $n$ -декан ( $C_{10}H_{22}$ ) и  $n$ -ундекан ( $C_{11}H_{24}$ ). Относительные времена удерживания измеряются линейкой от момента ввода пробы до появления максимума пика. Если рассчитанные индексы удерживания близки к табличным данным, значит, идентификация пиков проведена правильно.



**Рис.3.** Типичная хроматограмма фракции нефти н.к.÷180°C. Условия анализа: капиллярная колонка из нержавеющей стали длиной 50 м, диаметром 0.25 мм, неподвижная фаза – трикрезилфосфат, температура пламенно-ионизационного детектора 100°C, газ-носитель – водород.

## **План отчета**

1. Цель работы.
2. Описание хода анализа.
3. Расчет по хроматограмме индексов удерживания.
4. Определение относительного содержания изомеров аренов состава  $C_8$ , полученных при анализе фракции.
5. Выводы о характере исходного органического вещества и степени его преобразованности.

## **Контрольные вопросы**

1. Какой вид хроматографии используется при анализе аренов состава  $C_8$ ?
2. Каковы условия хроматографического анализа? Газ-носитель?

Неподвижная жидкая фаза?

3. Почему применяется для хроматографического анализа полярная неподвижная жидкая фаза?
4. Какое преимущество предложенной методики определения аренов состава  $C_8$  по сравнению с ранее существующими методиками?
5. Какие выводы можно сделать на основании распределения изомеров аренов состава  $C_8$ ?

## **Использованная литература**

1. Г.Н. Гордадзе, Ал. А. Петров. Инструкция по определению ароматических углеводородов состава  $C_8$  в нефтях и конденсатах методом газожидкостной хроматографии. Руководящий документ 39.11.1206-84, 1985;
2. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисходной геохимии. - М.: ИГиРГИ, 2002. - 336 с.



### Лабораторная работа №3

## АНАЛИЗ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДАМИ ГЖХ И РЕФРАКТОМЕТРИИ

### Введение

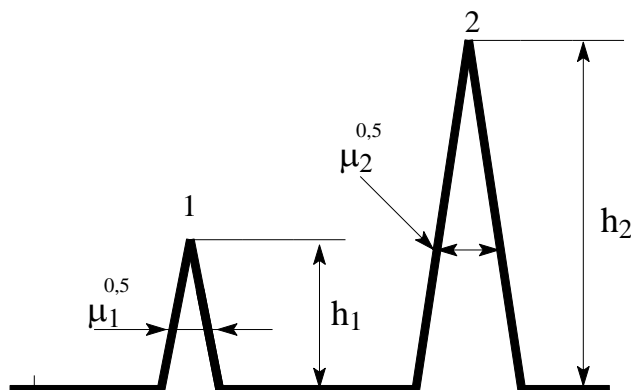
Сочетание рефрактометрических измерений с другими физико-химическими методами анализа вещества (ГЖХ, ИКС, УФ и др.) позволяет определить состав многих сложных смесей органических соединений и природных продуктов.

**Задачей данной работы** является определение процентного содержания ароматического углеводорода в смеси гептан:толуол с использованием метода газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и рефрактометрического метода.

### Экспериментальная часть

#### *1. Определение процентного содержания компонентов в смеси методом ГЖХ*

Определение процентного содержания толуола в смеси проводится методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 4000 с применением капиллярной колонки из нержавеющей стали длиной 50 м, диаметром 0,25 мм. Колонка заполнена неподвижной фазой - трикрезилфосфат. Применяют пламенно-ионизационный детектор. Анализ смеси проводится в изотермическом режиме при температуре хроматографической колонки, равной 110-140°C. Хроматограмма состоит из двух четко разделенных пиков.



**Рис.4.** Вид хроматограммы

Расчет состава анализируемой смеси проводится методом внутренней нормализации по формулам:

$$P_1 = \frac{S_1' \cdot 100\%}{S_1' + S_2'}; \quad P_2 = \frac{S_2' \cdot 100\%}{S_1' + S_2'}$$

где:  $P_1$  и  $P_2$  – процентное содержание соответственно гептана и толуола;

$S_1'$  и  $S_2'$  – соответствующие приведенные площади пиков. Приведенные площади пиков находят по формулам:

$$S_1' = S_1 \cdot K_G; \quad S_2' = S_2 \cdot K_T,$$

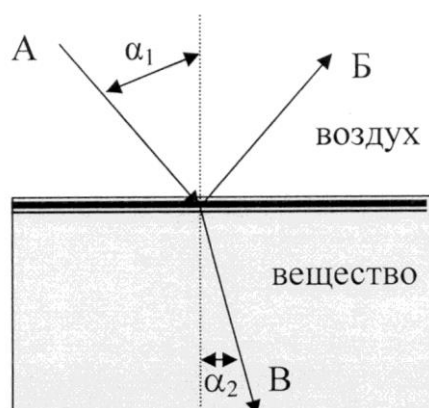
где  $S_1$  и  $S_2$  – площади пиков гептана и толуола, определяемы как произведение высоты пика  $h$  на ширину пика на середине высоты  $\mu^{0,5}$ :

$$S_1 = h_1 \cdot \mu_1^{0,5}; \quad S_2 = h_2 \cdot \mu_2^{0,5};$$

$K_G$  и  $K_T$  – поправочные коэффициенты для гептана (1,1) и для толуола (1,0).

## ***2. Определение процентного содержания компонентов в смеси методом рефрактометрии***

Показатель преломления является характерной константой вещества. При переходе светового луча А (рис.5) из воздуха на поверхность какого-либо тела он частично отражается (луч Б), а частично проходит внутрь тела (луч В); при этом он изменяет свое направление, т.е. преломляется.



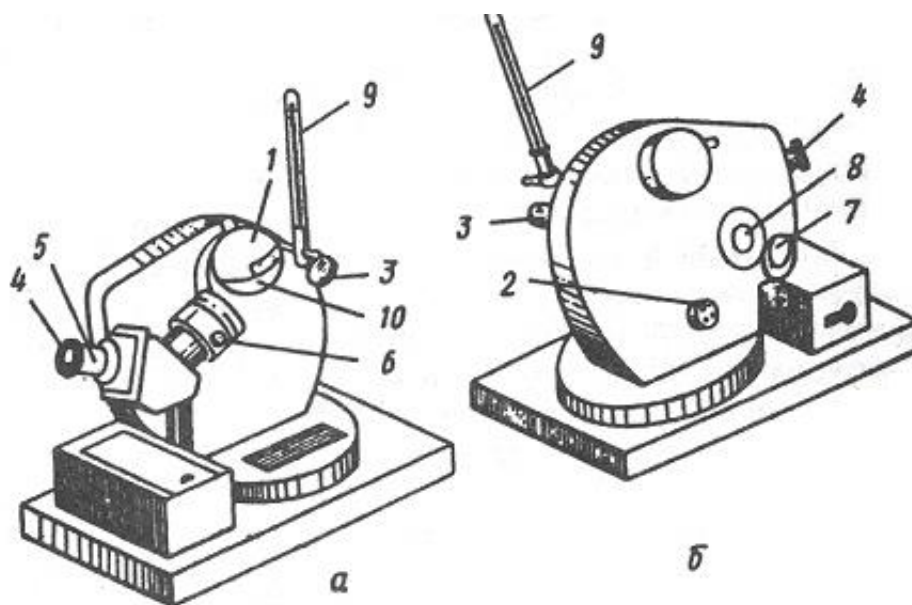
**Рис.5.** Схема преломления света на границе двух сред.

Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления называется показателем преломления ( $n$ ):

$$n = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$$

Показатель преломления зависит от длины волны падающего луча. Чаще всего определяют показатель преломления для желтой линии натрия (D). Кроме того, он зависит от температуры. С повышением температуры показатель преломления понижается. Поэтому необходимо указывать температуру, при которой проводилось определение ( $n_D^t$ ).

Стандартные определения проводят при температуре 20°C. Прибор, с помощью которого проводят определение показателя преломления – рефрактометр показан на рисунке 6.



**Рис. 6.** Рефрактометр ИРФ-22: *а* - вид справа; *б* - вид слева; 1 - измерительная головка; 2 - маховик для изменения положения плоскостей призм; 3 - осветительное зеркало; 4 - окуляр; 5 - зрительная труба; 6 - винт; 7 - зеркало для освещения шкалы; 8 - окошко; 9 - термометр; 10 - измерительная призма

Перед определением показателя преломления откидывают измерительную головку 1 рефрактометра и промывают ее поверхность и поверхность призмы

**10** диэтиловым эфиром с помощью пипетки, затем протирают ватой или мягкой тканью. Затем на поверхность призмы **10** наносят две-три капли исследуемого нефтепродукта и накрывают измерительной головкой **1**. Наблюдая в окуляр **4** трубы, с помощью специального винта **6** устанавливают четкую границу между темной и светлой половинами поля и совмещают эту границу с точкой пересечения линий на кресте. По шкале определяют показатель преломления с точностью до четвертого знака. После определения призму рефрактометра открывают и снова промывают эфиром.

Если при определении показателя преломления температура окружающей среды отличалась от 20°C, необходимо внести температурную поправку. Для большинства органических жидкостей при повышении температуры на 1°C показатель преломления в среднем понижается на величину  $\alpha=0,00045$ .

Пересчет показателя преломления при температуре  $t$  на показатель преломления при 20°C осуществляется по формуле:

$$n_D^{20} = n_D^t + \alpha(t - 20),$$

где:  $t$  - температура, при которой проводилось определение;

$\alpha$  - поправочный коэффициент

Для индивидуальных углеводородов различных гомологических рядов показатель преломления растет с увеличением числа атомов углерода и понижением температуры. Показатели преломления циклических углеводородов выше, чем алифатических. Наибольшими показателями преломления обладают ароматические углеводороды, наименьшим – алканы. Показатель преломления бинарной смеси является аддитивной величиной, поэтому процентное содержание одного из компонентов  $X$  (например, толуола) может быть рассчитано по формуле:

$$n_{D(смеси)}^{20} \cdot 100 = n_{D(T)}^{20} \cdot X + n_{D(\Gamma)}^{20} \cdot (100 - X),$$

где  $n_{D(\Gamma)}^{20}$  - показатель преломления гептана, равный 1,3878;

$n_{D(T)}^{20}$  - показатель преломления толуола, равный 1,4970.

Для расчета состава бинарной смеси необходимо получить не менее 3-х различных значений  $n_D^t$ .

На основании каждого значения  $n_D^{20}$  смеси рассчитывают процентное содержание н-гептана и толуола. **Цель работы** – сопоставить результаты определения состава бинарной смеси рефрактометрическим методом и методом газовой хроматографии и определить относительную ошибку измерения хроматографическим методом и среднеквадратичную ошибку определения рефрактометрическим методом.

Расчет среднеквадратичной ошибки производится по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (a_i - \bar{a})^2}{n - 1}},$$

где  $a_i$  – i-ый результат;  $\bar{a}$  – среднее арифметическое значение, вычисляется по

формуле:  $\bar{a} = \frac{\sum a_i}{n}$ , где  $n$  – число измерений.

## План отчета

1. Цель работы.
2. Описание хода анализа.
3. Расчет по хроматограмме состава бинарной смеси.
4. Расчет процентного содержания компонентов бинарной смеси по показателю преломления.
5. Определение относительной ошибки результатов измерения хроматографическим методом и среднеквадратичной ошибки определения результатов рефрактометрическим методом.
6. В выводе сопоставить результаты определения состава бинарной смеси рефрактометрическим методом и методом газовой хроматографии.

## Контрольные вопросы

1. На каком положении основано определение состава бинарной смеси рефрактометрическим методом?
2. Что такое показатель преломления?
3. Как зависит показатель преломления от температуры?
4. Какой гомологический ряд углеводов обладает наименьшим (наибольшим) показателем преломления?
5. Какой вид хроматографии используется при анализе бинарной смеси?
6. Каковы основные блоки хроматографа и их назначение.
7. Каковы преимущества капиллярных колонок по сравнению с набивными?

## Лабораторная работа № 4

### РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЯХ

#### Введение

Большинство рефрактометрических методов количественного определения ароматических углеводов в бензиновых фракциях основано на определении показателей преломления этих фракций для различных монохроматических лучей. Обычно используют показателя преломления для "F" голубой ( $\lambda_F = 4681 \text{ Å}$ ), "C" красной ( $\lambda_C = 6563 \text{ Å}$ ) линий спектра водорода и для "D<sub>n</sub>" желтой ( $\lambda_D = 5896 \text{ Å}$ ) линий спектра натрия. Показатели преломления для этих монохроматических лучей обозначаются соответственно:  $n_F$ ,  $n_C$ ,  $n_D$ . На основании этих показателей преломления определяют дисперсионные константы фракций, например:

1) относительную дисперсию:

$$\omega_{F,C,D} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3$$

2) дисперсиометрический коэффициент:

$$D_{F,C} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1,04} \cdot 10^4 \text{ или}$$

$$D_{F,C,D} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1,04} \cdot 10^4$$

Дисперсионные константы являются аддитивными величинами. Зная какую-либо дисперсионную константу фракции (например,  $D_{F,C}$ ) можно рассчитать процентное содержание аренов по формуле:

$$D_{F,C} \cdot 100 = D'_{F,C} \cdot p + D''_{F,C} \cdot (100 - p)$$

где  $p$  - содержание аренов, % масс,

$D'_{F,C}$  - дисперсиометрический коэффициент аренов (находят по справочникам в зависимости от температуры кипения фракции, см. таб. 5),

$D''_{F,C}$  - дисперсиометрический коэффициент нафтено-парафиновой части фракции, который равен 194,4 (кроме бензольной фракции, для которой 193,9).

Таблица 5

**Величина  $D_{F,C}$  ароматических углеводородов  
бензиновых фракций**

№№	Температура кипения фракций, °С	Углеводороды	$D_{F,C}$
1	60- 95	Бензол	365,9
2	95-122	Толуол	354,5
3	122-130	Ксилолы и этилбензол	344,0
4	150-175	арены $C_8-C_{10}$	336
5	175-200	$C_9-C_{11}$	326
6	150-200	$C_8-C_{11}$	331

**Целью работы** является определение содержания ароматических углеводородов по методу Тиличеева и Думской.



## Экспериментальная часть

Вначале определяют показатель преломления  $n_D^t$  исследуемой фракции (бензольной, толуольной или ксилольной). Затем определяют  $n_D^{15}$  фракции по формуле

$$n_D^{15} = n_D^t + 0,00045 \cdot (t - 15)$$

Методом жидкостно-адсорбционной хроматографии в вытеснительном варианте анализа получают небольшое количество деароматизированной фракции. Для этого в стеклянную вертикальную колонку помещают 10 г силикагеля, уплотняют слой адсорбента легким постукиванием кусочком резинового шланга по колонке, и вливают в колонку 10 мл фракции. Когда фракция полностью впитается в силикагель, в колонку вливают 5 мл этанола и после его впитывания добавляют 10 мл воды. Первые порции элюата, вытекающего из колонки, 0,2-0,5 мл отбирают в пробирку, формолитовой реакцией определяют, есть ли в элюате арены или их нет, и определяют значение  $n_D^t$  и  $n_D^{15}$  нафтно-парафиновой части фракции.

Таблица 6

### Значение коэффициента $K$

Бензольная фракция (60-95°C)		Толуольная фракция (95-122°C)		Ксилольная фракция (122-150°C)	
$n_D^{15}$	$K$	$n_D^{15}$	$K$	$n_D^{15}$	$K$
1,395-1,397	1220	1,409-1,411	1460	1,417-1,419	1510
1,397-1,399	1250	1,411-1,413	1480	1,419-1,421	1540
1,399-1,401	1270	1,413-1,415	1500	1,421-1,423	1570
1,401-1,403	1300	1,415-1,417	1530	1,423-1,425	1610
1,403-1,405	1330	1,417-1,419	1560	1,425-1,427	1640
1,405-1,407	1360	1,419-1,421	1600	1,427-1,429	1670

1,407-1,409	1400	1,421-1,423	1650	1,429-1,431	1710
1,409-1,411	1430	1,423-1,425	1710		
1,411-1,413	1460				
1,413-1,415	1500				

Расчет процентного содержания ароматических углеводородов во фракции производят по формуле:

$$P = K \cdot \Delta n_D^{15}$$

Где  $P$  – процентное содержание аренов, % масс.,

$K$  – коэффициент, значение которого определяют по таблице 6 в зависимости от фракции,

$\Delta n_D^{15}$  – разность между показателями преломления фракции до и после удаления аренов.

