

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ**

«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»

для студентов направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
направленность (профиль) «Технология переработки нефти»

Ставрополь, 2026

Содержание

Введение	3
Лабораторная работа. Определение плотности нефти ареометром.	4
Лабораторная работа. Определение плотности нефтепродуктов цифровым плотномером.	10
Лабораторная работа. Определение кинематической вязкости нефтепродуктов.	14
Лабораторная работа. Определение содержания воды в нефти методом Дина и Старка.	19
Лабораторная работа. Определение давления насыщенных паров бензина методом бомбы Рейда.	24
Лабораторная работа. Определение давления насыщенных паров нефти методом бомбы Рейда.	28
Лабораторная работа. Определение давления насыщенных паров бензина автоматическим методом.	32
Лабораторная работа. Определение температуры вспышки дизельного топлива.	36
Лабораторная работа. Определение температуры помутнения дизельного топлива.	44
Лабораторная работа. Определение температуры застывания дизельного топлива.	50
Лабораторная работа. Определение температуры предельной фильтруемости дизельного топлива.	56
Лабораторная работа. Определение фракционного состава дизельного топлива.	62
Лабораторная работа. Определение фракционного состава газового конденсата.	72
Лабораторная работа. Определение фракционного состава нефти.	82
Лабораторная работа. Определение группового углеводородного состава бензиновой фракции методом флуоресцентной индикаторной адсорбции.	92
Лабораторная работа. Хроматографическое определение состава бензиновой фракции.	100
Лабораторная работа. Хроматографическое определение состава керосиновой фракции.	111
Лабораторная работа. Хроматографическое определение состава дизельной фракции.	122
Список рекомендуемой литературы	133

Введение

Целью изучения дисциплины «Современные методы исследования состава углеводородного сырья» является формирование набора профессиональных компетенций ПК-2, ПК-5, ПК-6 выпускника магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология направленность (профиль) «Технология переработки нефти».

Основные задачи изучения дисциплины:

- развитие знаний о составе и свойствах нефти, газа и получаемых из них продуктов;
- ознакомление с современными аналитическими приборами и методами определения физико-химических характеристик углеводородного сырья.

Лабораторная работа. Определение плотности нефти ареометром

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению плотности нефти ареометром.

Теоретическая часть

Плотностью вещества (ρ) называется масса вещества, содержащаяся в единице объема: $\rho = m/V$. В системе СИ плотность выражается в кг/м^3 . За единицу плотности принимается масса 1 м^3 дистиллированной воды при температуре 4°C .

В практической работе часто пользуются относительной плотностью вещества – отношением плотности нефти или нефтепродукта при заданной температуре (t) к плотности дистиллированной воды при 4°C – ρ_4^t . Относительная плотность – величина безразмерная. Поскольку плотность зависит от температуры, а нефтепродукты и вода имеют разные коэффициенты расширения, необходимо при определении плотности указывать температуры воды и нефтепродукта, при которых проводилось определение. В РФ относительную плотность нефти и нефтепродуктов определяют при температуре 20°C и относят к плотности воды при 4°C ; эту величину принято обозначать ρ_4^{20} .

Зависимость плотности нефти от температуры выражается формулой Д.И. Менделеева:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \alpha \cdot (t - 20)$$

где ρ_4^t – относительная плотность при температуре испытания;

ρ_4^{20} – относительная плотность при температуре 20°C ;

α – средняя температурная поправка плотности на 1°C (см. таблицу 1);

t – температура, при которой проводится определение, $^\circ\text{C}$.

Формула показывает, что плотность нефти и нефтепродуктов уменьшается с повышением температуры и увеличивается с ее понижением. Результат пересчета плотности по формуле получается точным только в интервале температур от 0°C до 50°C .

Чтобы получить значение абсолютной плотности в кг/м^3 , надо численное значение относительной плотности умножить на 1000. Плотность большинства исследованных нефтей при 20°C находится в пределах $830\text{--}960 \text{ кг/м}^3$. Чем меньше плотность нефти, тем меньше в ней содержится смолисто-асфальтеновых веществ и больше алифатических соединений. Плотность нефтей используют для их классификации; при этом выделяют нефти легкие, средней плотности, тяжелые и битуминозные.

Плотность является важным химмотологическим нормируемым показателем, определяющим эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Для примера, плотность при 20°C : мазут $920\text{--}990 \text{ кг/м}^3$, моторное масло $880\text{--}940 \text{ кг/м}^3$, дизельное топливо $830\text{--}930 \text{ кг/м}^3$, автомобильный бензин $710\text{--}760 \text{ кг/м}^3$, авиационный бензин $730\text{--}750 \text{ кг/м}^3$.

Для определения плотности существует несколько стандартных методов (ГОСТ 3900-85):

1. ареометрический;
2. пикнометрический;
3. гидростатический;
4. взвешенных капель;
5. взвешивание на весах Вестфаля-Мора.

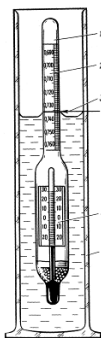


Рисунок 1. Ареометр (нефтеденсиметр) с постоянным весом:

1 – ареометр, 2 – шкала для определения плотности, 3 – верхний край мениска жидкости, 4 – шкала для определения температуры, 5 – стеклянный цилиндр

Ареометрический метод определения наиболее быстрый и менее трудоемкий; для определения плотности в этом случае используют ареометры – нефтеденсиметры, которые по своему устройству могут быть двух видов: с постоянным весом и с постоянным объемом. Ареометр с постоянным весом (рисунок 1) представляет собой цилиндрический сосуд, внизу которого помещен балласт - дробь.

Применение ареометров (нефтеденсиметров) основано на законе Архимеда, согласно которому на тело, погруженное в жидкость, действует выталкивающая сила, направленная вертикально вверх и равная весу вытесненной жидкости в объеме погруженной части тела. Иногда в среднюю часть нефтеденсиметра (поплавок) впаивают термометр, ртутный шарик которого одновременно является частично и грузом. За счет груза и симметричной формы нефтеденсиметр всегда находится в жидкости в вертикальном положении.

Нефтеденсиметры выпускаются с ценой деления шкалы от 0,0005 до 0,006, с термометрами и без них. Вес нефтеденсиметров подбирается таким образом, чтобы при погружении в испытуемые жидкости они не тонули и не всплывали бы выше той части, где нанесена градуировочная шкала плотности.

Перед лабораторным анализом нефтепродукт выдерживают при заданной температуре не менее 15-20 минут. Ареометр осторожно опускают в стеклянный цилиндр с залитым в него нефтепродуктом, держа его за верхний конец. После того, как прекратятся колебания ареометра, проводят отсчет значения плотности по верхнему краю мениска (см. рисунок 1).