Абсолютная ошибка метода составляет 1-2%.

### План отчета

1. Цель работы.
2. Описание хода работы расчет содержания аренов.
3. Расчет относительной ошибки определения содержания аренов в данной фракции на основании найденного и рассчитанного содержания аренов.

### Контрольные вопросы

1. Для каких монохроматических лучей измеряются показатели преломления?
2. Какие дисперсионные константы углеводородов используются при анализе нефтяных фракций?
3. Что такое дисперсиометрический коэффициент? Его значение для анализа?

4. На чем основано определение содержания аренов методом Тиличеева и Думской?

### **Лабораторная работа №5**

## **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ В НЕФТЕПРОДУКТЕ МЕТОДОМ ИОДНЫХ ЧИСЕЛ ПО МАРГОШЕСУ**

### **Введение**

Олефины обычно не содержатся в большинстве нефтей, нет их и в природных газах. В значительных количествах они находятся в продуктах деструктивной переработки нефтяного сырья.

В газах различных процессов крекинга и пиролизе содержание олефинов зависит от условий процесса и колеблется от 10 до 50%, в газах пиролиза – до 80%.

В бензинах различных процессов крекинга содержание олефинов составляет от 10 до 45%.

Из химических методов **количественного определения** содержание олефинов в жидких нефтепродуктах наиболее распространенными являются методы йодных и бромных чисел.

В основе метода йодных или бромных чисел лежит реакция присоединения галогенов по двойной связи. Известно, что олефины легко реагируют с йодом и бромом при комнатной температуре. При этом происходит присоединение молекулы галогена по месту двойной связи.

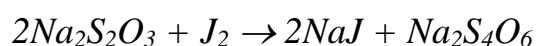
В случае применения брома реакции присоединения сопутствует также реакция замещения водорода в молекуле олефина на галоген.

Для того чтобы провести количественное присоединение галогенов по двойной связи, реакцию ведут при возможно более низких температурах и в отсутствие света.

**Йодным числом** называется количество граммов йода,

присоединяющегося при определенных условиях к 100 г исследуемого вещества. Если неопределенность исследуемого вещества выражают в граммах брома, присоединенного к 100 г вещества, то полученную характеристику называют **бромным числом**.

Сущность метода йодных чисел по Маргошесу заключается в том, что навеска продукта, растворенного в соответствующем растворителе, обрабатывается определенным количеством титрованного раствора йода, взятым в избытке. По истечении установленного времени непрореагировавший йод оттитровывают тиосульфатом натрия и вычисляют количество йода, вступившего в реакцию:



**Цель данной работы:** определение процентного содержания непредельных углеводородов в нефтепродукте, которое рассчитывается по следующей формуле:

$$P = \frac{И.Ч. \cdot M}{254},$$

где  $P$  – содержание олефинов, % вес.;

$И.Ч.$  – йодное число;

$M$  – молекулярная масса исследуемой фракции;

254 – молекулярная масса йода.

Определение содержания олефинов по йодным числам применимо только для бензинов и керосинов. Для более высококипящих фракций расчетные данные значительно отличаются от фактического содержания олефинов в нефтепродуктах.

В этом случае на точность определения йодных чисел отрицательно влияют неполнота присоединения йода.

**Экспериментальная часть (определение йодного числа по Маргошесу)**

**Необходимые приборы и реактивы:**

1. Бюретки для титрования (25мл) – 2шт.
2. Банки с притертыми пробками или конические колбы с притертыми пробками (на 500мл) – 3 шт.
3. Ампулки с оттянутыми горлышками на 0,5-2мл.
4. Раствор йода 0,2н в 95%-ном этиловом спирте.
5. Этиловый спирт 95%-ный.
6. Раствор тиосульфата натрия 0,1н ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ).
7. Раствор крахмала 0,5%-ный, водный свежеприготовленный.

### ***Проведение опыта и обработка результатов***

Берут две параллельные навески исследуемого бензина в ампулки. Для этого взвешивают на аналитических весах две пустые ампулки (отдельно каждую). Шарик каждой ампулки слегка нагревают над пламенем горелки и опускают оттянутый конец ампулки в анализируемый бензин. В результате охлаждения шарика, бензин засасывается в ампулку. После того как заполнилась 1/2-1/3 объема шарика ампулки, ее переворачивают и осторожно запаивают оттянутый конец в пламени горелки. После охлаждения каждую ампулку с бензином взвешивают вновь на аналитических весах. Разница между вторым и первым взвешиванием составляет навеску испытуемого бензина. Навеска обычно берется в пределах 0,2-0,3 г.

Ампулку с веществом вносят в стеклянную банку с притертой пробкой емкостью 500 мл, в которую заранее наливают 10 мл этилового спирта – ректификата. Ампулку в банке разбивают стеклянной палочкой. Смывают палочку через горло банки 5 мл спирта и к содержимому банки приливают 15 мл 0,2 н раствора йода (избыток йода должен составлять 85-90% от теоретического) и 170 мл дистиллированной воды. Банку плотно закрывают пробкой, смесь тщательно взбалтывают 5 мин. для образования тонкой эмульсии между йодом и анализируемым веществом. Затем пробку и стенки банки обмывают 30 мл дистиллированной воды, снова закрывают банку

пробкой и оставляют стоять в темном месте в течение 5 мин. После этого непрореагировавший йод оттитровывают тиосульфатом натрия до слабо-желтого окрашивания, затем добавляют ~1 мл раствора крахмала и титруют до обесцвечивания.

Повторяют определение со второй навеской. Параллельно ставят холостой опыт без навески анализируемого вещества, но с теми же количествами реактивов. Йодное число рассчитывают по формуле:

$$И.Ч. = \frac{100(V_1 - V_2) \cdot 0,012692 \cdot K}{g},$$

где  $V_1$  – количество раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование йода в холостом опыте, мл;

$V_2$  – количество раствора тиосульфата, израсходованного на титрование йода в пробе с навеской исследуемого вещества, мл;

$g$  – навеска вещества, г;

0,012692 – количество йода, эквивалентное 1 мл 0,1н раствора тиосульфата;

$K$  – поправка к титру тиосульфата натрия.

### Меры безопасности

1. Ампулы, применяемые для отбора навески анализируемой фракции, – тонкие стеклянные сосуды, поэтому следует соблюдать осторожность при наполнении ампул бензином.
2. Колбочку с исследуемым бензином нельзя располагать рядом с работающей горелкой.
3. При выполнении работы следует помнить, что пары бензина и брома токсичны, а при попадании на кожу йод и бром вызывают химический ожог.
4. В случае попадания йода или брома на кожу следует протереть это место ваткой смоченной этиловым спиртом.

## План отчета

1. Введение. Цель работы.
2. Описание порядка проведения анализа.
3. Взятие навески бензина:
  - вес пустой ампулы –
  - вес ампулы с бензином –
  - вес навески –
4. Титрование навески:
  - объем 0,1н раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование –
5. Холостой опыт:
  - объем 0,1н раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрование в холостом опыте –
6. Расчет йодного числа.

## **Контрольные вопросы**

1. Что показывает йодное или бромное число?
2. Какие реакции галогенов с углеводородами бензиновой фракции (алканами, алкенами, аренами, циклоалканами) возможны в условиях проведения данного анализа.
3. Как можно уменьшить число побочных реакций и повысить точность анализа?
4. Какие химические реакции, помимо йодных и бромных чисел, можно применять для определения алкенов.

## **Лабораторная работа №6**

### **КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ В НЕФТЕПРОДУКТЕ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ БРОМИРОВАНИЯ**

#### **Введение**

В сырой нефти олефинов содержится очень мало, но в продуктах деструктивной переработки нефтяного сырья, например крекинга, они находятся в значительных количествах (до 50 %).

Для количественного определения олефинов в нефтяных продуктах существуют методы, основанные на определении йодных чисел по методу Маргошеса или по методам, основанным на бромировании навески (например, метод Кауфмана).

Йодным числом называется количество граммов йода, присоединяющихся при определенных условиях к 100 г исследуемого вещества.

Для определения йодного числа навеска нефтепродукта (бензина), после растворения в растворителе, обрабатывается определенным количеством раствора галогена, взятым в избытке. Не прореагировавший галоген оттитровывают тиосульфатом натрия и вычисляют количество йода, вступившего в реакцию. Йодные числа, определенные по Маргошесу,



несколько ниже теоретических, что объясняется недостаточной по отношению к углеводородам растворяющей способности этанола, используемого в качестве растворителя и низкой реакционной способностью йода.

В методах, основанных на бромировании навески, для снижения доли реакции замещения, возникает необходимость проведения исследования при охлаждении и затемнении. В качестве растворителя применяется метиловый спирт, который является ядом.

**Целью данной лабораторной работы** является определение йодных чисел в бензинах по предложенной В.Д Рябовым и О.Б. Черновой методике, основанной на бромировании навески бромной водой, в результате чего отпадает необходимость использования ядовитого растворителя и темнового бромирования, исключается неполное галоидирование олефинов. Растворимость брома в воде повышается в результате добавления бромида калия.

## **Экспериментальная часть**

### ***Необходимая посуда и реактивы***

1. Две бюретки для титрования (25 мл)
2. Три банки с притертыми пробками для титрования (250 мл)
3. Ампулы с оттянутыми горлышками (0,5 - 2 мл)
4. Мерные пробирки
5. Стеклянные палочки
6. Бромная вода (Состав: 200 мл дистиллированной воды, 36г. Бромида калия, 5мл брома)
7. Бромид калия (20%-ый водный раствор)
8. Йодид калия (10 %-ый водный раствор)
9. Эмульгатор – лаурилсульфонат натрия (1%-ый водный раствор)
10. Крахмал (0,5 %-ый водный раствор, свежеприготовленный).

11. Тиосульфат натрия ( 0,1 N-ый водный раствор).

### ***Проведение опыта и обработка результатов***

Методика определения:

В склянку помещают 5 мл бромной воды (200 мл дистиллированной воды, 36 г бромида калия, 5 мл брома), 15 мл 20% раствора бромида калия и затем стеклянную ампулу с навеской. Ампулу разбивают стеклянной палочкой, которую промывают 10 мл раствора бромида калия. Добавляют 1 мл 1% раствора лаурилсульфоната натрия (эмульгатор) и встряхивают склянку 10 мин. Добавляют 10 мл 10% раствора иодида калия, встряхивают и титруют 0,1N раствором тиосульфата натрия до слабо-желтой окраски. Добавляют 1 мл 0,5% раствора крахмала и титруют раствором тиосульфата до обесцвечивания. Фиксируют объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование ( $V$ ).

Параллельно ставят холостой опыт (без навески) и определяют объем раствора тиосульфата, пошедшего на титрование ( $V_x$ ). Йодное число ( $И.Ч.$ ) и содержание олефинов ( $\%Ол$ ) определяют по формулам:

$$И.Ч. = \frac{(V_x - V) \cdot 100 \cdot 0.012692}{m}$$

где  $m$  - масса навески, г;

0,012692 - масса йода, эквивалентная 1 мл 0.1 раствора тиосульфата натрия

$$\%Ол = \frac{M \cdot И.Ч.}{254}$$

где  $M$  - молекулярная масса продукта;

254 - молекулярная масса йода.

### **Меры безопасности**

1. Ампулы для навесок – тонкостенные стеклянные сосуды. Следует соблюдать осторожность при их наполнении бензином.

2. Бензин является ЛВЖ. Емкость с бензином не должна находиться рядом с включенной газовой горелкой.

3. При попадании брома на кожу пораженное место необходимо обработать спиртом.

### **План отчета**

1. Введение. Цель работы.
2. Описание опыта.
3. Количество тиосульфата натрия, пошедшего на титрование навески и в холостом опыте.
4. Расчет йодного числа образца.
5. Расчет процентного содержания олефинов в образце.

### **Контрольные вопросы**

1. Дайте определение йодного числа.
2. Как определить процентное содержание олефинов в бензине по йодному числу?
3. Какие реакции углеводородов с галогенами возможны в процессе определения йодного числа?
4. В чем заключается метод титрования?
5. Каковы особенности методов определения йодных чисел по Маргошесу, по Кауфману и по методике, предлагаемой в данной работе? В чем их отличие?

### **Использованная литература**

1. В.Д. Рябов, О.Б. Чернова. Метод количественного определения олефинов в продуктах термokatалитической переработки углеводородного сырья // *Химия и технология топлив и масел*, 1999, №2, с.42.

### **Лабораторная работа №7**

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

## Введение

Так как нефть представляет собой смесь большого числа органических соединений, исследование ее химического состава - весьма сложная задача. Полным индивидуальным составом характеризуются лишь самые легкие бензиновые фракции нефтей, выкипающие в пределах от начала кипения до 180-200°C и состоящие из углеводородов и гетероатомных соединений, содержащих от 5 до 10 атомов углерода в молекуле.

Бензиновые фракции, выделенные из нефтей прямой перегонкой, в зависимости от состава исходной нефти могут содержать в различных соотношениях арены, алканы, циклоалканы, а также некоторые гетероатомные соединения.

В состав бензиновых фракций, выделенных из продуктов термokatалитической переработки нефтяного сырья, кроме перечисленных групп соединений входят еще алкены и алкадиены.

При изучении химического состава бензиновых фракций ставятся две основные задачи:

1) определение группового состава, когда находят содержание углеводородов различных групп: алканов, циклоалканов, аренов и алкенов (если последние содержатся в исследуемом образце);

2) определение индивидуального состава, когда в исследуемой фракции идентифицируют все составляющие ее компоненты.

**Целью данной работы** является определение группового состава узкой бензиновой фракции при помощи анилиновых точек методом равных объемов.

## *Определение группового углеводородного состава методом анилиновых точек*

Метод анилиновых точек, основан на неодинаковой растворимости

углеводородов различных классов в анилине. При смешении нефтяной фракции с анилином при комнатной температуре обычно образуются два слоя, т.е. не происходит полного растворения нефтепродукта в анилине. Если эту смесь нагреть, постоянно перемешивая, то при достижении определенной температуры произойдет полное взаимное растворение анилина и нефтепродукта, слои исчезнут и жидкость станет однородной. Температуру, соответствующую полному взаимному растворению анилина и нефтепродукта, называют **анилиновой точкой**. Наиболее низкими анилиновыми точками среди углеводородов характеризуются арены, наиболее высокими – алканы; циклоалканы занимают промежуточное положение. В пределах одного гомологического ряда анилиновые точки, как правило, возрастают с увеличением молекулярной массы и температуры кипения углеводорода.

Существует два метода определения анилиновых точек: метод равных объемов и метод максимальных анилиновых точек. В работе используется метод равных объемов, при котором берут одинаковые объемы исследуемой фракции и анилина и определяют температуру их полного смешения.

При анализе группового химического состава прямогонного бензина его сначала разгоняют на узкие стандартные фракции, пределы выкипания которых соответствуют температурам кипения аренов, содержащимся в этих фракциях

Фракция, С°

н.к. - 60	не содержащая аренов;
60 - 95	бензольная, содержит бензол;
95 - 122	толуольная, содержит толуол;
122 - 150	ксилольная и этилбензольная, содержит ксилол и этилбензол
150 - 200	содержит арены $C_9 - C_{10}$

Каждую фракцию анализируют отдельно. Сначала определяют анилиновую точку исходной фракции ( $t_1$ ), затем удаляют арены и для

деароматизированной фракции вновь определяют анилиновую точку ( $t_2$ ).  
Массовую долю аренов  $A$ , % рассчитывают по формуле:

$$A = K(t_2 - t_1).$$

где:  $K$  – коэффициент, соответствующий процентному содержанию аренов, вызывающему понижение анилиновой точки в деароматизированной фракции на  $1^\circ\text{C}$ .

Таблица 7

**Коэффициент  $K$  для количественного определения  
аренов в бензиновых фракциях, выкипающих до  $150^\circ\text{C}$**

Фракция, $^\circ\text{C}$	Массовая доля аренов, %	
	до 20	20-40
60 - 95	1,15	1,14
95 - 122	1,20	1,18
122 - 150	1,26	1,22

Массовую долю циклоалканов  $H$ , %, находят по формуле

$$H = (100 - A) H_1 / 100,$$

где  $H_1$  - содержание циклоалканов в деароматизированной фракции, %

Значение  $H_1$  находится из таблицы 8 по известной анилиновой точке  $t_2$ .

Массовую долю алканов  $\Pi$ , %, определяют по формуле:

$$\Pi = 100 - (A + H),$$

где  $A$  - массовая доля аренов, %;  $H$  - массовая доля циклоалканов, %.

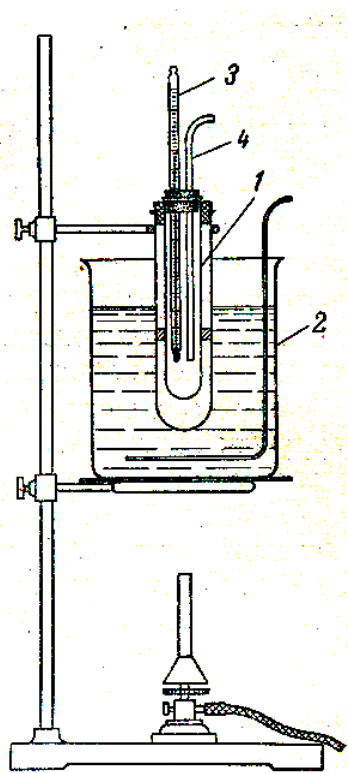
**Экспериментальная часть (определение анилиновой точки (ГОСТ 12329-77))**

**Метод равных объемов**

*Аппаратура, реактивы, материалы:*

1. Пробирка с муфтой вместимостью 15 мл;
2. Стакан из термостойкого стекла вместимостью 750-1000 мл;
3. Термометр с длинной ножкой, цена деления 0,05°C;
4. Анилин свежеперегнанный марки «ч»;
5. Пипетки вместимостью 2 мл;
6. Бюретки с ценой деления 0,1 мл.

В чистую и сухую пробирку **1** (рис.7) помещают по 2 мл анилина и анализируемой бензиновой фракции, плотно закрывают пробкой со вставленным в нее термометром **3** и мешалкой **4**, укрепляют в муфте и погружают в водяную баню **2**. Термометр помещают так, чтобы середина ртутного шарика находилась на уровне линии раздела слоев анилина и продукта. Температуру водяной бани медленно повышают, при этом непрерывно перемешивают мешалкой продукт с анилином. Отмечают температуру полного смешения жидкостей (при этом раствор становится прозрачным), прекращают нагревание и дают воде медленно остывать. Когда в пробирке **2** появляется помутнение, что свидетельствует о начале разделения фаз, снова начинают перемешивать раствор мешалкой. Вначале при перемешивании помутнение исчезает, но затем наступает момент



неисчезающего помутнения. Как анилиновую точку отмечают наивысшую температуру, при которой помутнение при перемешивании не исчезает. Температуры полного смешения и помутнения не должны расходиться более чем на  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Определение анилиновой точки повторяют с новым образцом исследуемой фракции. Расхождение анилиновых точек в параллельных опытах не должно превышать  $0,2^{\circ}\text{C}$ .

**Рис.7.** Схема прибора для определения анилиновых точек: **1** - пробирка в муфте (или пробирка с двойными стенками); **2** - стакан; **3** - термометр; **4**-проволочная мешалка





Таблица 8

**Массовая доля циклоалканов, % в деароматизированной бензиновой фракции в зависимости от анилиновой точки. Соотношение анилина и фракции 1:1**

Анилиновая точка, °С	Фракция, °С			
	60-95	95-122	122-150	150-200
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
78	-	-	-	0
77	-	-	-	5
76	-	-	-	10
75	-	-	-	15
74	-	-	-	20
73	-	-	0	25
72	-	-	4	30
71	0	0	9	35
70	3	4	13	40
69	6	8	18	45
68	9	12	22	50
67	12	16	26	55
66	15	19	31	60
65	18	23	35	65
64	21	27	40	70
63	24	31	44	75
62	27	34	48	80
61	30	38	52	85
60	33	42	56	90
59	36	45	60	95
58	39	49	65	100
57	42	53	69	-
56	45	56	73	-
55	47	60	77	-
54	50	63	81	-
53	52	67	85	-
52	55	70	88	-
51	58	74	92	-
50	61	77	96	-
49	64	81	100	-
48	67	84	-	-
47	70	87	-	-
46	73	90	-	-

45	75	93	-	-
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
44	77	97	-	-
43	80	100	-	-
42	82	-	-	-
41	85	-	-	-
40	87	-	-	-
39	90	-	-	-
38	92	-	-	-
37	95	-	-	-

### ***Удаление аренов адсорбцией на силикагеле***

#### ***Аппаратура, реактивы, материалы***

1. Стеклоанная колонка высотой 650 мм, диаметром 8-10 мм, с расширением в верхней части;
2. Этиловый спирт-ректификат;
3. Силикагель;
4. Формалин;
5. Серная кислота 98%;
6. Мерные цилиндры (градуированные пробирки) с ценой деления 0,1 мл.

#### ***Проведение анализа***

Колонку заполняют силикагелем (15 г), укрепляют в штативе, под нижний конец колонки подводят мерный цилиндр (градуированную пробирку). Исследуемую фракцию в количестве 15 мл заливают в колонку и после того, как она полностью впитается в силикагель, добавляют в качестве десорбирующей жидкости 15 мл этилового спирта. Сначала с низа колонки будет выходить насыщенная (алкано-циклоалкановая) часть исследуемой фракции, которая адсорбируется силикагелем менее прочно. Отбирают первую порцию в количестве 1 мл, проверяют ее на отсутствие аренов с помощью формолитовой реакции. Если не происходит окрашивания формалина (арены отсутствуют), отбирают вторую порцию - 1 мл и снова проводят формолитовую

реакцию. Если во второй порции содержатся арены, то определяют  $t_2$ , используя только первую порцию.

### **Формолитовая реакция**

В маленькую фарфоровую чашечку помещают 5-6 капель 98%-ной бесцветной серной кислоты, добавляют 1-2 капли 35%-го раствора формалина и столько же продукта. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтеет. Яркое окрашивание указывает на наличие в отобранной фракции аренов.

### **Меры безопасности**

1. Пары бензина легко воспламеняются и чтобы избежать возгорания бензина работы с ним (отбор пробы в мерный цилиндр, переливание пробы в пробирку) следует проводить вдали от открытого пламени горелки.
2. Пары анилина и бензина ядовиты, поэтому необходимо соблюдать осторожность при работе с этими жидкостями. После окончания работы анилино-бензиновую смесь следует слить в склянку «Слив органических продуктов».

### **План отчета**

1. Введение. Основная цель определения группового состава бензиновой фракции.
2. Определение анилиновой точки для исходной фракции бензина.
3. Деароматизация бензиновой фракции методом ЖАХ.
4. Определение анилиновой точки для деароматизированной части бензиновой фракции.
5. Расчет процентного содержания в бензине:
  - а) ароматических углеводородов;

- б) нафтеновых углеводородов;
- в) парафиновых углеводородов.

### **Контрольные вопросы**

1. Что подразумевается под групповым составом бензиновой фракции?
2. Что называется «анилиновой точкой»?
3. Как изменяется анилиновая точка в зависимости от преобладания какого-либо класса углеводородов в исследуемой фракции: ароматических, парафиновых?
4. Какие задачи позволяет решить жидкостно-адсорбционная хроматография?
5. С какой целью проводится формолитовая реакции?
6. Как с помощью определения анилиновой точки можно определить групповой состав бензиновой фракции?

### **Лабораторная работа №8**

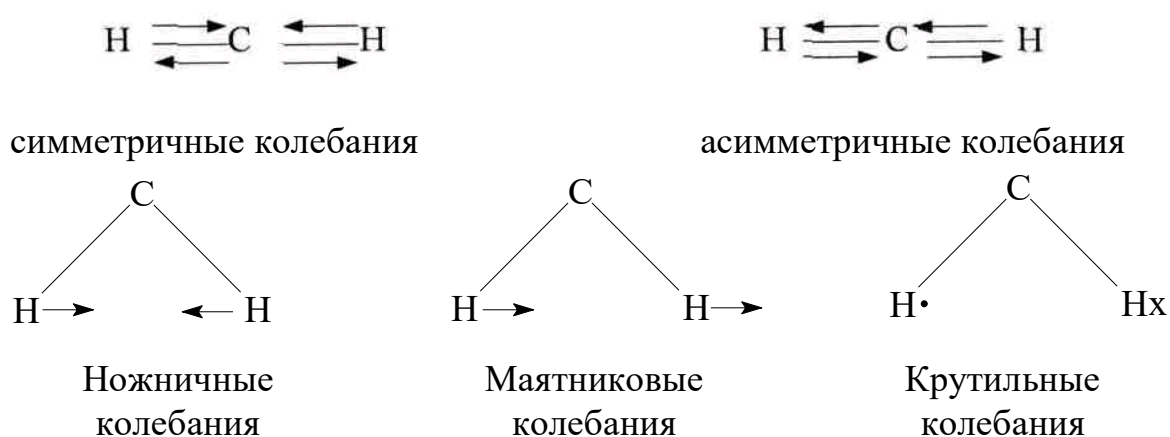
## **СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ АНАЛИЗ НЕФТЕЙ ПО ДАННЫМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

### **Введение**

ИК-спектроскопия изучает взаимодействие молекул (в частности молекул углеводородов и других компонентов нефти) с ИК-излучением. ИК-излучение это тепловое невидимое излучение. Энергия ИК-излучения меньше, чем энергия красного луча солнечного спектра ( $\lambda = 730$  нм). Отсюда и название: инфра (infra) – ниже (лат.), то есть энергия этого излучения ниже, чем энергия красного луча солнечного спектра. ИК-излучение как и любое электромагнитное излучение характеризуется следующими параметрами:

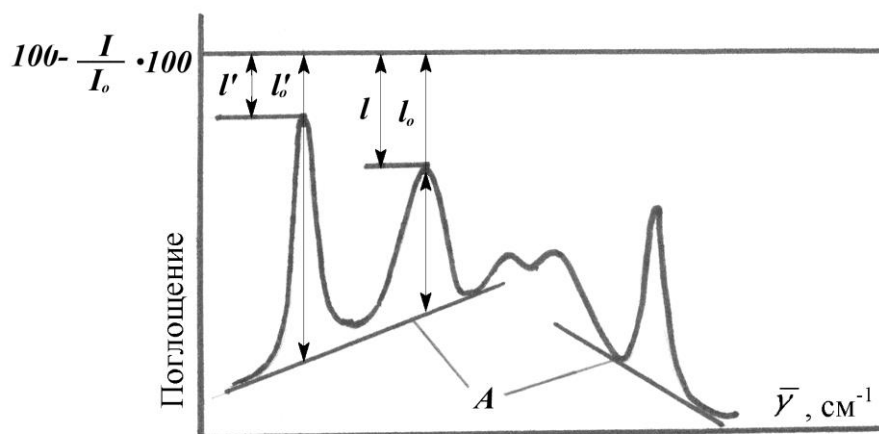
- 1) длина волны  $\lambda$  (см),
- 2) частота  $\nu$  ( $\text{с}^{-1}$ )

3) волновое число – величина, обратная длине волны  $\nu = 1/\lambda$ , ( $\text{см}^{-1}$ ) ИК-излучение с длиной волны в пределах 3-30 мкм взаимодействует с колебательными движениями в молекулах. Колебательные движения в молекулах органических соединений (в частности в молекулах углеводородов) подразделяются на валентные (линейные), когда колебание проходит вдоль связи, например:



Энергия валентных колебаний  $E_{\text{вал}}$  много больше энергии деформационных колебаний  $E_{\text{деф}}$ :  $E_{\text{деф}} \ll E_{\text{вал}}$

В процессе взаимодействия ИК - излучения с колебательными движениями в молекулах углеводородов энергия определенных ИК - лучей может поглощаться молекулами в результате явления резонанса, когда частота ИК - луча совпадает с частотой колебательного движения какой-либо связи или группы связей в молекуле углеводорода. Тогда в спектре поглощения появится полоса поглощения соответствующей частоты или волнового числа. ИК - спектры обычно записываются в координатах процент поглощения - волновое число (Рис. 8).



**Рис. 8.** ИК-спектр.  $J_0$  - интенсивность луча, проходящего через слой вещества,  $J$  - интенсивность луча, прошедшего через слой вещества;  $A$  - базовая линия (касательная к минимумам пиков поглощения) на спектре поглощения.

Способность анализируемого вещества поглощать ИК-излучение какой-либо частоты (или волнового числа) называется оптической плотностью вещества ( $D$ ) по отношению к излучению этой частоты (или волнового числа). Оптическая плотность  $D$  связана с интенсивностью проходящего и прошедшего через слой вещества излучения уравнением Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \lg(J_0/J) = e c l,$$

где  $e$  - коэффициент поглощения;

$c$  - концентрация вещества, моль/л;

$l$  - толщина слоя вещества, см

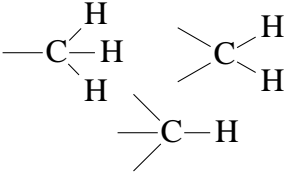
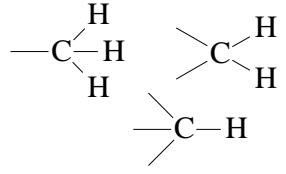
Для нахождения оптической плотности<sup>1</sup>, соответствующей данной полосе (пику) поглощения в спектре измеряют линейкой (в мм) расстояние от основания пика (базовая линия) до линии параллельной оси абсцисс и соответствующей 100 % поглощению. Это расстояние ( $l_0$ ) принимают за  $J_0$ . За  $J$  принимают расстояние (в мм) от вершины пика до той же линии ( $l$ ). Тогда:

$$D = \lg(l_0/l)$$

Наиболее важные характеристические полосы поглощения углеводов приведены в таблице 9.

Таблица 9

**Характеристические полосы поглощения в ИК - спектрах углеводов**

Углеводороды	Связь	Тип колебаний	Волновое число, $\nu$ , см <sup>-1</sup>
Алканы, нафтенy	C—H в группах: 	валентные (линейные)	2800 - 3000
	C—H в группах: 	деформационные	1350-1480
Алканы	C—C в группах (CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> при n > 4	деформационные колебания скелета	720
Нафтенy циклопентан и алкилциклопентаны	C—C	деформационные колебания скелета	970
циклогексан и алкилциклогексаны	C—C	деформационные колебания скелета	1030
Арены	C—H	валентные	3000-3100
	C—H	деформационные	700 - 870
	C—C	Деформационные колебания скелета	1600
Нефтяные кислоты и другие продукты окисления	C=O	валентные	1700

## Экспериментальная часть



**Цель работы** - определение соотношения различных структурных групп в нефти. На основании ИК - спектра нефти определяют процентное содержание ароматических, нафтеновых и алкановых структур. В 1-ой части работы проводится снятие ИК - спектра нефти. Освобожденную от воды и соли нефть помещают между стеклами кюветы в виде тонкого слоя ( $\sim 0,035 \div 0,038$  мм). Анализ проводится на приборе Specord-M-80 в интервале волновых чисел  $4000 \div 400$  см<sup>-1</sup>.

Во 2-ой части работы на основании спектра рассчитываются оптические плотности для полос, характеризующие колебательные движения углеродных цепей углеводородов в области  $600 \div 1800$  см<sup>-1</sup>: находят оптические плотности при  $720$  см<sup>-1</sup> (алкановые структуры),  $1030$  см<sup>-1</sup> и  $960$  см<sup>-1</sup> (нафтеновые структуры),  $1600$  см<sup>-1</sup> (ароматические структуры).

$$\%A_{\text{л}} = (D_{720}/\Sigma D) \cdot 100 \text{ (алкановые структуры)}$$

$$\%H = \frac{D_{1030} + D_{960}}{\Sigma D} \cdot 100 \text{ (нафтеновые структуры)}$$

$$\%A = (D_{1600}/\Sigma D) \cdot 100 \text{ (ареновые структуры)}$$

По оптической плотности полосы при  $1700$  см<sup>-1</sup> оценивает степень окисленности нефти. Если  $D_{1700} < 0,05$ , то нефть считается слабо окисленной. Если  $D_{1700} = 0,05 - 0,1$ , то нефть рассматривается как окисленная. Если  $D_{1700} > 0,1$ , то нефть является сильно окисленной.