Таблица 1. Средняя температурная поправка (α) к формуле Д.И. Менделеева для подсчета плотности жидких нефтепродуктов

ρ_4^{20}	α	ρ_4^{20}	α
0,7000-0,7099	0,000897	0,8500-0,8599	0,000699
0,7100-0,7199	0,000884	0,8600-0,8699	0,000686
0,7200-0,7299	0,000870	0,8700-0,8799	0,000673
0,7300-0,7399	0,000857	0,8800-0,8899	0,000660
0,7400-0,7499	0,000844	0,8900-0,8999	0,000647
0,7500-0,7599	0,000831	0,9000-0,9099	0,000633
0,7600-0,7699	0,000818	0,9100-0,9199	0,000620
0,7700-0,7799	0,000805	0,9200-0,9299	0,000607
0,7800-0,7899	0,000792	0,9300-0,9399	0,000594
0,7900-0,7999	0,000778	0,9400-0,9499	0,000581
0,8000-0,8099	0,000765	0,9500-0,9599	0,000567
0,8100-0,8199	0,000752	0,9600-0,9699	0,000554
0,8200-0,8299	0,000738	0,9700-0,9799	0,000541
0,8300-0,8399	0,000725	0,9800-0,9899	0,000522
0,8400-0,8499	0,000712	0,9900-1,0000	0,000515

Оборудование и материалы

- термостатируемая установка для определения плотности (рисунок 2);
- термостат (рисунок 3);
- набор ареометров (нефтеденсиметров);
- цилиндры для нефтепродуктов;
- штатив.



Рисунок 2. Термостатируемая установка для определения плотности Techno-glas



Рисунок 3. Термостат ECO RE 415G Lauda

Методика испытания

В зависимости от свойств испытуемого продукта пробу доводят до температуры испытания, указанной в таблице.2.

Таблица 2. Температуры определения плотности нефтепродуктов

Вид испытуемого продукта	Характеристика продукта	Температура испытания
Легколетучий	Давление насыщенных паров ниже 180 кПа	Охлаждают в закрытом сосуде до 2°C и ниже
Средней летучести	Температура начала кипения не выше 120°C	Охлаждают в закрытом сосуде до 20°C и ниже
Средней летучести и вязкий	Температура начала кипения не выше 120°C, очень вязкий при 20°C	Нагревают до минимальной температуры для приобретения достаточной текучести
Нелетучий	Температура начала кипения выше 120°C	Испытывают при любой температуре не выше 90°C

В случаях, не предусмотренных в таблице.2, пробу испытуемого продукта выдерживают при температуре окружающей среды до достижения этой температуры.

Для измерения количества нефти или нефтепродукта по объему (или обратного пересчета) плотность определяют при температуре, при которой известен объем.

Техника безопасности:

1. Лабораторную работу студенты проводят в присутствии преподавателя или лаборанта небольшими группами по 2-4 человека на постоянном рабочем месте (часть химического стола).

2. Студентам при выполнении работы рекомендуется быть в рабочих халатах. Во время проведения работы на рабочем месте необходимо соблюдать чистоту и порядок. Беспорядок и небрежность часто мешают качественному выполнению работы и могут привести к несчастным случаям.

3. При работе следует бережно и аккуратно обращаться со стеклянной посудой, приборами и оборудованием. По окончании опытов рабочее место необходимо привести в порядок.

4. К лабораторной работе студент допускается, предварительно ознакомившись с ее содержанием и законспектировав ее ход в рабочую тетрадь.

5. Каждый опыт проводят не торопясь, следуя конспекту рабочей тетради, обратив особое внимание на последовательность работы. Если есть неясность в проведении опыта, обязательно перед началом работы выяснить все вопросы с преподавателем или лаборантом.

6. При проведении опытов с легковоспламеняющимися жидкостями ЛВЖ (этиловый спирт, ацетон, эфир, бензол, бензин и др.) необходимо использовать небольшие количества вещества. При попадании на кожу промыть водой.

Проведение испытания

1. Цилиндр для ареометров устанавливают на штатив. Пробу испытуемого продукта наливают в цилиндр, избегая образования пузырьков и потерь от испарения. Пузырьки воздуха, которые образуются на поверхности, снимают фильтровальной бумагой.

2. Пробу доводят до нужной температуры термостатом. Температуру испытуемой пробы измеряют до и после измерения плотности по термометру ареометра (при испытании темных нефтепродуктов термометр ареометра приподнимают над уровнем жидкости настолько, чтобы был виден верхний конец столбика термометрической жидкости и можно было отсчитать температуру) или дополнительным термометром. Температуру поддерживают постоянной с погрешностью не более 0,2 °С.

3. Чистый и сухой ареометр медленно и осторожно опускают в цилиндр с испытуемым продуктом, поддерживая ареометр за верхний конец, не допуская смачивания части стержня, расположенной выше уровня погружения ареометра.

4. Когда ареометр установится и прекратятся его колебания, отсчитывают показания по верхнему краю мениска, при этом глаз находится на уровне мениска (Рисунок 4). Отсчет по шкале ареометра соответствует плотности нефтепродукта при температуре испытания ρ (масса продукта, содержащейся в единице его объема, г/см³).

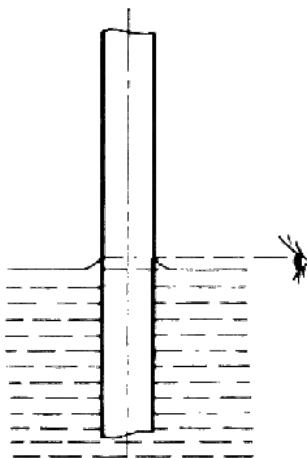


Рисунок 4.

При использовании ареометров, градуированных по нижнему мениску, показания отсчитывают в соответствии с рисунком 5 и вносят поправку на мениск в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3. Значения поправки на мениск

Наименование показателя	Диапазон измеряемой плотности	Цена деления ареометра	Допускаемая погрешность измерения	Поправка на мениск
Плотность при 20 °С, ρ , г/см ³	От 0,60 до 1,00 " 0,60 " 1,10	0,0005 0,001	$\pm 0,0003 \pm 0,0006$	$+0,0007 + 0,0014$

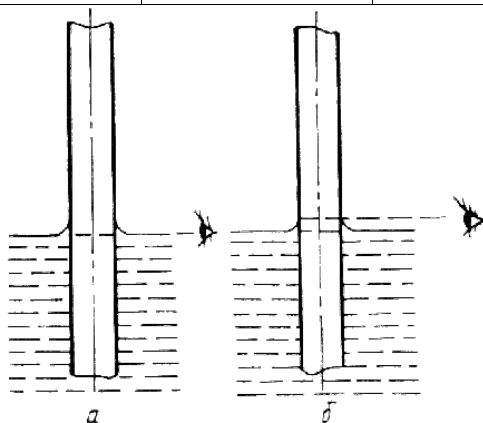


Рисунок 5.

Обработка результатов

Измеренную температуру испытания округляют до ближайшего значения температуры, указанной в таблице приложения 1 ГОСТ 3900-85. По округленному значению температуры и плотности ρ , определенной по шкале ареометра, находят плотность испытуемого продукта при 20°С по таблице ГОСТ 3900-85 приложения 1.

Пример пересчета плотности, измеренной при температуре испытания, на плотность при температуре 20°С, дан в ГОСТ 3900-85 приложении 1. За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений.

Пересчитать значение относительной плотности ρ_{15}^{15} по формуле:

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 5 \cdot \alpha,$$

Пересчитать ρ_{15}^{15} в градусы API по формуле:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}} - 131,5$$

Для нефти и нефтепродуктов, предназначенных на экспорт, допускается пересчитывать измеренную плотность на плотность при 15°С по таблицам МС ИСО 91/1-82, при пересчете массы нефти и нефтепродуктов в массовых единицах (тонны) на объемные (баррели) вносят поправку в соответствии с обязательным приложением 2 ГОСТ 3900-85.

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает 0,0005 г/см³ для прозрачных продуктов; 0,0006 г/см³ - для темных и непрозрачных продуктов.

Результаты занести в таблицу 4.

Таблица 4. Результаты измерения плотности ареометром

Нефтепродукт	Температура при определении плотности	ρ_4^{20}	Средняя температурная поправка α	ρ_{15}^{15}	$^{\circ}API$

Контрольные вопросы

1. Что называется плотностью нефтепродукта, для чего используется этот параметр?
2. Плотность нефти и ее фракций, методы ее определения.
3. Единицы измерения плотности.
4. Классификация нефтей по плотности.
5. Зависимость плотности нефти и нефтепродуктов от температуры.
6. Зависимость плотности нефтепродуктов от углеводородного и фракционного составов.
7. Способы косвенного определения и расчета плотности.
8. Плотность индивидуальных фракций нефти.

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа

Определение плотности нефтепродуктов цифровым плотномером

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению плотности нефтепродуктов автоматическим плотномером.

Теоретическая часть

Плотностью вещества (ρ) называется масса вещества, содержащаяся в единице объема: $\rho = m/V$. В системе СИ плотность выражается в кг/м^3 . За единицу плотности принимается масса 1 м^3 дистиллированной воды при температуре 4°C.

В практической работе часто пользуются относительной плотностью вещества – отношением плотности нефти или нефтепродукта при заданной температуре (t) к плотности дистиллированной воды при 4°C – ρ_4^t . Относительная плотность – величина безразмерная. Поскольку плотность зависит от температуры, а нефтепродукты и вода имеют разные коэффициенты расширения, необходимо при определении плотности указывать температуры воды и нефтепродукта, при которых проводилось определение. В РФ относительную плотность нефти и нефтепродуктов определяют при температуре 20°C и относят к плотности воды при 4°C; эту величину принято обозначать ρ_4^{20} .

Зависимость плотности нефти от температуры выражается формулой Д.И. Менделеева:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \alpha \cdot (t - 20)$$

где ρ_4^t – относительная плотность при температуре испытания;

ρ_4^{20} – относительная плотность при температуре 20°C;

α – средняя температурная поправка плотности на 1°C (см. таблицу 1);

t – температура, при которой проводится определение, °C.

Формула показывает, что плотность нефти и нефтепродуктов уменьшается с повышением температуры и увеличивается с ее понижением. Результат пересчета плотности по формуле получается точным только в интервале температур от 0°C до 50°C.

Чтобы получить значение абсолютной плотности в кг/м^3 , надо численное значение относительной плотности умножить на 1000. Плотность большинства исследованных нефтей при 20°C находится в пределах 830-960 кг/м^3 . Чем меньше плотность нефти, тем меньше в ней содержится смолисто-асфальтеновых веществ и больше алифатических соединений. Плотность нефтей используют для их классификации; при этом выделяют нефти легкие, средней плотности, тяжелые и битуминозные.

Плотность является важным химмотологическим нормируемым показателем, определяющим эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Для примера, плотность при 20°C: мазут 920-990 кг/м^3 , моторное масло 880-940 кг/м^3 , дизельное топливо 830-930 кг/м^3 , автомобильный бензин 710-760 кг/м^3 , авиационный бензин 730-750 кг/м^3 .

Для определения плотности существует несколько стандартных методов (ГОСТ 3900-85):

1. ареометрический;
2. пикнометрический;
3. гидростатический;
4. взвешенных капель;
5. взвешивание на весах Вестфалья-Мора.

Ареометрический метод определения наиболее быстрый и менее трудоемкий; для определения плотности в этом случае используют ареометры – нефтенсиметры, которые по своему устройству могут быть двух видов: с постоянным весом и с постоянным объемом. Ареометр с постоянным весом (рисунок 1) представляет собой цилиндрический сосуд, внизу которого помещен балласт - дробь.

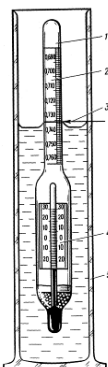


Рисунок 1. Ареометр (нефтеденсиметр) с постоянным весом:

1 – ареометр, 2 – шкала для определения плотности, 3 – верхний край мениска жидкости, 4 – шкала для определения температуры, 5 – стеклянный цилиндр

Применение ареометров (нефтеденсиметров) основано на законе Архимеда, согласно которому на тело, погруженное в жидкость, действует выталкивающая сила, направленная вертикально вверх и равная весу вытесненной жидкости в объеме погруженной части тела. Иногда в среднюю часть нефтеденсиметра (поплавок) впаивают термометр, ртутный шарик которого одновременно является частично и грузом. За счет груза и симметричной формы нефтеденсиметр всегда находится в жидкости в вертикальном положении.

Нефтеденсиметры выпускаются с ценой деления шкалы от 0,0005 до 0,006, с термометрами и без них. Вес нефтеденсиметров подбирается таким образом, чтобы при погружении в испытуемые жидкости они не тонули и не всплывали бы выше той части, где нанесена градуировочная шкала плотности.

В настоящее время широко распространение получили автоматические цифровые плотномеры, предназначенные для определения плотности и относительной плотности сырой нефти при помощи цифрового анализатора плотности согласно ASTM D 5002, нефтепродуктов согласно ASTM D4052.



Рисунок 2. Цифровой плотномер для определения плотности и относительной плотности сырой нефти и нефтепродуктов DE45 DR

Оборудование и материалы

- цифровой плотномер для определения плотности и относительной плотности сырой нефти, нефтепродуктов DE45 DR (Mettler Toledo);
- шприц-дозатор;
- термометр, калиброванный и градуированный с точностью до 0,1°C.

Методика испытания

Цифровой плотномер – цифровой анализатор плотности состоит из U-образной осциллирующей трубки с образцом и системы для электронного возбуждения, подсчета осцилляций и дисплея. Анализатор приспособлен для точных измерений и регулирования температуры в течение эксперимента.

В зависимости от свойств испытуемого продукта пробу доводят до температуры испытания, указанной в таблице 1.

Таблица 1. Температуры определения плотности нефтепродуктов

Вид испытуемого продукта	Характеристика продукта	Температура испытания
Легколетучий	Давление насыщенных паров ниже 180 кПа	Охлаждают в закрытом сосуде до 2°C и ниже
Средней летучести	Температура начала кипения не выше 120°C	Охлаждают в закрытом сосуде до 20°C и ниже
Средней летучести и вязкий	Температура начала кипения не выше 120°C, очень вязкий при 20°C	Нагревают до минимальной температуры для приобретения достаточной текучести
Нелетучий	Температура начала кипения выше 120°C	Испытывают при любой температуре не выше 90°C

Проведение испытания

Включите анализатор плотности и установите температуру бани. Подстройте регулирование температуры бани или внутренней температуры прибора таким образом, чтобы прибор вышел на заданную температуру испытаний и поддерживал ее в измерительной ячейке анализатора.

Отберите при помощи шприца пробу для испытаний из правильно перемешанного лабораторного образца. Введите около 0,7 мл нефти или нефтепродукта в чистую, сухую, измерительную трубку прибора, используя шприц. Оставьте шприц на месте и закройте выходной штуцер.