### **План отчета о работе**

1. Введение. Цель работы. Основные принципы ИК - спектрального анализа нефтей. Описание хода анализа.
2. Расчет по ИК - спектру структурно - группового состава нефти. Выводы о степени ароматичности и о степени окисленности нефти.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое ИК - излучение, и каково его место в электромагнитном спектре?

2. Назовите параметры ИК - излучения.
3. Каковы типы колебательных движений в молекулах углеводородов?
4. Каким физическим явлением обусловлено поглощение ИК - излучение молекулами углеводородов?
5. В каких координатах записывается ИК - спектр?
6. Что такое базовая линия на спектре?
7. Что такое оптическая плотность и функцией каких переменных она является?
8. Назовите основные полосы поглощения на ИК - спектрах углеводородов, обусловленные колебаниями C — C и C — H связей.
9. Каков принцип определения соотношения различных структурных групп в нефти?

## **II. Анализ гетероатомных соединений нефти**

### **Лабораторная работа №9**

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ В НЕФТЯХ И НЕФТЕПРОДУКТАХ ПИРОЛИТИЧЕСКИМ ЛАМПОВЫМ МЕТОДОМ**

##### **Введение**

Во всех нефтях, помимо углеводородов, содержатся соединения, имеющие в молекуле гетероатомы, такие как сера, кислород, азот.

Содержание серы в нефтях обычно колеблется от сотых долей до 8%. Редко может быть и выше. По содержанию серы нефти подразделяют на:

- 1 – малосернистые до 0,6%;
- 2 – сернистые от 0,61 до 1,8%;
- 3 – высокосернистые от 1,81 до 3,5%;
- 4 – особо высокосернистые свыше 3,5%.

В настоящее время более 60% разрабатываемых мировых запасов нефтей являются сернистыми и высокосернистыми.

Сернистые соединения считаются вредными компонентами нефтей. Они осложняют процессы переработки, транспортировки и добычи нефтей, вызывая коррозию нефтяного оборудования, дезактивируя катализаторы, загрязняя атмосферу выделяющимися токсичными газами ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{SH}$ ). Кроме того, наличие сернистых соединений в нефтепродуктах ухудшает их эксплуатационные характеристики.

Метод качественного определения серы в нефтепродуктах называется “проба на медную пластинку”. Метод заключается в том, что отполированную медную пластинку выдерживают в нефтепродукте 12 часов при 85°C. Если медная пластинка покрывается черным налетом, это является признаком наличия серы в нефтепродукте.

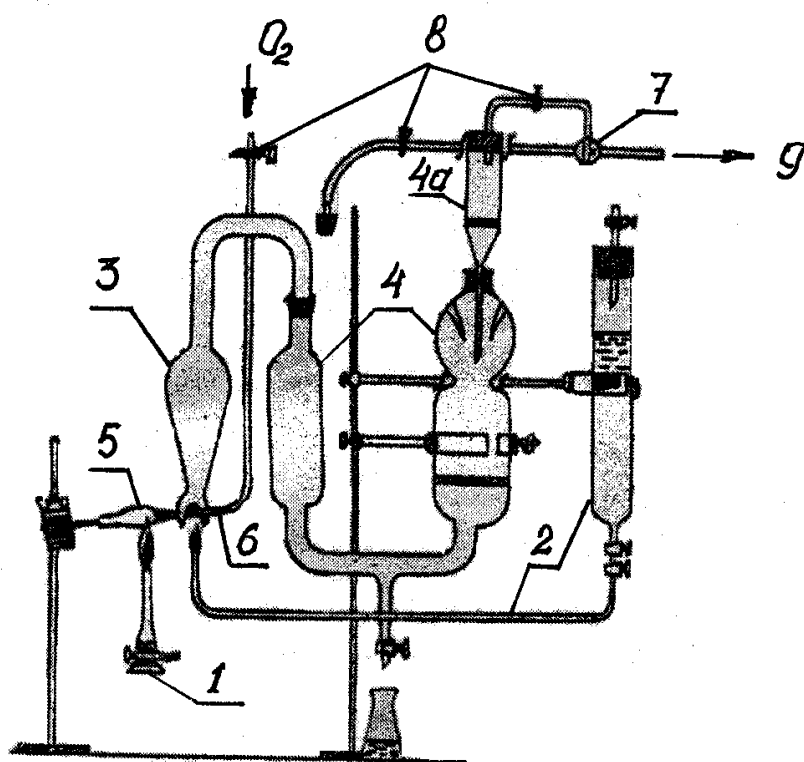
О количестве сернистых соединений в нефтях и нефтепродуктах судят по результатам определения общей серы. Существует несколько методов определения общей серы. Все они основаны на сожжении навески нефтепродукта и дальнейшем количественном определении образующегося оксида серы (IV). К таким методам относятся: сожжение в трубке ГОСТ 1437-75, ламповый метод.

Первый метод предназначен для определения серы в темных нефтепродуктах. Ламповый метод применяется для определения серы в светлых нефтепродуктах.

Ламповый метод наиболее прост в выполнении. Однако точность этого метода понижается с повышением температуры кипения исследуемой фракции вследствие неполного сгорания высокомолекулярных соединений, о чем свидетельствует образование копоти и нагара на фитиле. Наиболее удачной модификацией лампового метода, позволяющей определять серу как в светлых, так и в темных нефтепродуктах и сырых нефтях, является так называемый «пиролитический ламповый метод» (он же метод двойного сжжения).

Пиролитический ламповый метод заключается в том, что навеску анализируемого вещества испаряют и пиролизуют в кварцевой ампулке, открытый конец которой введен в дожигающее пламя диоксановой горелки (рис.9). Продукты испарения и разложения полностью сгорают в дожигающем пламени, а образующиеся при этом оксид серы (IV) и оксид углерода (IV) улавливаются поглотительным титрованным раствором карбоната натрия. Уменьшение титра поглотительного раствора определяется последующим титрованием его кислотой.

Титрование раствора соды проводят 0,05н или 0,1н раствором HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до перехода окраски раствора от зеленой до красно-фиолетовой (в качестве индикатора добавляют 2-3 капли метилового оранжевого и 4-5 капель индигокармина).



**Рис.9.** 1 – газовая горелка Теклю с шипящим пламенем; 2 – диоксановая горелка с двумя кранами; 3 – ламповое кварцевое стекло; 4 – поглотительный сосуд, состоящий из абсорбера 4 и туманоуловителя 4а; 5 – кварцевый стаканчик для сжигания навески вещества; 6 – кварцевый капилляр; 7 – тройник; 8 – винтовые зажимы (3 шт.); 9 – к вакуум-насосу для всасывания воздуха и продуктов сгорания.

Процентное содержание серы в исследуемом продукте вычисляют по формуле:

$$S = \frac{(V_0 - V_1) \cdot n \cdot 16,03}{P} \cdot 100,$$

где  $V_0$  – количество (мл) раствора кислоты, пошедшее на титрование раствора, полученного в холостом опыте;

$V_1$  – количество (мл) раствора кислоты, пошедшее на титрование раствора, полученного в опыте с навеской;

$n$  – нормальность раствора кислоты;

$P$  – навеска, мг;

16,03 – эквивалентная масса серы.

Метод двойного сжигания позволяет легко и достаточно точно определить количественное содержание серы в различных органических соединениях и нефтепродуктах, а также в нефтях.

**Целью данной работы** является определение серы в нефтепродукте пиролитическим ламповым методом на приборе Волынского.

### **Экспериментальная часть (метод Волынского)**

Н.П. Волынским была сконструирована полуавтоматическая установка для количественного определения серы (рис. 10). В основу работы этой установки положен пиролитический ламповый метод.

#### ***Порядок проведения анализа на приборе Н.П. Волынского***

1. Взвешивают пустой кварцевый стаканчик вместе с крышкой на аналитических весах. Затем при помощи капилляра вносят в стаканчик навеску анализируемого продукта. Оптимальная величина навески 20-30мг, высота слоя 3-6мм. Закрывают стаканчик крышкой и взвешивают его с продуктом также на аналитических весах.

2. Вставляют стаканчик с навеской в шарнир-держатель **2** (см. рис.10).

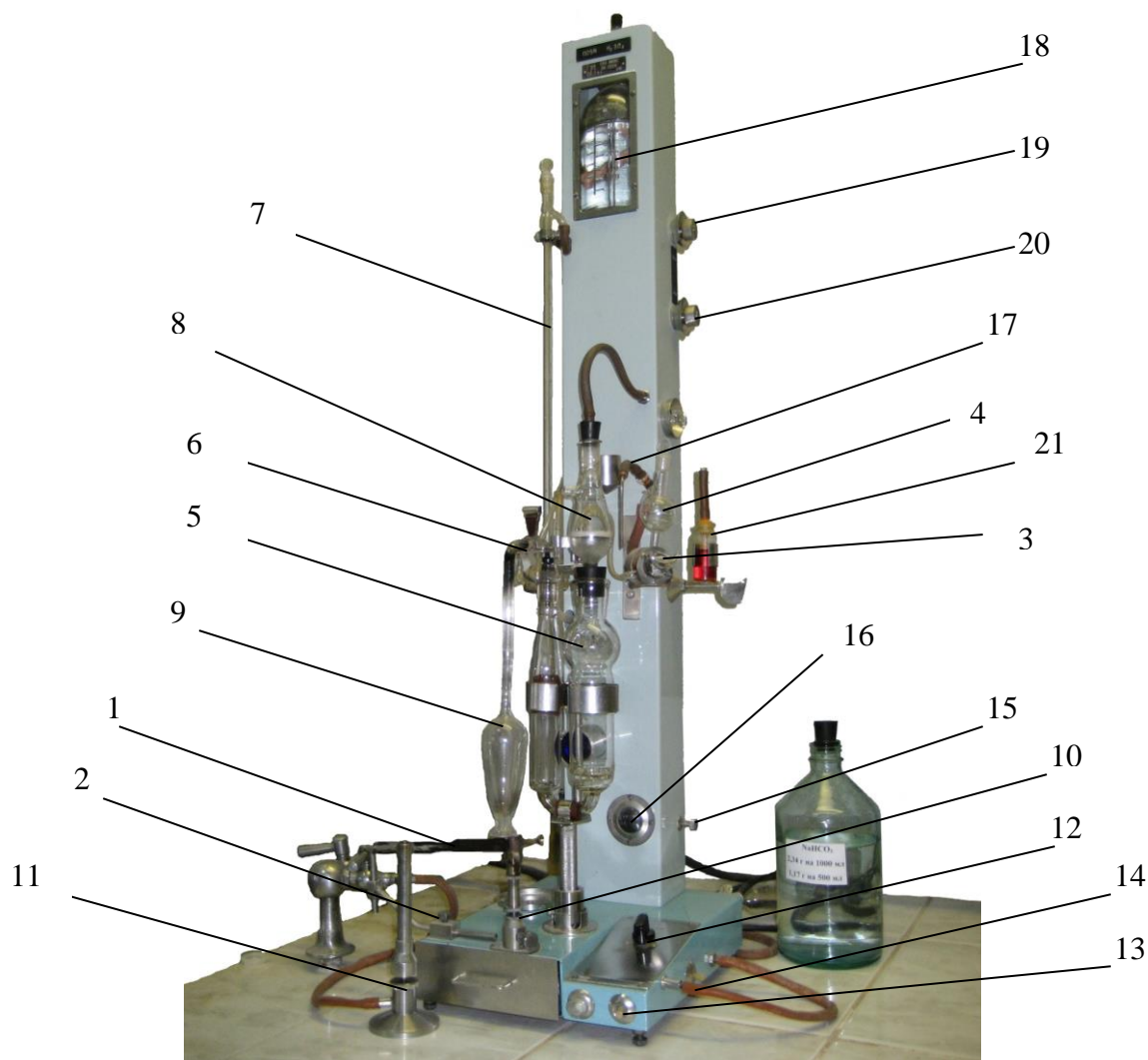
3. Поворачивают кран **3** содового дозатора, наполняют его 0,05N раствором соды до появления фонтанчика в верхней части дозатора. Затем кран **3** поворачивают в обратную сторону, при этом содовый раствор из дозатора сливается в абсорбер **5**.

4. Далее, поворотом крана **6** заполняют бюретку **7** 0,05N раствором  $H_2SO_4$  до появления фонтанчика в верхней части бюретки.

5. Держась за ножку абсорбера **5**, поворачивают абсорбер по часовой стрелке в положение “сжигание” (лицевая плоскость) вставляют в широкую горловину абсорбера туманоуловитель **8**, надевают ламповое стекло на узкую горловину абсорбера так, чтобы зонтик лампового стекла находился левее

микрогорелки **10**.

6. Зажигают микрогорелку и горелку Теклю **11**. Ниппель в горелке Теклю запаян тонким слоем оловянно-свинцового припоя, в котором сделано отверстие диаметром 0,5мм. Этим достигается получение “шипящего” пламени. При вертикальном положении крана **12** включают насос тумблером **13**. Поворачивают кран управления **12** на “-”, т.е. устанавливают нужную интенсивность просасывания воздуха через абсорбер и плавно подводят ламповое стекло. Скорость просасывания воздуха должна быть такова, чтобы 2/3 объема широкой части абсорбера была заполнена пеной. При этом пламя должно втянуться в диффузор и принять иглообразную форму.



**Рис.10.** Прибор Н.П.Волынского для определения содержания общей серы  
**1** – кварцевая ампула; **2** - шарнирно-укрепленный держатель стаканчика; **3** – кран содового дозатора; **4** - содовый дозатор; **5** – абсорбер; **6** – трехходовой кран; **7** –

бюретка с кислотой; **8** – туманоуловитель; **9** – ламповое стекло; **10** – микрогорелка; **11** – горелка Теклю; **12** – кран управления; **13** – тумблер включения воздушного насоса; **14** – капилляр из нержавеющей стали; **15** – подача воздуха в капилляр; **16** – счетчик пузырьков; **17** – промывалка; **18** – бутылка для серной кислоты; **19** – пробка бочка для воды, **20** – пробка бочка для раствора соды; **21** – капельница с индикатором.

7. Открывают кварцевый стаканчик, закрепленный в шарнире, и вводят открытый конец стаканчика через прорезь в короне в нижнюю часть пламени микрогорелки.

8. Осторожно нагревают кварцевый стаканчик медленным передвижением горелки Теклю справа налево, испаряют навеску. Выходящие из стаканчика пары и продукты пиролиза попадают в дожигающее пламя микрогорелки и сгорают полностью (при этом пламя увеличивается в объеме и становится светящимся). По окончании сожжения, не прекращая обогрева, вводят в стаканчик на всю его длину капилляр **14**, подающий воздух для дожигания кокса (краном **15** по счетчику пузырьков **16** при необходимости регулируют воздушный поток). Постепенно передвигая горелку Теклю, полностью выжигают остатки кокса из кварцевого стаканчика, затем вынимают капилляр.

9. Включают микрогорелку, снимают ламповое стекло и укрепляют его на панели справа, снимают кварцевый стаканчик и укрепляют его в держателе на левой панели, добавляют из капельницы **21** одну-две капли индикатора - метилоранжа в поглотительный раствор в абсорбере.

10. Для проведения титрования медленно поворачивают кран управления **12** на “+”. При этом жидкость в абсорбере переходит в узкую часть и хорошо перемешивается воздухом. Поворачивают абсорбер в положение “титрование” и полностью открывают кран бюретки. При появлении розового окрашивания жидкости в абсорбере вместо желтого перекрывают подачу кислоты из бюретки, слегка смывают узкую горловину водой из промывалки **17**. Затем открывают пробку в туманоуловителе, смывают водой из промывалки, нажимая на шарик в шланге, и вновь закрывают пробку туманоуловителя, после чего ставят кран управления в положение “-”.