Включите освещение и проверьте внимательно состояние измерительной трубки. Убедитесь, что в ней нет видимых пузырьков, которые могли остаться в трубке и что трубка заполнена продуктом полностью. Образец должен выглядеть однородным. Выключите освещение после проверки трубки, так как тепло, излучаемое осветителем, может влиять на температуру измерений. Оставьте образец в трубке для установления температурного равновесия перед тем, как перейти к проверке измеряемого образца на присутствие невидимых пузырьков воздуха или газа. Для темноокрашенных образцов нефти наблюдение за пузырьками воздуха или газа затруднено. Присутствие пузырьков может часто быть зафиксировано путем наблюдения за флуктуациями показаний цифрового дисплея, отображающего значение температуры или значение плотности. Пузырьки воздуха или газа являются причиной больших случайных отклонений в третьей и четвертой значащих цифрах для плотности и пятой или шестой значащих цифрах для значений температуры. В том случае, если пузырьки отсутствуют, и образец находится в равновесии с температурой измерений, отображаемые значения на дисплее являются стабильными, дрейфа не происходит, и наблюдаются только небольшие отклонения порядка $\pm 1-2$ единицы в последней значащей цифре. Если стабильные значения не наблюдаются после нескольких минут, следует заново ввести новый образец в измерительную трубку.

После того, как на дисплее отображаются постоянные значения четырех значащих цифр для плотности и пяти – для значений температуры, это указывает на то, что температурное равновесие достигнуто. Запишите значение температуры

Используемый анализатор плотности имеет возможность расчета плотности – записанное значение является окончательным результатом, выраженным либо как плотность в г/мл, кг/м³, или как относительная плотность.

При записи значения плотности в отчет следует указывать температуру измерения и единицы (например, плотность при 20 °C = 0.8765 г/мл или 876.5 кг/м³).

Техника безопасности:

1. Лабораторную работу студенты проводят в присутствии преподавателя или лаборанта небольшими группами по 2-4 человека на постоянном рабочем месте (часть химического стола).

2. Студентам при выполнении работы рекомендуется быть в рабочих халатах. Во время проведения работы на рабочем месте необходимо соблюдать чистоту и порядок. Беспорядок и небрежность часто мешают качественному выполнению работы и могут привести к несчастным случаям.

3. При работе следует бережно и аккуратно обращаться со стеклянной посудой, приборами и оборудованием. По окончании опытов рабочее место необходимо привести в порядок.

4. К лабораторной работе студент допускается, предварительно ознакомившись с ее содержанием и законспектировав ее ход в рабочую тетрадь.

5. Каждый опыт проводят не торопясь, следуя конспекту рабочей тетради, обратив особое внимание на последовательность работы. Если есть неясность в проведении опыта, обязательно перед началом работы выяснить все вопросы с преподавателем или лаборантом.

6. При проведении опытов с легковоспламеняющимися жидкостями ЛВЖ (этиловый спирт, ацетон, эфир, бензол, бензин и др.) необходимо использовать небольшие количества вещества. При попадании на кожу промыть водой.

Обработка результатов

Результаты занести в таблицу 2.

Таблица 2. Результаты измерения плотности ареометром

Нефтепродукт	Температура при определении плотности	ρ_4^{20}	Средняя температурная поправка α	ρ_{15}^{15}	$^{\circ}API$

Контрольные вопросы

1. Что называется плотностью нефтепродукта, для чего используется этот параметр?
2. Плотность нефти и ее фракций, методы ее определения.
3. Единицы измерения плотности.
4. Классификация нефтей по плотности.
5. Зависимость плотности нефти и нефтепродуктов от температуры.
6. Зависимость плотности нефтепродуктов от углеводородного и фракционного составов.
7. Способы косвенного определения и расчета плотности.
8. Плотность индивидуальных фракций нефти.

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение кинематической вязкости нефтепродуктов

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению кинематической вязкости жидких нефтепродуктов.

Теоретическая часть

Вязкость является важнейшей физической константой, характеризующей эксплуатационные свойства нефтяных масел, котельных и дизельных топлив и ряда других нефтепродуктов, определяет их смазывающую способность, затраты энергии на перекачку и др. Для углеводородов вязкость существенно зависит от их химической структуры: она повышается с увеличением молекулярной массы и температуры кипения. Наличие боковых разветвлений в молекулах алканов и нафтенов и увеличение числа циклов в молекулах также повышает вязкость. Для различных групп углеводородов вязкость растет в ряду алканы-арены-цикланы.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава.

Важным эксплуатационным показателем топлив и масел является прокачиваемость, которая существенно зависит от их вязкости. Например, количество бензина вязкостью 0,65, поступающего в двигатель за одну минуту, составляет 100 г, а бензина вязкостью 1,0 – 95 г. В технических требованиях на товарные топлива и смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения значения вязкости. Так, топлива для быстроходных дизелей должны иметь кинематическую вязкость при 200°C в пределах 1,5–6,0.

С понижением температуры высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефтепродукты (мазут, гудрон) могут проявлять аномалию вязкости, так называемую структурную вязкость. При этом их течение перестает быть пропорциональным приложенному напряжению, т.е. они становятся неньютоновскими жидкостями. Причиной структурной вязкости является содержание в нефти и нефтепродукте смолисто-асфальтеновых веществ и парафинов.

Для оценки вязкостно-температурных свойств масел имеются соответствующие зависимости для расчета температурного коэффициента вязкости (ТКВ) и индекса вязкости (ИВ).

Различают кинематическую и динамическую вязкости жидкостей. Кинематическая вязкость – это мера внутреннего сопротивления при движении жидкости в поле сил тяжести. Динамическая вязкость характеризует меру сопротивления движению жидкости в поле внешних сил. Внутреннее трение или вязкость характеризуются величиной, называемой динамической вязкостью, которая определяется из уравнения Пуазейля и обозначается как η .

$$\eta = \frac{\pi P r^4}{8LV} \cdot t.$$

где P – давление, при котором происходит истечение жидкости из капилляра, мм рт. ст.;

r – радиус капилляра, мм;

L – длина капилляра, мм;

V – объем жидкости, протекающий через капилляр, см³;

t – время истечения жидкости объемом V , с.

За единицу динамической вязкости h принимают сопротивление, которое оказывает жидкость при относительном перемещении двух её слоев площадью 1 см², отстоящих друг от друга на 1 см, под влиянием внешней силы в 1 дину при скорости перемещения в 1 см/с.

Единица динамической вязкости, выраженная в единицах измерения называется Пуазом (1 Пуаз = $\frac{\text{Г} \cdot \text{См}}{\text{с}}$).

Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью. Жидкость течет через капилляр под действием собственного веса. Это давление (Р) равно:

$$P = g \cdot h \cdot \rho$$

где h – высота капилляра, мм;

ρ – плотность, г/см³;

g – ускорение силы тяжести, м²/с.

Подстановка Р в формулу Пуазейля дает:

$$\eta = \frac{\pi r^4 g h \rho \tau}{8 L V}$$

Если обе части уравнения разделить на г, получим:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi r^4 g h}{8 L V} \cdot \tau$$

где ν – кинематическая вязкость, т.е. отношение абсолютной динамической вязкости жидкости к её плотности при той же температуре.

Единица кинематической вязкости называется Стоксом (Ст). Кинематическую вязкость нефтепродуктов часто выражают в сантистоксах (сСт).

Технически определить кинематическую вязкость проще, поэтому при лабораторных измерениях оценивают именно этот показатель, а динамическую вязкость пересчитывают, исходя из кинематической вязкости и плотности.

Приборы для определения кинематической вязкости называются вискозиметрами. Чаще всего для определения кинематической вязкости используют стеклянные вискозиметры, в которых испытуемая жидкость протекает через капиллярные трубки определенного диаметра. Отмечая время протекания жидкости через капилляр, можно вычислить ее вязкость. Величина С называется постоянной вискозиметра. Она не зависит от температуры, а зависит только от геометрических размеров вискозиметра. Каждый вискозиметр снабжается паспортом, в котором указана его постоянная С.

Метод измерения кинематической вязкости основан на измерении времени истечения определенного объема испытуемого нефтепродукта через калиброванную трубку малого диаметра под действием собственной силы тяжести при постоянной температуре. Кинематическая вязкость является произведением измеренного времени истечения на постоянную вискозиметра.

Оборудование и материалы

- вода деионизированная и дистиллированная;
- бумага фильтровальная лабораторная;
- осушитель;
- вискозиметр (рис. 2) ;
- держатель, обеспечивающий строго вертикальное крепление вискозиметра;
- термостат для определения вязкости Viscocool 6 S (рис 1) ;
- жидкостные стеклянные термометры;
- устройство для измерения времени.



Рисунок 1. Термостат для определения вязкости Viscocool 6 S.

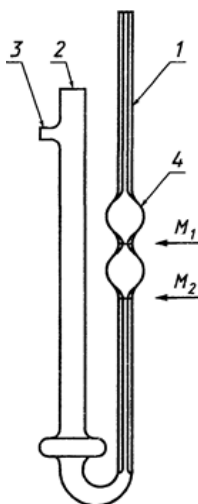


Рисунок 2. Вискозиметр типа Пинкевича (ВПЖТ-4, ВПЖ-4)

Техника безопасности

1. Все измерения и опыты проводить только после консультации с преподавателем кафедры или инженером лаборатории.
2. Соблюдать правила предосторожности при работе со стеклянными приборами.
3. Соблюдать правила предосторожности при работе с горючими жидкостями.
4. Выполнять общие требования техники безопасности в учебной лаборатории и в учебном заведении.

Методика испытания

Определение кинематической вязкости прозрачных жидкостей

Пробу отбирают по ГОСТ 2517.

На отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтепродуктом и засасывают его (с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом) до метки, следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха. В момент, когда уровень жидкости достигает метки, вискозиметр вынимают из сосуда и быстро переворачивают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток жидкости и надевают на него резиновую трубку.

Примечание: Если в образце содержатся твердые частицы, то при загрузке его фильтруют через сито с размером отверстий 75 мкм, стеклянный или бумажный фильтр. При наличии в нефтепродукте воды его сушат безводным сульфатом натрия или прокаленной крупнокристаллической поваренной солью, или прокаленным хлористым кальцием и фильтруют через бумажный фильтр. Вязкие продукты допускается перед фильтрованием подогревать от 50 до 100°C.

Температуру термостата регулируют таким образом, чтобы (для каждой серии определений времени истечения) в интервале от 15 до 100°C температура в термостате не менялась более чем на $\pm 0,02^\circ\text{C}$ по всей высоте вискозиметров или в пространстве между вискозиметрами и местом расположения термометра. Для температур, находящихся вне указанного интервала, изменения температуры не должны превышать $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Вискозиметр устанавливают в термостат так, чтобы расширение 4 было ниже уровня жидкости.

Примечание: Для продуктов, поведение которых аналогично гелю, измерения должны проводиться при достаточно высоких температурах для обеспечения свободного истечения и получения идентичных результатов при использовании вискозиметров с различным диаметром капилляров.

Наполненный вискозиметр выдерживают в бане до тех пор, пока он не прогреется до температуры испытания.

Примечание: Если одна баня используется для нескольких вискозиметров, нельзя погружать или вынимать вискозиметры из бани, пока хотя бы один вискозиметр находится в рабочем состоянии. Так как время нахождения в бане будет меняться в зависимости от оборудования, температуры и кинематических вязкостей, время температурного равновесия достигается экспериментально. Обычно достаточно 30 мин, кроме определений очень высоких значений кинематических вязкостей.

После выдержки в термостате засасывают жидкость в колено 1 примерно до 1/3 высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время перемещения мениска жидкости от метки M_1 до M_2 .

При свободном истечении образца определяют с точностью до 0,1 с время, необходимое для перемещения мениска от первой до второй метки. Если время истечения меньше установленного минимального, подбирают вискозиметр с меньшим диаметром капилляра и повторяют определение.

Повторяют испытание, для получения второго значения и записывают результат. Если два измерения имеют незначительные разницы в значениях, то рассчитывают среднее арифметическое значение двух измерений времени истечения. Если же два измерения не согласуются, следует повторить определение после тщательной очистки и сушки вискозиметра и фильтрации образца.

Обработка результатов

Кинематическую вязкость ν , мм²/с, рассчитывают по формуле

$$\nu = Ct,$$

где C - калибровочная постоянная вискозиметра, мм²/с.;

t - среднее арифметическое значение времени истечения, с.

Динамическую вязкость η , МПа·с, рассчитывают на основании кинематической вязкости по формуле

$$\eta = \nu \times \rho,$$

где ρ - плотность при той же температуре, при которой определялась кинематическая вязкость;

ν - кинематическая вязкость.

Записывают результаты испытания кинематической и/или динамической вязкости до четырех значащих цифр и температуру испытания. Результаты определения кинематической и динамической вязкости округляют до 0,01 % измеренной или расчетной величины соответственно.

Таблица результатов измерений:

№ Опыта	Время истечения, с	Среднее время истечения из двух определений, с	Вязкость кинематическая,	Вязкость динамическая, МПа * с
1 опыт				
2 опыт				

Контрольные вопросы

1. Что такое вязкость? Какие виды вязкости различают?
2. Что такое динамическая (абсолютная) вязкость? Единица измерения.
3. Что такое кинематическая вязкость? Единица измерения.
4. Что представляет собой вискозиметр ВПЖ-2?
5. Каким образом определяют вязкость вещества с помощью вискозиметра?
6. Формула для определения кинематической вязкости.
7. Как влияет вязкость на свойства нефтепродуктов?
8. Уравнение Пуазейля для определения динамической вязкости.
9. На чем основан метод измерения кинематической вязкости вискозиметром?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение содержания воды в нефти методом Дина и Старка

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению содержания воды в нефти методом Дина и Старка.

Теоретическая часть

Вода является обычным спутником сырой нефти, которую добывают из недр. В нефти она может находиться в трёх формах: свободная, диспергированная и растворенная. Свободные нефтяные воды – это воды нефтяных месторождений, они сопровождают нефть в геологических слоях.

При движении нефти и воды в ходе её добычи по стволу скважины, нефтесборным и нефтенапорным трубопроводам до объектов подготовки нефти происходит взаимное перемешивание (диспергирование) нефти и воды с образованием водонефтяных эмульсий. Под эмульсией понимают смесь двух взаимно нерастворимых (или очень мало растворимых) жидкостей, одна из которых диспергированная в другой в виде мелких капелек (глобул). Диспергированную жидкость называют внутренней, или дисперсной фазой, а жидкость, в которой она находится, – дисперсионной, или внешней средой. По характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды различают эмульсии двух типов: гидрофильные и гидрофобные.