Жидкость при этом возвращается в широкую часть абсорбера, промывая ее



и стеклянную пористую перегородку-фильтр. При этом наблюдается переход окраски в желтый – недотитрованный.

Вновь поворачивают кран **12** в положение “+” и по каплям титруют раствор в абсорбере до розовой окраски.

11. Выключают воздушный насос, записывают показания бюретки.

12. Снимают абсорбер, выливают жидкость и вновь ставят абсорбер в положение “сжжение”.

13. Повторяют все операции для опыта без навески (холостой опыт).

14. Проводят расчет содержания общей серы по формуле:

$$\% S = \frac{(a - b)80,15}{P}$$

где  $a$  – количество кислоты, пошедшее на титрование поглотительного раствора в холостом опыте, мл;

$b$  – количество кислоты, пошедшее на титрование поглотительного раствора после сжжения навески вещества в мл;

$P$  – навеска в мг;

$80,15$  – коэффициент пересчета, учитывающий эквивалент серы и нормальность кислоты.

### **Меры безопасности**

1. При работе с горелкой во время сжигании навески исследуемого нефтепродукта, следить, чтобы рядом не было легковоспламеняемых жидкостей.
2. При титровании соблюдать принятые правила работы с растворами кислот и щелочей. При попадании раствора серной кислоты на кожу рук промыть пораженное место большим количеством воды.

### **Контрольные вопросы**

1. Что характеризует показатель «общая сера»?
2. Какие группы серосодержащих соединений встречаются в нефтях?

3. Каково количественное содержание общей серы в нефтях?
4. Чем отличается пиролитический ламповый метод (метод «двойного сжигания») от лампового метода определения общей серы?
5. Какие еще методы применяют для определения общей серы в нефти и нефтепродуктах?

### **Использованная литература**

1. Г.Ф.Большаков Сераорганические соединения нефти. Новосибирск, «Наука», 1986, 245 с.
2. В.Ф.Камьянов, В.С.Аксенов, В.И.Титов Гетероатомные компоненты нефтей. Новосибирск. «Наука», 1983, 237 с.

## **Лабораторная работа №10**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА ОБЪЕМНО- МЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ**

### **Введение**

Кислотное число является показателем содержания в нефтепродуктах соединений кислого характера, к числу которых в первую очередь относятся нафтеновые кислоты, а также жирные и ароматические кислоты, содержание которых в нефтепродуктах значительно ниже.

**Кислотным числом** называется количество мг КОН, необходимое для нейтрализации 1 г анализируемого вещества.

Исследуя химический состав нефти и нефтепродуктов, кислотное число определяют при изучении:

- 1) качества нефтепродуктов;
- 2) состава и свойств нефтяных кислот.

**Цель работы** состоит в определении кислотного числа нефтепродуктов и определении процентного содержания нефтяных кислот.

## Экспериментальная часть

### (определение кислотного числа методом объемно-метрического титрования)

Точную навеску исследуемого образца (нефтепродукта или нафтенowych кислот), примерно 0,3-0,5 г, взвешенную на аналитических весах, растворяют в 25 мл спирто-бензольной смеси в колбе Эрленмейера и титруют из бюретки 0,1 н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления малинового окрашивания. Записывают в рабочий журнал количество мл КОН, пошедшее на титрование.

#### *Расчет кислотного числа*

Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$K.ч. = \frac{5,6 \cdot B \cdot K}{A},$$

где: 5,6 – количество мг КОН в 1мл 0,1н раствора КОН;

$A$  – вес навески исследуемого образца, г;

$B$  – количество мл 0,1н раствора КОН, пошедших на титрование (нейтрализацию) взятой навески вещества;

$K$  – поправка к титру раствора КОН (получить у лаборанта).

Таким образом, на основании данных, полученных при титровании исследуемого вещества, мы находим кислотное число этого образца. Зная кислотное число, можно вычислить среднюю молекулярную массу исследуемого продукта, в частности среднюю молекулярную массу кислоты, содержащейся в нефтепродукте. Так как нефтяные кислоты являются монокарбоновыми кислотами, на нейтрализацию каждой молекулы кислоты должна быть затрачена одна молекула КОН. Отсюда при известной молекулярной массе кислоты, теоретическое кислотное число может быть выражено формулой:

$$K.ч. = \frac{56 \cdot 1000}{\text{мол. масса}}.$$

Зная кислотное число исследуемой кислоты, можно вычислить ее молекулярную массу:

$$\text{Мол. масса} = \frac{56 \cdot 1000}{K.ч.}.$$

## Меры безопасности

1. Спирто-бензольная смесь, применяемая для растворения навески исследуемого нефтепродукта – это горючая смесь, поэтому нельзя располагать ее рядом работающей горелкой.

2. Раствор щелочи, применяемый для титрования при попадании на кожу может вызвать химический ожог, поэтому при работе с этим раствором следует соблюдать осторожность, не допускать пролива и попадания на кожу рук. Особенно беречь глаза.

## План отчета

1. Введение. Цель работы. Дать определение понятию «кислотное число».

2. Порядок проведения работы:

2.1. Взятие навески исследуемого продукта:

проба №1:

проба №2:

2.2. Растворение навески в спирто-бензольной смеси

2.3. Определение объема 0,1н раствора КОН, пошедшего на титрование каждой навески.

опыт №1:

опыт №2:

3. Расчет кислотного числа и средней молекулярной массы исследуемого продукта.

## Контрольные вопросы

1. Что называется кислотным числом?

2. Напишите реакцию, протекающую при титровании навески продукта раствором КОН.

3. Какие кислоты встречаются в нефтях?

4. Какие нефтяные продукты помимо кислот взаимодействуют с растворами щелочей в условиях данного анализа?

## Лабораторная работа №11

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ НА ПРИБОРЕ «ИОНОМЕТР И-135»

### Введение

Определение кислотного числа потенциометрическим методом основано на измерении величины рН среды раствора образца нефтяного продукта с помощью ионометра. Как и в случае определения кислотного числа методом объемно-метрического титрования, в данном методе навеску исследуемого образца титруют 0,1 N раствором КОН, но без индикатора. Определение необходимого для нейтрализации объема КОН проводится по изменению величины рН среды титруемого раствора. Для определения строится кривая титрования, которая представляет собой график зависимости величины рН от объема добавленного титранта (КОН). На оси абсцисс откладывают объем (в мл) КОН, а на оси ординат – значение рН среды. На кривой титрования наблюдается зона резкого изменения величины рН, называемая скачком титрования. В середине скачка титрования находится так называемая точка эквивалентности. Ее проекция на ось абсцисс соответствует объему раствора КОН, необходимого для нейтрализации навески.

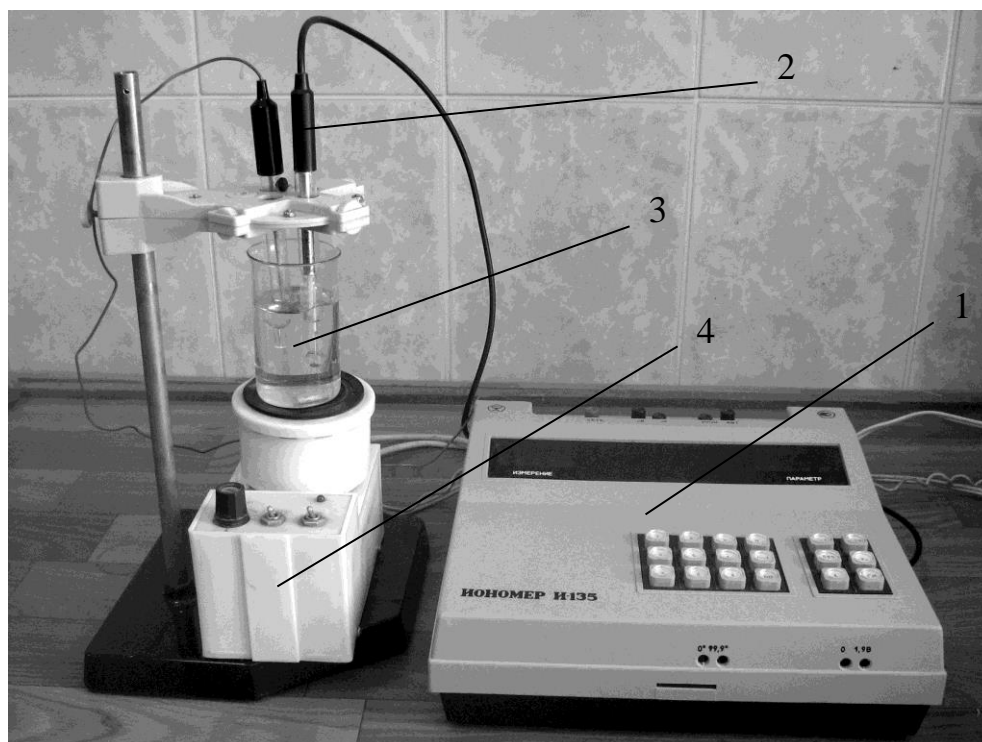
### Экспериментальная часть

Установка по определению рН среды представлена на рис.11.

1. Ионометр подключить к электросети, включить тумблер на панели прибора и прогреть прибор 20 мин.
2. Взятие навески:

Колбочку с исследуемым нефтяным продуктом взвесить на технических весах, а затем на аналитических. Записать массу. В стаканчик со спирто-бензольной смесью (25-30 мл) поместить 4-5 капель продукта. Снова взвесить колбочку на аналитических весах и записать ее массу. По разнице масс

рассчитать массу взятой навески.



**Рис.11.** Установка по определению pH среды: **1** – ионномер И-135; **2** – электроды, **3** – стакан, **4** – магнитная мешалка.

### 3. Проведение измерения pH образца:

Достать стеклянный и хлорсеребряный электроды из стаканчика с дистиллированной водой. Протереть фильтровальной бумагой электроды и перемешивающий стержень магнитной мешалки. Стакан с раствором исследуемого образца поставить на мешалку и опустить в него перемешивающий стержень. Погрузить в раствор электроды на глубину 2-3 см. Установить бюретку с раствором КОН в отверстие крышки стакана. Включить мешалку в сеть. При включенной мешалке из бюретки в стакан добавлять по 0,2 мл раствора КОН, каждый раз замеряя pH среды. Вначале происходит незначительное постепенное увеличение pH, затем резкое увеличение, и потом снова незначительное. После этого титрование заканчивают.

### 4. Определение кислотного числа.

Построить график зависимости изменения pH среды от объема КОН. Определить на графике точку эквивалентности и по ней найти объем раствора



КОН, пошедший на нейтрализацию навески.

Рассчитать кислотное число по формуле:  $K.ч. = 5,6 \cdot B \cdot K / m$ ,

где 5,6 – количество мг КОН в 1 мл 0,1 N раствора,

$m$  – масса взятой навески (г),

$B$  – количество мл 0,1 N раствора КОН пошедшие на титрование,

$K$  - поправка к титру раствора КОН.

5. По окончании работы выключить мешалку и ионметр. Протереть электроды стержень мешалки фильтровальной бумагой и поместить электроды в стакан с дистиллированной водой.

### **Меры безопасности.**

1. Перед началом работы вместе с лаборантом проверить правильность присоединения электропроводов и надежность в местах соединения с прибором.
2. Не трогать провода, подводящие ток к прибору.
3. Не работать мокрыми руками.
4. Соблюдать правила работы с органическими растворителями и горючими веществами. Следить, чтобы рядом не было открытого огня.

### **План отчета**

1. Цель работы.
2. Описание опыта определения кислотного числа потенциометрическим методом.
3. Построение кривой титрования и определение точки эквивалентности.
4. Расчет кислотного числа по полученным данным.

### **Контрольные вопросы:**

1. Какие компоненты нефти и нефтепродуктов обладают кислым характером?
2. Что такое кислотное число и с какой целью его определяют?
3. На чем основано определение кислотного числа потенциометрическим

методом?

4. Что такое «скачок титрования»? Как определяется точка эквивалентности?

5. Как рассчитывается кислотное число?

### III. Каталитические превращения углеводородов

#### Лабораторная работа №12

#### КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ КУМОЛА

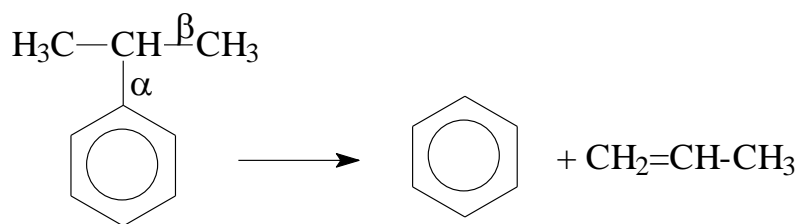
##### Введение

Каталитический крекинг углеводородов нефти является одним из основных промышленных процессов нефтепереработки.

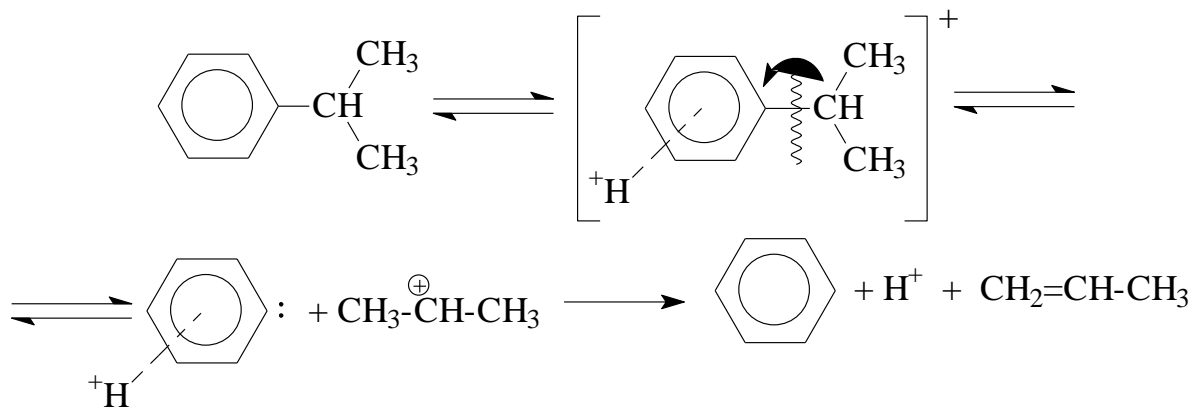
Впервые превращения углеводородов в присутствии алюмосиликатов были изучены Л.Г. Гурвичем и С.В. Лебедевым.

В настоящее время химизм и механизм превращений углеводородов над алюмосиликатными катализаторами исследованы в значительной степени. Установлено, что механизм превращения углеводородов в присутствии алюмосиликатных катализаторов носит ионный характер. В условиях каталитического крекинга углеводороды подвергаются сложным превращениям, а именно реакциям расщепления, изомеризации, дегидрирования, перераспределения водорода.

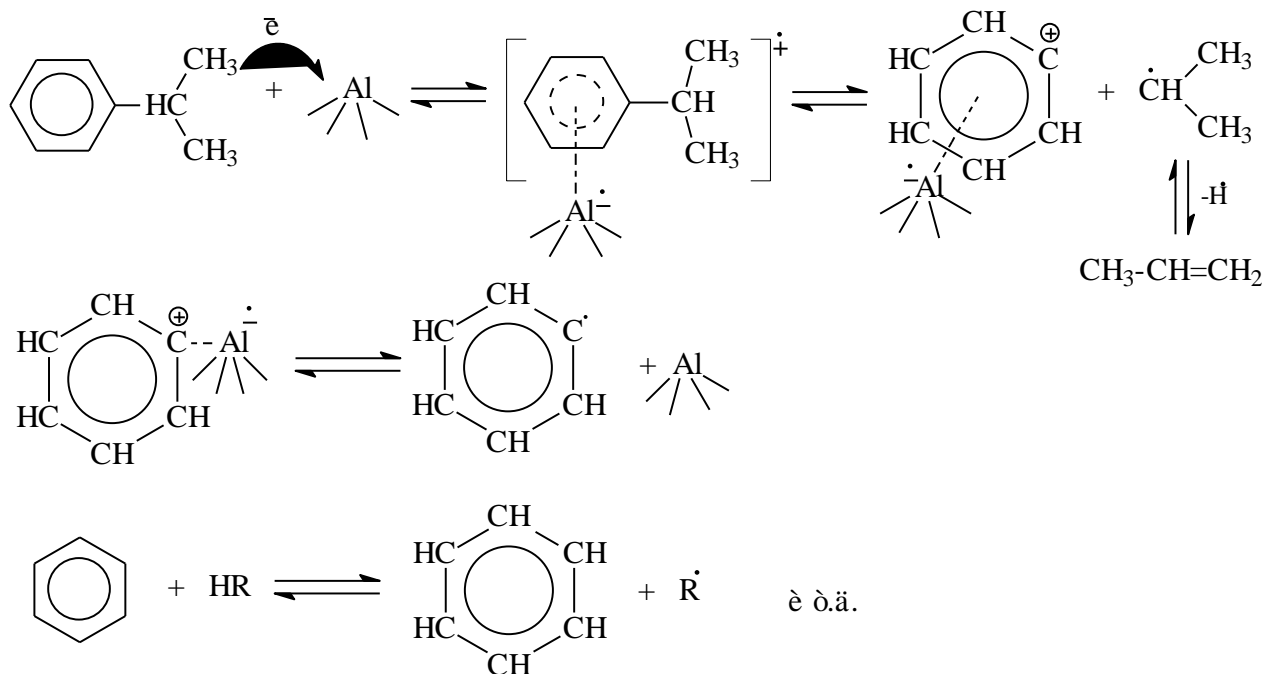
Для алкилбензолов характерным является расщепление алкильной цепи по  $\alpha$ -связи С-С с образованием бензола и олефина. Например, в случае изопропилбензола:



Расщепление наиболее прочной  $\alpha$ -связи С-С при каталитическом крекинге алкилбензолов (при термическом крекинге расщепляется наиболее слабая  $\beta$ -связь) обуславливается сильной поляризацией  $\alpha$ -связи в промежуточном комплексе с катализатором с ее последующим гетеролитическим расщеплением:



В последнее время в качестве возможного рассматривается катион-радикальный механизм каталитического крекинга.

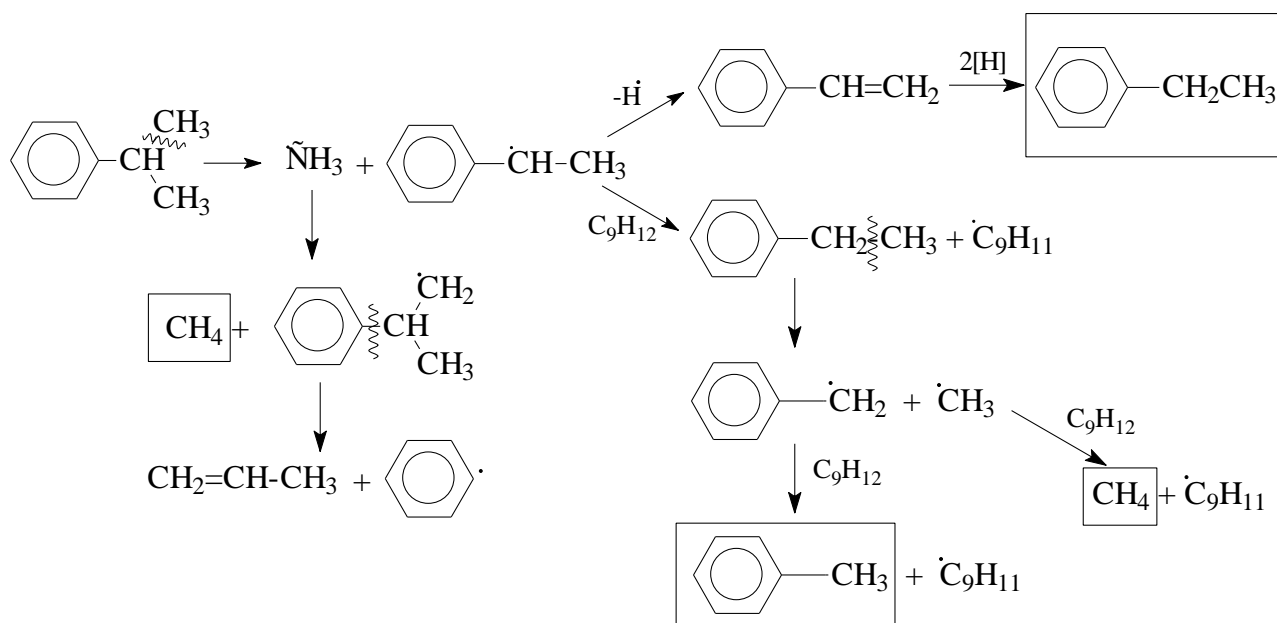


При взаимодействии изопропилбензола с активным (льюисовским) центром катализатора происходит переход одного  $\pi$ -электрона на вакантную  $d$ -орбиталь атома алюминия в алюмоокислородном тетраэдре ( $\text{AlO}_4$ ) с образованием катион-радикала углеводорода, находящегося в комплексе с анион-радикалом активного центра. Далее происходит распад комплекса с отщеплением изопропила и фенильного катиона сорбированного анион-радикалом катализатора. Последний отдает  $\pi$ -электрон фенильному катиону, который превращается в фенил и процесс продолжается по радикальному механизму. Таким образом, основными продуктами крекинга кумола над

алюмосиликатным катализатором являются бензол и пропилен. В качестве побочных продуктов образуются "кокс", а также толуол, этилбензол, метан, водород и другие газообразные вещества.

Образование побочных продуктов усиливается за счет реакции перераспределения водорода, а также вследствие деактивации катализатора (блокирование активных центров катализатора углистыми отложениями - "коксом").

В последнем случае, по-видимому, начинает становиться заметным превращение кумола только по радикальному механизму (на поверхности частиц "кокса"), что объясняет присутствие в газообразных продуктах толуола, этилбензола, метана и водорода:

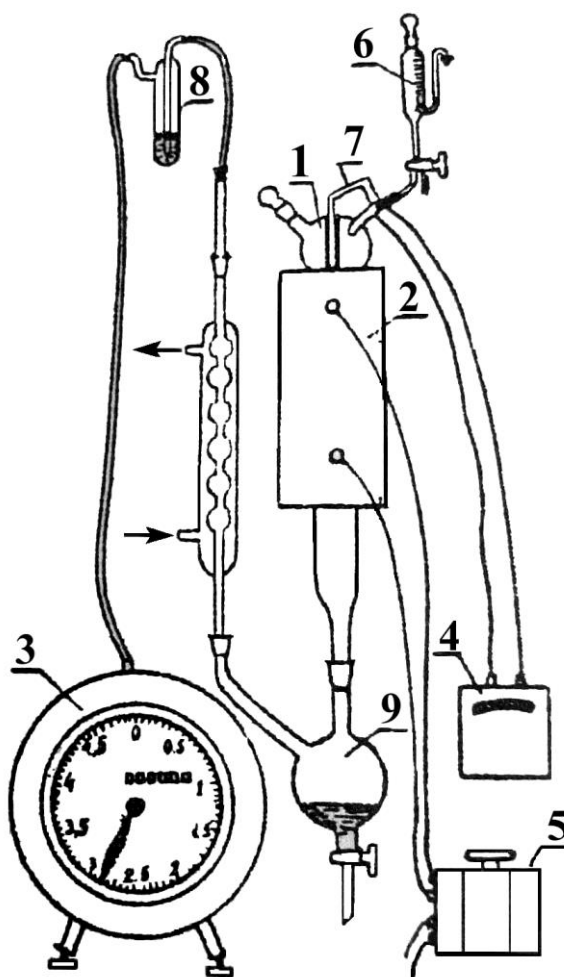


**Цель работы** состоит в определении химизма крекинга кумола в заданных условиях.

## Экспериментальная часть

### Проведение опыта и обработка результатов

Опыт ведется на установке для изучения каталитических реакций в потоке (рис. 12).



**Рис. 12.** Прибор для проведения каталитических реакций в потоке: 1 – реактор, 2 – электрическая печь, 3 – газовые часы, 4 – милливольтметр, 5 – ЛАТР, 6 – бюретка, 7 – термопара, 8 – счетчик пузырьков, 9 – приемник катализата

В реактор – кварцевую трубку – помещают 70 мл алюмосиликатного катализатора (катализатор предварительно обезвоживают в муфельной печи при 500°C в течение двух часов) и засыпают кварцевую насадку для обеспечения равномерного нагрева и испарения сырья. Включают электрообогрев печи. Температуру в печи измеряют хромель-алюмелевой термопарой по милливольтметру. Регулирование температуры осуществляется латром. После установления в печи температуры в пределах 450-500°C (по заданию преподавателя) приступают к опыту.

В бюретку наливают 10 мл (9,3 г) кумола, устанавливают объемную скорость ( $V$ ) (объемная скорость - это отношение объема сырья, подаваемого в

реактор, в час к объему подачи кумола) в пределах 0,4-1 ч<sup>-1</sup> (по заданию преподавателя). Подача кумола в реактор может проводиться с помощью специального дозатора.

Скорость подачи кумола (в см/ч) в реактор находят по формуле:  $v = V_k - V$ , где  $V_k$  – объем слоя катализатора, см<sup>3</sup>;  $V$  - объемная скорость подачи, ч<sup>-1</sup>. Устанавливают скорость подачи кумола в реактор по числу капель кумола, поступающего в реактор в минуту (предварительно необходимо определить число капель в 1 см<sup>3</sup> кумола). После установления скорости записывают время начала опыта, а катализат, образовавшийся при установлении скорости, сливают и выливают в сливную емкость.

Жидкие продукты крекинга собираются в приемнике, а газы через холодильник поступают в вытяжное устройство. Объем выделившегося газа определяют следующим образом. Газ поступает в перевернутый цилиндр, заполненный водой и находящийся в водяной бане. По мере поступления газ вытесняет воду. Определяется объем газа, выделившегося в единицу времени (минуту).

По окончании подачи кумола записывают время окончания опыта и рассчитывают фактический объем газа за время опыта; выключают обогрев печи и в течение 5 минут дают возможность продуктам реакции стечь из реактора в приемник. Жидкие продукты крекинга (катализат) взвешивают, записывают объем газа.

Материальный баланс крекинга составляют по форме:

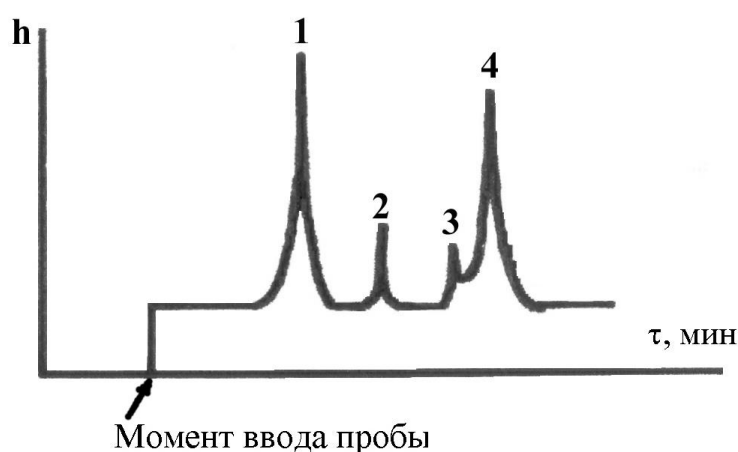
*Материальный баланс крекинга.*

Взято:	г	%
<i>Кумол</i>	...	100
Получено:		
<i>Катализат</i>	...	...
<i>Газ</i>	...	...

<i>Кокс + потери</i>	...	...
Итого:	...	100

Катализат анализируют методом газовой хроматографии на хроматографе с применением капиллярной колонки длиной 50 м, диаметром – 0,2 мм с неподвижной жидкой фазой трикрезилфосфат. Детектор – ДИП.

Условия анализа: температура в колонке 110°C, в испарителе 250°C, в детекторе 150°C, газ-носитель – гелий. После достижения прямой нулевой линии на дисплее (через прибор пропускается только гелий), вводят пробу катализата в количестве 0,02 - 0,04 мкл. Хроматограмма катализата обычно имеет вид (рис. 13):



**Рис. 13.** Хроматограмма фракции: 1-бензол; 2-толуол; 3-этилбензол; 4-кумол.

Хроматограмму рассчитывают методом внутренней нормализации. Определяют концентрацию кумола во фракции

$$C_K = \frac{S'_K}{\sum S'_i} \cdot 100$$

где  $S'_K$  - площадь пика кумола;  $\sum S'_i$  - сумма площадей всех пиков.

Зная массу катализата и содержание в нем кумола, находят количество непревращенного кумола. Рассчитывают конверсию кумола:

$$K = \frac{K_B - K_H}{K_B} \cdot 100$$



где  $K_B$  - масса кумола, взятого для крекинга;

$K_H$  - масса непревращенного кумола.

На основании этих данных и данных анализа газа делают выводы о химизме крекинга.

### **Меры безопасности**

1. Во избежание ожогов необходимо соблюдать осторожность при работе с трубчатой печью, температура в печи 500 °С.

2. Нельзя трогать провода, подводящие ток к печи и к автотрансформатору, и пытаться самостоятельно без помощи лаборанта что-либо делать с электрической проводкой.

3. Перед подачей углеводорода в реактор необходимо убедиться в том, что кран бюретки не подтекает и пробка крана закреплена с помощью резинового жгута.

4. Перегонку продуктов крекинга необходимо проводить в вытяжном шкафу. Колбу необходимо нагревать с помощью закрытой электрической плитки.

### **План отчета**

1. Введение. Цель работы.
2. Описание опыта и его материальный баланс.
3. Разгонка и материальный баланс разгонки.
4. Анализ продуктов крекинга.
5. Расчет конверсии кумола.
6. Выводы о химизме крекинга.

### **Контрольные вопросы**

1. Каков химизм и механизм крекинга алкилбензолов над алюмосиликатным катализатором?
2. Каково влияние углистых отложений («кокса») на химизм и механизм

каталитического крекинга углеводородов?

3. Расскажите о природе активных центров алюмосиликатных катализаторов.

4. Какие углеводороды могут находиться в промежуточной фракции (95-140°C) катализата? В остатке? Каков химизм и механизм их образования?

### **Лабораторная работа № 13**

## **ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМО-КОБАЛЬТ-МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА**

### **Введение**

Дегидрогенизация циклогексана к его гомологов, протекающая в присутствии Pt, Pd, Ni на носителях, приводит к образованию бензола и алкилбензолов, причем, структура, алкилбензола соответствует структуре циклогексановых углеводородов. Эта реакция была открыта в 1911 году академиком Н.Д. Зелинским. На реакции Зелинского основано количественное определение шестичленных нафтен в нефтяных фракциях. Дегидрогенизация циклогексановых углеводородов играет большую роль в процессах каталитического риформинга углеводородов нефти.

**Целью лабораторной работы** является исследование дегидрогенизации циклогексана в заданных условиях, а так же сравнение полученных результатов с расчетными термодинамическими данными.

### **Экспериментальная часть**

#### ***Проведение опыта и обработка результатов***

Опыты проводят на установке для исследования каталитических реакций в потоке (рис. 12). В реактор, содержащий 70 мл катализатора, при температуре 520-530°C подают с объемной скоростью 0,2-0,3 час<sup>-1</sup> циклогексан. Предварительно устанавливают скорость подачи циклогексана (капли в

минуту) в соответствии с заданной преподавателем объемной скоростью. После установления скорости подачи циклогексана из приемника сливают катализат, образовавшийся во время установления скорости подачи, и с этого момента фиксируют, записывают и начинают отсчет времени опыта. В реактор подают 5 мл циклогексана, поддерживая постоянными температуру и скорость подачи циклогексана. Во время опыта измеряют объем выделившегося за какой-либо отрезок времени газа (водород), собирая его в градуированный цилиндр над слоем воды. По окончании опыта записывают время его проведения и рассчитывают фактическую объемную скорость подачи циклогексана по формуле

$$V = \frac{v}{70},$$

где  $v$  скорость подачи циклогексана, мл/час.