На рисунках представлены фотографии водонефтяных эмульсий с фокусным увеличением микроскопа в 100 раз. Размеры капель эмульсий колеблются от 1 до 300 мкм. Эмульсии прямого типа нефть в воде (первого рода или гидрофильные) возникают в том случае, когда нефть (неполярная жидкость) диспергирована в воде (полярной жидкости). Это эмульсии, в которых дисперсной средой служит вода, а дисперсной фазой является нефть. Эмульсии обратного типа (второго рода или гидрофобные) возникают, когда вода (полярная жидкость) диспергированная в нефти (неполярной жидкости). Это эмульсии, в которых дисперсной средой является нефть, а дисперсной фазой является вода.

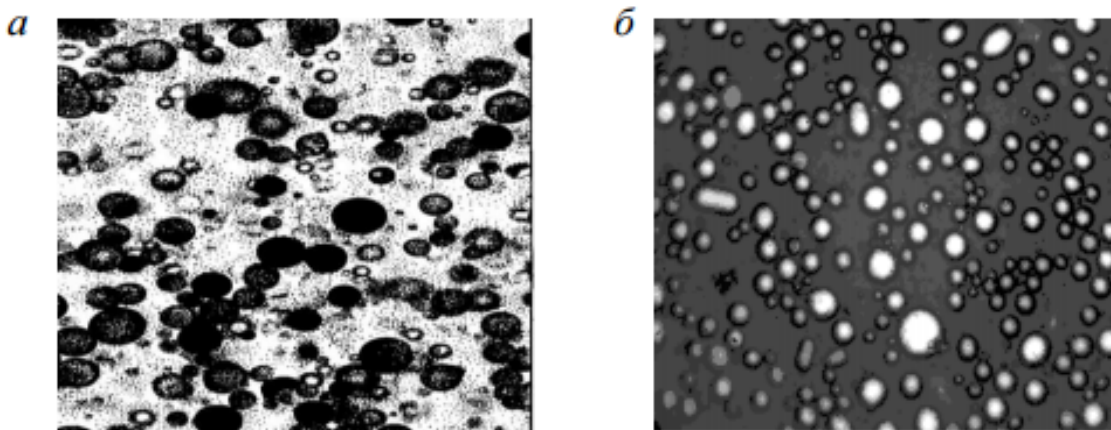


Рис. 1. Эмульсии: *а* – прямого типа; *б* – обратного типа

По содержанию дисперсной фазы прямые и обратные нефтяные эмульсии подразделяют на разбавленные (до 0,2 %), концентрированные (до 74 %) и высококонцентрированные (свыше 74 %). По цвету эмульсий судят о количестве воды содержащейся в нефти: эмульсии, содержащие до 10 % воды по цвету не отличаются от безводной нефти, эмульсии, содержащие 15–20 % воды имеют цвет от коричневого до желтого, эмульсии, содержащие более 25 % воды жёлтого цвета. Важным показателем эмульсий является их агрегатная устойчивость, которая характеризуется способностью эмульсий существовать в течение длительного времени. В процессе деэмульгации (разрушения эмульсий) нефти, на границе раздела фаз нефть-вода образуется множественная эмульсия – это система, когда в крупных каплях воды могут находиться мелкие глобулы нефти, или в крупных каплях нефти находятся мелкие глобулы воды.

Изучение нефтяных вод имеет важное практическое значение, так как они содержат в больших количествах минеральные соли (хлориды, сульфаты, карбонаты и т.д.), а так же ценные химические элементы (йод, бром, радий, стронций) и служат источником для их извлечения.

Повышение концентрации солей в пластовой воде, образующей с нефтью водонефтяную эмульсию, приводит к уменьшению стойкости эмульсии, так как увеличивается разность плотности воды и нефти. Содержание растворенной воды в нефти зависит от температуры и химического состава нефти. С повышением температуры растворимость воды в нефти увеличивается. Наибольшей растворяющей способностью по отношению к воде обладают ароматические углеводороды, содержащиеся в нефти. Чем выше содержание в нефти ароматических углеводородов, тем выше растворимость воды в нефти.

Содержание воды в нефтепродуктах значительно ниже, чем в нефтях. Большинство нефтепродуктов по отношению к воде обладает низкой растворяющей способностью. Наибольшей способностью растворять воду обладает ароматический углеводород – бензол. Растворимость воды в бензине значительно ниже, чем растворимость воды в трансформаторном масле, что связано с различным содержанием ароматических углеводородов в указанных нефтепродуктах. Присутствие воды в моторных топливах может привести при низких температурах к прекращению подачи топлива в двигатель внутреннего сгорания, так как происходит закупорка топливных фильтров кристаллами льда. Содержание воды в смазочных маслах усиливает их склонность к окислению и ускоряет коррозию металлических поверхностей, соприкасающихся с маслом. Наличие солей в воде вредно сказывается на работе нефтеперерабатывающего завода. При большом содержании воды в нефти повышается давление в аппаратуре установок перегонки нефти, снижается производительность ректификационной колонны и теплообменных аппаратов, расходуется дополнительное количество тепла на подогрев нефти. Высокое содержание солей в воде в процессе перекачки и переработки нефти вызывает коррозию трубопроводов и оборудования на нефтеперерабатывающем заводе. Продукты коррозии способствуют закупориванию теплообменной аппаратуры. Содержание воды в нефти, направляемой на нефтеперерабатывающий завод должно быть минимальным и не превышать 0,1 % – 0,5 %. В зависимости от количества и формы нахождения воды в нефти используют различные способы удаления воды из нефти (обезвоживания) и разрушения эмульсий (деэмульгирования): механический, термический, химический, термохимический и электрический. Механический способ основан на использовании процесса отстаивания свободной воды в нефти. Термический способ связан с разрушением нефтяных эмульсий с использованием тепла. Химический способ разрушения эмульсий основан на использовании разрушающих эмульсии веществ – деэмульгаторов. Термохимический способ основан на введении в подогретую нефть деэмульгаторов. Электрический способ связан с влиянием на эмульсию электрического поля, созданного высоким напряжением переменного тока. Обессоливание нефти проводят на нефтяных промыслах (попутно с обезвоживанием) перед сдачей нефти потребителю на экспорт. Содержание солей в нефти, поступающей на экспорт не должно превышать 100 мг/л. Перед подачей нефти на нефтеперерабатывающий завод (НПЗ) нефть подвергают вторичному (глубокому) обессоливанию на электрообессоливающих установках (ЭЛОУ) в две или три ступени. Содержание солей в нефти после электрообессоливающих установок снижается до 3–5 мг/л. К способам определения воды в нефтепродуктах относятся качественные испытания на воду и количественные способы определения содержания воды. Качественные испытания, как правило, позволяют открывать, наряду с суспензионной и эмульсионной, также растворенную воду, количественные способы в большинстве случаев либо вовсе не открывают растворенной воды, либо открывают ее частично.

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

Оборудование и материалы (подробнее см. ГОСТ 2477-65):

- Колбонагреватель или электроплитка;
- приемник-ловушка;
- обратный холодильник;
- колба круглодонная вместимостью 200 мл;
- мерный цилиндр;
- кипелки;
- петролейный эфир ($T_{\text{кип}}=80-100^{\circ}\text{C}$);
- нефтепродукт.