Взвешивают катализат, определяют его показатель преломления при температуре его определения ( $t$ ), а затем пересчитывают на 20°C по формуле:

$$n_D^{20} = n_D^t + (t - 20) \cdot 0,00045$$

На основании  $n_D^{20}$  катализата,  $n_D^{20}$  бензола,  $n_D^{20}$  циклогексана рассчитывают процентное содержание бензола в катализате ( $X$ ), которое равно приблизительно конверсии циклогексана в бензол. Расчет ведут по формуле:

$$n_D^{20} (\text{катализата}) \cdot 100 = n_D^{20} (\text{бензола}) \cdot X + n_D^{20} (\text{циклогексана}) \cdot (100 - X),$$

где  $n_D^{20} (\text{бензола}) = 1,5011$ ;  $n_D^{20} (\text{циклогексана}) = 1,4264$ .

Составляют материальный баланс опыта по форме:

Взято:	г	%
<i>Циклогексан</i>	...	100
Получено:		
<i>Бензол</i>	...	...
<i>Циклогексан</i>	...	...

<i>Водород</i>	...	...
<i>Кокс + потери</i>	...	...
Итого:	...	100

Примечание: плотность циклогексана  $\rho_{\text{циклог}}^{20} = 0,7781$

Сравнивают конверсию циклогексана, полученную экспериментально, с теоретической конверсией.

Для определения теоретической конверсии вначале определяют величину энергии Гиббса реакции дегидрирования циклогексана по формуле:

$$\Delta G = 53800 - 96.6 T$$

Затем вычисляют логарифм константы равновесия:

$$\lg K = -\frac{\Delta G}{4,57T}$$

и по таблице 10 определяют теоретическую конверсию.

Таблица 10

<b>x</b>	<b>lgK<sub>p</sub></b>	<b>X</b>	<b>lgK<sub>p</sub></b>
0,01	-7,603	0,50	-0,666
0,02	-5,432	0,60	-0,400
0,04	-4,290	0,70	-0,139
0,05	-3,933	0,30	+0,146
0,10	-2,865	0,90	+0,496
0,20	-1,880	0,95	+0,667
0,30	-1,341	0,99	+1,618
0,40	-0,966		

Сравнивают теоретическую конверсию с экспериментальной и делают выводы.

## Меры безопасности

1. Необходимо соблюдать осторожность при работе с трубчатой печью,

температура в печи около 350°C.

2. Нельзя трогать провода, подводящие ток к печи и к автотрансформатору и пытаться самостоятельно без помощи лаборанта что-нибудь исправлять в электропроводке во время работы прибора.

### **План отчета**

1. Введение. Цель работы.
2. Описание опыта, материальный баланс.
3. Исследование катализата. Определение процентного содержания бензола в катализате и определение конверсии циклогексана в бензол.
4. Расчет теоретической конверсии циклогексана.
5. Выводы.

### **Контрольные вопросы**

1. Какие реакции могут протекать с углеводородам других рядов при дегидрировании циклогексана и его гомологов над Pt, Pd, Ni?
2. Выше какой температуры свободная энергия реакции дегидрирования циклогексана становится отрицательной?
3. Какие гомологи циклогексана не способны дегидрироваться в условиях реакции Зелинского?
4. Каковы современные представления о механизме дегидрирования циклогексана над металлическими катализаторами?
5. Каково аналитическое значение реакции Зелинского?

### **Лабораторная работа №14**

### **ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ *n*-ГЕПТАНА НАД ОКСИДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ**

## Введение

Реакция дегидроциклизации *n*-алканов была открыта советскими учеными в 1936-1937 гг.

При пропускании алканов состава  $C_6-C_7$  над окисью хрома или сульфидом молибдена при температурах 450-470°C Б.Л. Молдавский и Г.Д. Камушер получили ароматические углеводороды. При этом в молекулах ароматических углеводородов содержалось то же количество атомов углерода, что и в молекулах исходных углеводородов. Так, из *n*-гептана был получен толуол; из 2,5-диметилгексана – *n*-ксилол.

Б. А. Казанский, А.Э. Платэ осуществили реакцию дегидроциклизации алканов в присутствии катализатора платина на угле при 300-310°C, В.И. Каржев, М.Г. Северьянова и А.Н. Сиова – в присутствии медно-хромового катализатора.

В настоящее время в этой реакции изучены многие индивидуальные углеводороды и различные катализаторы.

Реакция дегидроциклизации алканов играет большую роль в процессах каталитического риформинга углеводородов нефти.

**Целью данной лабораторной работы** является исследование дегидроциклизации *n*-гептана в заданных условиях; сравнение полученных результатов с расчетными термодинамическими данными.

## Экспериментальная часть

### *Проведение опыта и обработка результатов*

Опыт ведут в приборе для проведения каталитических реакций (см. рис. 12) в потоке. Во впускную бюретку прибора вносят 10 мл *n*-гептана и с объемной скоростью 0.1-0.2 ч<sup>-1</sup> (по заданию преподавателя) пропускает его через кварцевую трубку с 70 мл катализатора (катализатором может служить оксид хрома на оксиде алюминия либо алюмо-кобальт-молибденовый промышленный катализатор), нагретую до 480-500°C.

Скорость подачи *n*-гептана в соответствии с заданной объемной скоростью устанавливают предварительно по объему гептана, который стекает в определенный промежуток времени из бюретки в специально поставленную колбочку.

Жидкие продукты реакции собирают в приемник, газ через газовые часы выводят в вытяжной шкаф. По окончании подачи гептана печь выключают и дают стечь продуктам реакции в течение 15 минут.

На основании показателей преломления гептана, толуола (табл. 11) и катализата находят в нем процентное содержание толуола (*X*), пользуясь формулой (влиянием олефинов на величину  $n_D^{20}$  катализата можно пренебречь):

$$n_D^{20}(\text{катализата}) \cdot 100 = n_D^{20}(\text{толуола}) \cdot X + n_D^{20}(\text{гептана}) \cdot (100 - X)$$

Эта величина приблизительно равна конверсии гептана в толуол. Процентное содержание толуола и олефинов определяют также методом газовой хроматографии. Условия хроматографического анализа те же, что и при анализе продуктов крекинга купола.

Хроматограмма имеет вид (рис. 14)

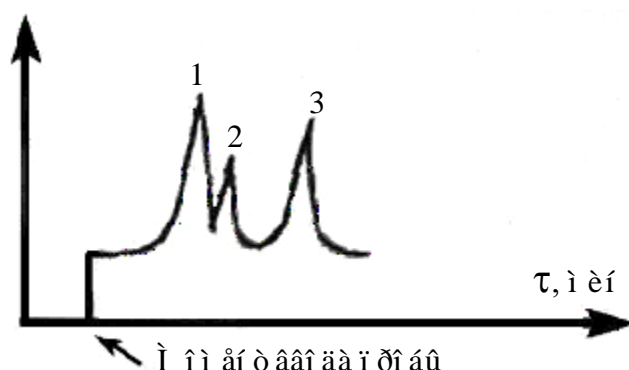


Рис. 14. Хроматограмма: 1 – гептан, 2 – гептены, 3 – толуол.

Хроматограмму рассчитывают методом внутренней нормализации:

$$K_T = \frac{S_T}{\sum S_i} \cdot 100;$$

$$K_O = \frac{S_O}{\sum S_i} \cdot 100,$$

где  $S_T$  – площадь пика толуола;

$S_O$  – площадь пика олефина;

$\sum S_i$  – сумма площадей всех пиков.

Таблица 11

Константы углеводородов

Углеводород	Т. кип., °С	$n_D^{20}$	$\rho_4^{20}$	М. масса
Гептан	98,4	1,3877	0,6837	100,2
Толуол	110,6	1,4969	0,8670	92,0

Составляют материальный баланс опыта, условно принимая, что газ состоит только из водорода.

Материальный баланс составляют по форме:

Взято:	г	%
<i>Гептан</i>	...	100
Получено:		
<i>Толуол</i>	...	...
<i>Гептан</i>	...	...
<i>Олефины</i>	...	...
<i>Водород</i>	...	...
<i>Кокс + потери</i>	...	...
Итого:	...	100

На основании зависимости энергии Гиббса реакции от температуры

$$\Delta G = 60700 - 109 \cdot T$$



находят логарифм константы равновесия при температуре реакции по формуле:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G}{4,57T}$$

и определяют теоретическую степень превращения гептана в толуол, пользуясь табл.12.

Таблица 12

X	lgK <sub>p</sub>	X	lgK <sub>p</sub>
0,01	-7,658	0,60	-0,429
0,05	-4,391	0,70	-0,162
0,10	-3,130	0,80	+0,130
0,20	-2,01	0,90	+0,528
0,30	-1,421	0,95	+0,973
0,40	-1,02	0,99	+1,604
0,50	-0,704		

Примечание: таблица составлена на основе уравнения

$$K_p = \frac{256 \cdot x^5}{(1-x)(1+4x)^4}$$

Необходимо сравнить расчетное значение  $X$  с найденным экспериментально и сделать выводы.

### Меры безопасности

1. Во избежание ожогов необходимо соблюдать осторожность, так как температура в трубчатой печи около 500 °С.
2. Нельзя трогать провода, подводящие ток к печи и к автотрансформатору, и пытаться самостоятельно без помощи лаборанта что-либо делать с электрической проводкой.
3. Перед подачей *n*-гептана в реактор необходимо убедиться в том, что кран бюретки не подтекает и пробка крана закреплена с помощью резинового жгута.

### План отчета

1. Введение. Цель работы.
2. Описание опыта, материальный баланс.
3. Исследование катализатора, определение его состава. Определение конверсии гептана в толуол.
4. Расчет теоретической конверсии *n*-гептана.
5. Выводы.

### **Контрольные вопросы**

1. В чем отличие химизма реакции дегидроциклизации алканов в присутствии катализатора Pt/C от химизма в присутствии оксидных катализаторов?
2. Каковы побочные продукты дегидроциклизации алканов в присутствии оксидных катализаторов?
3. Чем объяснить расхождение между теоретической и найденной экспериментально степенью превращения гептана в толуол?
4. Выше какой температуры реакция дегидроциклизации *n*-гептана становится термодинамически невозможной?
5. Каковы современные представления о механизме реакции дегидроциклизации *n*-алканов?

## **IV. Исследование нефтяных дисперсных систем**

### **Лабораторная работа № 15**

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ НДС МЕТОДОМ ТУРБИДИМЕТРИИ**

#### **Введение**

Одним из количественных методов определения дисперсности высокодисперсных систем – растворов нефтей и нефтяных остатков – является метод турбидиметрии. В основе метода лежит явление светорассеяния на

оптических неоднородностях среды, то есть на частицах дисперсной фазы НДС. Коллоидные растворы, размер дисперсных частиц которых меньше длины волны падающего света, подчиняются закону Рэлея.

Зависимость светорассеяния в дисперсной системе от длины волны (закон Рэлея) в общем виде описывается уравнением вида

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \text{const} \cdot \lambda^{-n}$$

где  $D$  – оптическая плотность,

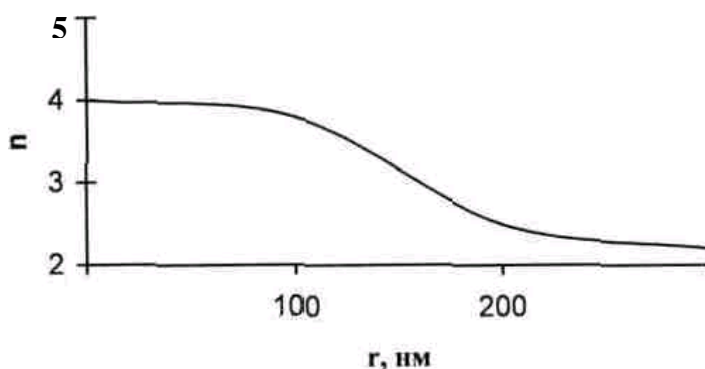
$I_0$  – интенсивность падающего света,

$I$  – интенсивность прошедшего света,

$n$  – волновой экспонент, зависящий только от радиуса частиц дисперсной фазы,

$\lambda$  – длина волны.

Используя калибровочную кривую  $n=f(r)$ , где  $r$  – размер частиц, построенную независимым путем измерения размеров частиц методом электронной микроскопии, оказывается возможным оценить размер частиц исследуемой НДС. На рис. 15 приведена калибровочная кривая  $n=f(r)$ , полученная на основе измерения оптической плотности латексов полистирола, истинный размер частиц которых определялся независимо методом электронной микроскопии.



**Рис. 15.** Зависимость волнового экспонента « $n$ » от размера частиц « $r$ ». Таким образом, измерение размеров частиц, рассеивающих падающий свет, сводится к определению волнового экспонента  $n$  на основе экспериментальных значений  $D$  и  $\lambda$ .

При исследовании дисперсности НДС методом турбидиметрии следует учитывать следующие обстоятельства:

1. Применение данного метода для определения дисперсности НДС, особенно остаточных нефтепродуктов, невозможно без применения соответствующих растворителей из-за больших значений оптической плотности подобных систем.
2. Перед проведением измерений необходимо убедиться, что в исследуемом диапазоне длин волн не происходит поглощение света НДС и выбранным растворителем. Установлено, что в области 5 GO-750 нм поглощение света нефтяными системами и обычно применяемыми растворителями (гексан, толуол, бензол) не наблюдается.
3. Данный метод позволяет получить только эффективное среднее значение радиуса монодисперсной системы, рассеивающий свет так же, как и исследуемая полидисперсная система.

**Целью работы** является определение дисперсности нефти или тяжелого нефтепродукта методом турбидиметрии.

## **Экспериментальная часть**

### ***Методика выполнения работы***

Готовят раствор нефти или нефтепродукта в соответствующем растворителе. В колбочку с помощью капельницы помещают 1 каплю (вещества) и добавляют растворитель (гексан : толуол = 4 : 1) в количестве 10 мл, тщательно перемешивают.

Далее проводят определение оптической плотности приготовленного раствора на фотометре КФК. Кюветы перед каждым измерением следует тщательно промывать спирто-эфирной смесью. Нельзя касаться пальцами их рабочих поверхностей (широких граней). Одну кювету заполняют «холостой пробой» – растворителем с помощью бюретки, другую – исследуемым

раствором из колбочки.

Кюветы с холостой пробой и исследуемым раствором устанавливают в кюветное отделение. Кювету с «холостой пробой» помещают в дальнее гнездо кюветодержателя, а кювету с исследуемым раствором – в ближнее гнездо. Ручку перемещения кювет переводят в крайнее левое положение, при этом в световой пучок вводится кювета с «холостой пробой». Закрывают крышку кюветного отделения.

Для фотометра КФК-3-01 клавишей выбора режима «D» («C») выбирают режим измерения « $\tau$  - КОЭФФИЦИЕНТ ПРОПУСКАНИЯ» («A - ОПТИЧЕСКАЯ ПЛОТНОСТЬ»). Заметим, что оптическая плотность в описании прибора обозначена буквой «A».

Нажимают клавишу с изображением решетки. На нижнем индикаторе на верхней строке должно отображаться надпись «ГРАДУИРОВКА», через 3-5 с. данная надпись исчезает и вместо нее отображается надпись «ИЗМЕРЕНИЕ», на нижней строке –  $\tau = 100,0 \pm 0,2 \%$  («A=0,000  $\pm$  0,002»). Если значение 100 («0,000») отобразилось с большим отклонением, повторно нажимают клавишу с изображением решетки.

Далее ручку перемещения кювет устанавливают вправо до упора. При этом в световой поток вводится кювета с исследуемым раствором. На нижнем индикаторе отображается значение коэффициента пропускания в % (оптической плотности) исследуемого раствора.

Операцию повторяют три раза. Значение коэффициента пропускания (оптической плотности) исследуемого раствора определяют как среднее арифметическое из полученных отсчетов.

Проводят измерение значения оптической плотности раствора на светофильтре с длиной волны, равной 540 нм и 590 нм.

С помощью рефрактометра определяют показатель преломления  $n_D^{20}$  для раствора. Если при определении показателя преломления температура не была равна 20°C, то необходимо внести температурную поправку. Для большинства

органических жидкостей при повышении температуры на 1°C показатель преломления в среднем понижается на величину 0,00045.