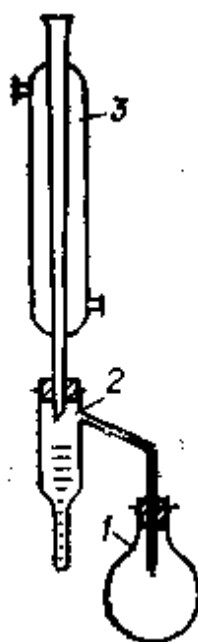


Рис. 1 Прибор Дина и Старка

1- круглодонная колба, 2 – насадка Дина и Старка, 3 – холодильник.

Подготовка к анализу

По этому методу в качестве растворителя используют толуол, выкипающий при $80-100^{\circ}\text{C}$. Пробу нефтепродукта тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Из перемешанной пробы нефти берут 25 мл мерным цилиндром в чистую сухую, стеклянную колбу 1 (рис. 6). Затем в колбу 1 этим же цилиндром отмеряют 50 мл растворителя и содержимое перемешивают. Для равномерного кипения перед началом нагревания в колбу бросают несколько кипелок. Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке 2 (насадке Дина–Старка), а к верхней части приемника-ловушки на шлифе присоединяют холодильник 3. Приемник-ловушку (пробирку) присоединяют к отводной трубке 2. Пробирка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть.

Техника безопасности

Нефть и нефтепродукты являются жидкими токсичными, легковоспламеняющимися веществами 3-го класса опасности, в связи с этим в ходе выполнения лабораторной работы необходимо соблюдать следующие правила:

- 1) запрещается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя, а так же производить выполнение опытов не связанных с темой лабораторной работы;
- 2) на занятии преподаватель и студенты должны работать в халатах;
- 3) во избежание попадания нефти и нефтепродуктов на кожные покровы выполнение лабораторной работы необходимо проводить в перчатках;
- 4) в случае попадания нефти или нефтепродуктов на кожные покровы необходимо промыть кожные покровы теплой водой с мылом;
- 5) выполнение опытов с использованием нефти или нефтепродуктов необходимо выполнять в вытяжном шкафу;
- 6) во время выполнения работы не допускается оставлять без присмотра собранные установки и работающие приборы;
- 7) необходимо избегать попадания паров в дыхательные пути и на слизистые оболочки организма человека;
- 8) перед использованием лабораторной посуды необходимо проверить её целостность путём наружного осмотра и убедиться в том, что на ней нет повреждений;
- 9) не допускается оставлять открытыми ёмкости с нефтью и нефтепродуктами;
- 10) запрещается выливать остатки нефти и нефтепродуктов в канализацию, их необходимо собирать в специальные ёмкости;
- 11) во время выполнения лабораторной работы исключить возможность нагревания нефти и нефтепродуктов на открытом огне;
- 12) в случае воспламенения нефти и нефтепродуктов использовать средства пожаротушения: песок, огнетушитель;
- 13) при разливе нефти и нефтепродуктов место разлива засыпать песком, а затем собрать его и утилизировать.

Запрещается:

- глубоко вдыхать пары нефтепродуктов при работе с ними и определении их запаха;
- пробовать реактивы на вкус, принимать пищу в лаборатории;
- выливать в раковину органические вещества, а также сильно пахнущие неорганические соединения. Для слива указанных соединений в вытяжном шкафу есть специальные емкости.

Проведение испытания

Включают нагреватель, содержимое колбы доводят до кипения и далее нагревают так, чтобы скорость конденсации дистиллята в приемник была от 2 до 5 капель в 1 с. Перегонку прекращают, как только объем воды в приемнике-ловушке не будет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Время перегонки должно быть не менее 30 и не более 60 мин. Оставшиеся на стенках трубки холодильника капельки воды сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой или металлической проволокой. После того, как колба охладится, а растворитель и вода в приемнике-ловушке примут температуру воздуха в комнате, аппарат разбирают и сталкивают стеклянной палочкой или проволокой капельки воды со стенок приемника-ловушки. Если в приемнике-ловушке со шкалой 25 см³ собралось более 25 см³ воды, то излишки выпускают в градуированную пробирку. Если в приемнике-ловушке собралось небольшое количество воды (до 0,3 см³) и растворитель мутен, то приемник-ловушку помещают на 20-30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. Затем записывают объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, с точностью до одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки.

Обработка результатов

Массовую (X) долю воды в процентах вычисляют по формулам, предварительно рассчитав массу нефти. где V_0 - объем воды в приемнике-ловушке, см³; m - масса пробы, г; V - объем пробы.

Примечание. Для упрощения вычисления плотность воды при комнатной температуре принимают за 1 г/см³, а числовое значение объема воды в см³ - за числовое

значение массы воды в г; при массе нефтепродукта ($100 \pm 0,1$) г за массовую долю воды принимают объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, в см^3 . За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух определений. Результат испытания округляют с точностью до 0,1 %. Объем воды в приемнике-ловушке 0,03 см^3 и меньше считается следами. Отсутствие воды в испытуемом нефтепродукте определяется состоянием, при котором в нижней части приемника-ловушки не видно капель воды. В сомнительных случаях наличие воды проверяется методом потрескивания. Для этого испытуемый нефтепродукт (кроме дизельного топлива) нагревают до 150°C в пробирке, помещенной в масляную баню.

Контрольные вопросы

1. Приведите классификацию нефтяных вод в зависимости от условий залегания.
2. Приведите виды эмульсий по характеру дисперсной фазы и дисперсионной среды.
3. С чем связана агрегативная устойчивость водонефтяных эмульсий?
4. От чего зависит содержание растворенной воды в нефти?
5. Каковы нежелательные последствия содержания воды в нефти?
6. Какие негативные явления вызывают соли, содержащиеся в нефтяных водах?
7. Приведите методы обезвоживания и обессоливания нефти.
8. Как сказывается содержание воды на качестве нефтепродуктов?
9. В чем заключается метод Дина и Старка?
10. Назовите способы определения содержания воды в нефтепродуктах.
11. Напишите формулу расчета содержания воды в нефтепродуктах по методу Дина и

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение давления насыщенных паров бензина методом бомбы Рейда

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению давления насыщенных паров нефтепродуктов при помощи бомбы Рейда.

Теоретическая часть

Высокая испаряемость - одно из важнейших свойств бензина. Различают испаряемость двух видов - статическую и динамическую. Статическое - это испарение с неподвижной поверхности топлива в неподвижный воздух. Оно наблюдается при хранении топлива в резервуарах. Динамическое испарение происходит при обдуве топлива потоком воздуха, например, в системе питания двигателя внутреннего сгорания.

Испаряемость бензина обуславливается давлением его насыщенных паров. Если в замкнутой системе скорость испарения становится равной скорости конденсации, то в системе наступает динамическое равновесие, при этом плотность пара будет максимальной, а пар - насыщенным.

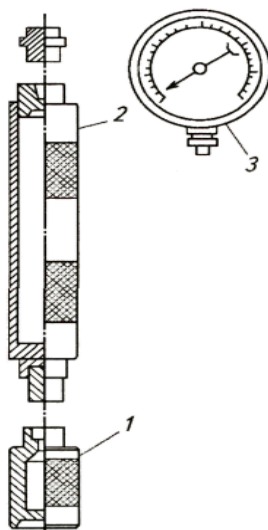
Насыщенный пар - это пар, находящийся в равновесном состоянии с жидкостью. Температура его такая же, как и у испаряемой жидкости. Давление насыщенных паров жидкости - это давление, развиваемое парами в условиях равновесного состояния с жидкостью при данной температуре. Давление насыщенных паров автомобильных бензинов позволяет в известной степени судить об интенсивности его испарения, о пусковых качествах и склонности к образованию паровых пробок в системе питания двигателя.