Использованные растворы сливают в слив, из бюретки оставшимся растворителем промывают кюветы и колбочку. Загрязненный растворитель сливают в емкость для слива растворителей.

### **Обработка экспериментальных данных**

На основе полученных данных определяют величину волнового экспонента  $n$  по формуле:

$$n = \lg \frac{(D_1 / D_2)}{(\lambda_2 / \lambda_1)}$$

где  $D_1$ ,  $D_2$  – значения оптической плотности исследуемого раствора при значениях длин волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ .

В случае истинного рассеяния света значения волнового экспонента лежат в интервале  $0 < n < 4$ . Если  $n > 4$ , то в указанной области длин волн происходит поглощение света. Затем для значения  $n$  рассчитывают характеристический параметр  $Z$  по следующим формулам:

если  $n < 2,53$ , то  $Z = 24,536 - 7,143 \cdot n$ ;

если  $2,53 < n < 3,57$ , то  $Z = 15,013 - 3,365 \cdot n$ ;

если  $3,57 < n < 4$ , то  $Z = 17,731 - 4,132 \cdot n$ . Параметр  $Z$  необходим для расчета размеров частиц  $r$  по формуле:

$$r = \frac{z \cdot \lambda}{8\pi n_D^{20}}$$

где  $\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$ ,

$n$  – показатель преломления раствора.

### **Меры безопасности**

1. Смеси растворителей следует готовить под тягой.

2. Не пытаться самим, без помощи лаборанта, настраивать прибор.
3. Не следует смотреть на источник излучения.

### **План отчета**

1. Цель работы
2. Описание хода эксперимента
3. Проведение расчета радиуса частиц
4. Вывод

### **Контрольные вопросы**

1. Какие количественные характеристики используются для описания дисперсных систем?
2. Дайте определение интегральных и дифференциальных характеристик дисперсности НДС.
3. Какие методы определения дисперсности НДС вы знаете?
4. Сформулируйте закон Релея. В чем заключается принцип метода турбидиметрии?
5. Приведите размерные эффекты, характерные для ультрадисперсных (1-10 нм) и высокодисперсных (10 нм-1 мкм) частиц.
6. Охарактеризуйте значение показателя дисперсности при определении технологических свойств НДС.
7. Каково строение твердых дисперсных частиц природных нефтей?
8. Поясните различие между кажущейся и истинной дисперсностью НДС?

## Лабораторная работа №16

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ АСФАЛЬТЕНОСОДЕРЖАЩИХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

### Введение

Агрегативная неустойчивость проявляется в постепенном увеличении размеров дисперсных частиц или образовании агрегатов из слипшихся частиц. Термодинамической причиной агрегирования является избыточная поверхностная энергия дисперсной фазы.

Кинетическая (седиментационная) неустойчивость дисперсных систем обусловлена различием плотности вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды. Кинетическая неустойчивость нефтей и нефтяных остатков обусловлена постепенным оседанием (седиментацией) более тяжелых дисперсных частиц асфальтенов в объеме менее плотной дисперсионной углеводородной среды.

Критерием кинетической устойчивости асфальтеносодержащей дисперсной системы, является фактор устойчивости ( $\Phi_y$ ), представляющий собой отношение концентраций дисперсной фазы, которое устанавливается за фиксированное время в двух слоях, расположенных на определенном расстоянии друг от друга в направлении сил осаждения. Чаще всего для нефтяных остатков определение концентрации дисперсной фазы проводят по содержанию асфальтенов в верхнем и нижнем слоях раствора исследуемого нефтепродукта.

Под действием гравитационного поля оседают только достаточно крупные частицы (0,1-100 мкм). Заменяя гравитационное поле действием центрифуги с ускорением, превышающим в 100-1000 раз ускорение свободного падения, можно достаточно быстро осадить и менее крупные частицы асфальтенов. Воздействие центробежного поля достаточной интенсивности позволяет в течение 5-10 мин при 20 °С и частоте вращения ротора центрифуги 3000-4000 об/мин достигнуть седиментационного разделения в асфальтеносодержащих



смесях.

Концентрация асфальтенов в слоях может определяться фотоколориметрическим методом.

**Целью работы** является определение фактора устойчивости нефтяной дисперсной системы.

## **Экспериментальная часть**

### ***Методика выполнения работы***

Проводят не менее трех параллельных опытов.

Образец исследуемого нефтепродукта (0,2 г) помещают в предварительно взвешенную на технических весах коническую колбу на 50 мл.

В коническую колбу отдельными порциями приливают 20 мл растворителя, каждый раз тщательно перемешивая его с нефтепродуктом. Смесь растворителя, состоящая из толуола и гексана в соотношении 1:4, должна готовиться непосредственно перед анализом. После того, как будет добавлена последняя порция, содержимое конической колбы перемешивают в течение 1 мин для создания однородной смеси.

Содержимое конической колбы разливают поровну в отградуированные на 10 мл пробирки.

Центрифугирование проводят на лабораторной центрифуге ОПН-8. Перед использованием воспользуйтесь инструкцией по работе с центрифугой. Для проведения центрифугирования проб задаются следующие параметры: частота вращения ротора 4000 об/мин, время - 12 мин (с учетом времени разгона 1-2 мин).

После окончания центрифугирования из пробирок, в которых находятся параллельные образцы, при помощи пипетки отбирают слои следующим образом. Верхние слои центрифугата (1 мл) переносят в пустые пробирки с пометкой «в» соответственно, средние слои отбирают до нижней отметки и отбрасывают. Нижние слои с осадком (1 мл) переносят в пробирки с отметкой

«н». В пробирки с верхним и нижним слоями центрифугата добавляют по 5 мл толуола.

Далее проводят определение оптической плотности приготовленного раствора на фотометре КФК-3. Кюветы (рабочая длина 5 мм, объем 2,3 мл) с помощью пипетки заполняют приготовленным раствором и растворителем до метки на боковой стенке кювет, закрывают их крышками и устанавливают в кюветодержатель. Рабочие поверхности должны перед каждым измерением тщательно промываться спиртоэфирной смесью. При установке кювет в кюветодержатель нельзя пальцами рук касаться рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете). Проводят измерение оптической плотности растворов при  $\lambda=540$  нм (в соответствии с описанием к работе № 15).

Фактор устойчивости рассчитывают по формуле:

$$\Phi_y = \frac{D_1}{D_2}, \text{ где}$$

$D_1$  - оптическая плотность верхнего слоя,

$D_2$  - оптическая плотность нижнего слоя.

### **Обработка результатов измерений**

Указать концентрацию приготовленного раствора и условия центрифугирования. Результаты не менее трех параллельных измерений в верхнем и нижнем слоях центрифугата занести в табл.13.

Таблица 13

№	$D_1$	$D_2$	$\Phi_y = D_1/D_2$	$\bar{\Phi}$	$\Delta\Phi_1$	$\Delta\Phi_2$	$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Phi_{ii} - \bar{\Phi})^2}{n(n-1)}}$	$t\sigma_x$	$\Phi = \bar{\Phi} \pm t\sigma_x$
1									
2									
3									
4									

### **Методика вычисления погрешности**

На практике любую физическую величину мы имеем возможность измерить ограниченное число раз, поэтому ее истинное значение остается неизменным. За наилучшее приближение к истинному значению измеряемой величины принимается среднее арифметическое из всех имеющихся чисел:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

Интервал значений физической величины, в который попадает ее истинное значение с некоторой вероятностью  $\alpha$ , называется доверительным интервалом. Вероятность  $\alpha$ , с которой истинное значение измеряемой величины попадает в доверительный интервал, называется доверительной вероятностью или надежностью.

Если  $\Delta X$  - полуширина доверительного интервала, то величина  $(\bar{X} - \Delta X)$  будет нижней границей доверительного интервала, а  $(\bar{X} + \Delta X)$  - верхней границей доверительного интервала.

Используя понятие доверительного интервала и доверительной вероятности, результат измерений некоторой физической величины можно записать в краткой символической форме следующим образом:

$$(\bar{X} \pm \Delta X) \text{ с надежностью } \alpha.$$

Как показывается в математической статистике, при малом числе измерений ( $n < 30$ ) полуширина доверительного интервала определяется по формуле:

$$\Delta X = t(\alpha, n) \cdot \sigma_{\bar{X}}$$

где  $t(\alpha, n)$  - коэффициент Стьюдента, зависящий от надежности  $\alpha$  и числа измерений  $n$ , а  $\sigma_{\bar{X}}$  - средняя квадратичная погрешность результата серии  $n$  измерений, называемая также погрешностью среднего арифметического и определяемая по выражению

$$\sigma_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$

Разности между отдельными значениями  $X_i$  и средним  $\bar{X}$

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X}$$

называются абсолютными погрешностями отдельных измерений.

Коэффициент Стьюдента определяется по специальным таблицам при заданной надежности (доверительной вероятности) и известном числе измерений. В табл. 14 приведены коэффициенты  $t$  при некоторых значениях  $n$  и  $\alpha$ . При всех измерениях в лабораторном практикуме рекомендуется задавать надежность  $\alpha = 0,95$  (95%).

Таблица 14

**Коэффициенты Стьюдента  $t$  при различном числе измерений  $n$   
в различной надежности  $\alpha$ .**

$n/\alpha$	<b>0,90</b>	<b>0,95</b>	<b>0,99</b>	<b>0,999</b>
<b>2</b>	6,3	12,7	63,7	636,6
<b>3</b>	2,9	4,3	9,9	31,6
<b>4</b>	2,4	3,2	5,8	12,9
<b>5</b>	2,1	2,8	4,6	8,6
<b>6</b>	2,0	2,6	4,0	6,9
<b>7</b>	1,9	2,4	3,7	6,0

1. Найти среднее арифметическое из полученных значений измеряемой величины:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

где  $n$  - число измерений.

2. Вычислить абсолютные погрешности отдельных измерений:

$$\Delta X_i = X_i - \bar{X}$$

3. Вычислить квадраты абсолютных погрешностей:

$$(\Delta X)^2 = (X_i - \bar{X})^2$$

4. Определить среднюю квадратичную погрешность результата измерений (погрешность среднего арифметического) по формуле:

$$\sigma_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n(n-1)}}$$

5. Задать значение надежности (доверительной вероятности)  $\alpha$ , если нет специальных рекомендаций, принять  $\alpha=0,95$ .

6. По таблице найти коэффициент Стьюдента  $t$  при заданной надежности  $\alpha=0,95$  и известном числе измерений  $n$ .

7. Вычислить полуширину доверительного интервала для случайных погрешностей:  $X_{случ} = t \cdot \sigma_{\bar{X}}$

8. Определить суммарную погрешность результата измерений как сумму случайных и систематической погрешностей:

$$\Delta X_{случ} + \Delta = t \cdot \sigma_{\bar{X}} + \Delta, \text{ где}$$

$\Delta$  - либо погрешность прибора по его паспорту (если она известна), либо половина наименьшего деления шкалы прибора -  $\delta$ . В последнем случае  $\Delta=\delta/2$ .

9. Результаты измерений записать в виде

$$X = \bar{X} \pm \Delta X_i$$

### Меры безопасности

1. Нельзя открывать крышку центрифуги до полной ее остановки.
2. При работе с органическими растворителями нужно помнить об их токсичности, приготовление смеси растворителей следует проводить под тягой.

### План отчета

1. Цель работы
2. Описание хода эксперимента
3. Расчет концентрации асфальтенов фотоколориметрическим методом
4. Расчет фактора устойчивости
5. Расчет погрешности эксперимента и заполнение таблицы 13
6. Вывод

### **Контрольные вопросы**

1. Назовите причины неустойчивости НДС.
2. Приведите примеры НДС, эволюция которых связана с агрегативной и кинетической неустойчивостью.
3. Поясните различия между истинной и кажущейся устойчивостью НДС?  
Для каких нефтепродуктов возможно определение истинной устойчивости?
4. Каким образом можно регулировать кинетическую и агрегативную устойчивость НДС?
5. Дайте определение понятию «фактор устойчивости НДС». Какое практическое значение имеет фактор устойчивости для НДС?

## Содержание

Предисловие.....	3
<b>I. Анализ углеводородов нефтей и нефтепродуктов.....</b>	<b>5</b>
Лабораторная работа №1. Определение фракционного состава нефти .....	5
Лабораторная работа №2. Определение аренов состава C <sub>8</sub> в бензиновой фракции.....	10
Лабораторная работа №3. Анализ смеси углеводородов методами ГЖХ и рефрактометрии.....	17
Лабораторная работа №4. Рефрактометрический метод определения содержания ароматических углеводородов в бензиновых фракциях.....	22
Лабораторная работа №5. Количественное определение олефинов в нефтепродукте методом йодных чисел по Маргошесу.....	25
Лабораторная работа №6. Количественное определение олефинов в нефтепродукте на основе реакции бромирования.....	30
Лабораторная работа №7. Определение группового состава бензиновой фракции.....	33
Лабораторная работа №8. Структурно-групповой анализ нефтей по данным инфракрасной спектроскопии.....	41
<b>II. Анализ гетероатомных соединений нефти.....</b>	<b>46</b>
Лабораторная работа №9. Определение содержания общей серы в нефтях и нефтепродуктах пиролитическим ламповым методом.....	46
Лабораторная работа №10. Определение кислотного числа объемно-метрическим титрованием.....	53
Лабораторная работа №11. Определение кислотного числа потенциометрическим методом на приборе «Ионометр И-135».....	56
<b>III. Каталитические превращения углеводородов.....</b>	<b>59</b>
Лабораторная работа №12. Каталитический крекинг кумола.....	59
Лабораторная работа №13. Дегидрирование циклогексана в присутствии Al-Co-Mo катализатора.....	66
Лабораторная работа №14. Дегидроциклизация <i>n</i> -гептана над оксидными катализаторами.....	69

<b>IV. Исследование нефтяных дисперсных систем.....</b>	<b>74</b>
<b>Лабораторная работа №15. Определение дисперсности НДС методом турбидиметрии.....</b>	<b>74</b>
<b>Лабораторная работа №16. Определение кинетической устойчивости асфальтеносодержащих дисперсных систем.....</b>	<b>79</b>
<b>Содержание .....</b>	<b>86</b>



**Buxoro davlat universiteti  
o'quv-metodik kengash 10-sonli  
yig'ilishining bayonnomasidan**

**K O' C H I R M A**

**27.05.2022**

**Buxoro shahri**

**K U N T A R T I B I:**

**1. Turli masalalar.**

Organik va fizkolloid kimyo kafedrası dotsenti F.M. Nuritdinovanning 5140500-Kimyo ta'lim yo'nalishi uchun "Лабораторные работы по химии нефти и газа" deb nomlangan uslubiy qo'llanma tavsiya etish.

**E S H I T I L D I:**

**M.Y. Farmanova (kengash kotibasi)** - Organik va fizkolloid kimyo kafedrası dotsenti F.M. Nuritdinovanning 5140500-Kimyo ta'lim yo'nalishi uchun "Лабораторные работы по химии нефти и газа" deb nomlangan uslubiy qo'llanmani nashrga tavsiya etishni ma'lum qildi. Uslubiy qo'llanmaga: Termiz davlat universiteti professori Sh.A. Qasimov va Organik va fizkolloid kimyo professori, k.f.f.d. (PhD) M.A. Tursunovlar tomonidan ijobiy taqriz berilgani ta'kidlandi. Uslubiy qo'llanma muhokamasi haqidagi Tabiiy fanlar fakulteti (2022-yil 30-aprel) va Organik va fizkolloid kimyo kafedrası (2022-yil 23-aprel) yig'ilish qarori bilan tanishtirdi.

Yuqoridagilarni inobatga olib o'quv-metodik kengash

**Q A R O R Q I L A D I:**

**1.** Organik va fizkolloid kimyo kafedrası dotsenti F.M. Nuritdinovanning 5140500-Kimyo ta'lim yo'nalishi uchun "Лабораторные работы по химии нефти и газа" deb nomlangan uslubiy qo'llanma tavsiya etilsin.

**O'quv-metodik kengash raisi**

**O'quv-metodik kengash kotibasi**

**R.G'. Jumayev**

**M.Y. Farmanova**