Для простых жидкостей давление насыщенных паров определяется только природой жидкости и температурой, а для сложных (например, бензина) - зависит также и от отношения объема паровой фазы к объему жидкой. Чем больше в бензине содержится углеводородов с низкой температурой кипения, тем выше его испаряемость, давление насыщенных паров и склонность к образованию паровых пробок. Поэтому давлением насыщенных паров топлива называют то давление, которое оказывают его пары в условиях равновесного состояния с жидкостью при данной температуре и данном соотношении жидкой и паровой фаз.

Паровые пробки образуются в системе питания двигателя при эксплуатации автомобилей в летний период, особенно в южных районах страны, а также в высокогорных условиях и при повторных пусках перегретого двигателя.

При нагревании бензина в системе питания легкокипящие углеводороды испаряются не только с открытой поверхности, но и в объеме топлива, в результате чего образуется большое количество паров. В бензине сильно возрастает объем паровой фазы и уменьшается объем жидкой. Через систему питания двигателя в этом случае идет смесь, состоящая из жидкого бензина, его паров и небольшого количества воздуха, выделившегося при нагревании из бензина. Это приводит к снижению подачи насосом массового количества топлива, чрезмерному обеднению горючей смеси, перебоям в работе двигателя в связи с ухудшением ее воспламенения, падению мощности и остановке двигателя. Остановка носит такой же характер, что и при засорении топливопроводов механическими примесями. Поэтому явление получило название паровой пробки, хотя двигатель останавливается не за счет перекрытия топливного тракта паровой пробкой, прекращающей совсем подачу топлива.

При эксплуатации автомобиля основным фактором, влияющим на образование паровых пробок, служит температура бензина в системе питания, которая зависит от конструктивных особенностей двигателя и температуры окружающего воздуха.



Аппарат для определения давления насыщенных паров нефтепродуктов:
1 - топливная камера; 2 - воздушная камера; 3 - манометр

Для жидкостей неоднородного состава, таких как бензины, давление насыщенных паров необходимо измерять при стандартной температуре и постоянном соотношении паровой и жидкой фаз. Температура, при которой давление насыщенных паров становится равным давлению в системе, называется температурой кипения вещества. Давление насыщенных паров резко увеличивается с повышением температуры.

В нефтепереработке широкое применение получил стандартный метод с использованием бомбы Рейда (ГОСТ 1756-2000). Бомба состоит из двух камер: топливной и воздушной с соотношением объемов 1:4, соединенных с помощью резьбы. Давление, создаваемое парами испытуемого топлива, фиксируется манометром, прикрепленным в верхней части воздушной камеры. Испытание проводят при температуре 37,8°C, обеспечиваемой термостатированной баней.

Давление насыщенных паров испытуемого нефтепродукта определяют по формуле:

$$P_{\text{ж}}^0 = P_{\text{м}} - P_{\text{атм}} \cdot (t - t_0) / (t_0 + 273),$$

где $P_{\text{ж}}^0$ - давление насыщенных паров испытуемой жидкости при температуре t ,

$P_{\text{м}}$ - показания манометра,

$P_{\text{атм}}$ - атмосферное давление, t_0 - температура окружающего воздуха, °C.

Определение давления паров в бомбе Рейда дает приближенные результаты, служащие только для сравнительной оценки качества моторных топлив.

Давление насыщенных паров смесей и растворов в отличие от индивидуальных углеводородов зависит не только от температуры, но и от состава жидкой и паровой фаз. Для растворов и смесей, подчиняющихся законам Рауля и Дальтона, общее давление насыщенных паров смеси ($P_{\text{см}}^0$) может быть вычислено по формулам:

$$P_{\text{см}}^0 = \sum p_i,$$

$$p_i = P_i^0 \cdot x_i,$$

где p_i - парциальное давление компонента смеси при заданной температуре,

P_i^0 - давление насыщенных паров компонентов смеси,

x_i - мольная доля компонентов смеси.

Список используемого оборудования:

- манометр;
- бомба Рейда;
- термостат с автоматической регулировкой температуры.

Техника безопасности

Определение давления насыщенных паров нужно проводить с соблюдением мер предосторожности:

1. Не разливать нефтепродукты на рабочие поверхности;
2. Не проводить выполнение работы поблизости открытых источников огня;
3. Применять защитные перчатки для рук;
4. По окончании работы все переработанные нефтепродукты слить в особые ёмкости;
5. Работа должна производиться в присутствии преподавателя или лаборанта.

Порядок выполнения работы

- ополоснуть топливную камеру 2-3 раза испытываемым топливом и заполнить так, чтоб горючее переливалось через верх камеры;
- быстро присоединить воздушную камеру с манометром к топливной камере;
- собранную бомбу сильно встряхнуть пару раз и опустить в заблаговременно подогретую до 38°C водяную баню так, чтоб воздушная камера находилась на сто процентов в воде;
- проверить, нет ли утечки горючего из воздушной и топливной камер (если бомба оказалась негерметичной, то испытание повторяют с новейшей пробой горючего);
- после погружения бомбы в баню через 5 мин отмечают давление по манометру;
- вынимают бомбу из бани, опрокидывают её и сильно встряхивают, (это делают чрезвычайно быстро, чтоб бомба не охлаждалась) и опять погружают бомбу в баню. Эту операцию повторяют через каждые 5 мин, следя за давлением.

Когда поочередные отсчеты по манометру становятся неизменными, что происходит приблизительно через 20 мин, отмечают давление. Во время опыта замеряют также по барометру атмосферное давление (либо принимают атмосферное давление).

При подсчете давления насыщенных паров бензина в показания манометра вносят поправку на изменение давления воздуха и насыщенных паров воды в воздушной камере, вызванное различием между исходной температурой воздуха и температурой водяной бани.

Поправку ΔP (кПа) находят по формуле:

$$\Delta P = (P_a - P) (t - 37,8) / (273 + t) - (P_{37,8} - P_i)$$

где P_a - атмосферное давление при проведении испытания, кПа;

P_i - давление насыщенных паров воды при исходной температуре воздуха, кПа;

t - исходная температура воздуха, °C;

$P_{37,8}$ - давление насыщенных паров воды при 37, 8°C, кПа.

При выполнении лабораторной работы поправка ΔP выбирается по таблице Приложения 1 ГОСТ 1756-2000 для атмосферного давления и температуры, заданных преподавателем.

Поправку ΔP вычитают из P_n , если исходная температура воздуха ниже 37,8°C, и добавляют, если выше:

если $t < 37,8$ °C, то $p = P_n - \Delta P$.

если $t > 37,8$ °C, то $p = P_n + \Delta P$.

За давление насыщенных паров бензина принимают среднее арифметическое из результатов нескольких параллельных испытаний.

Содержание отчета

- а) Название, цель и задачи лабораторной работы.
- б) Рисунок установки для определения давления насыщенных паров.
- в) Порядок проведения лабораторной работы
- г) Полученные в ходе лабораторной работы данные и результат их обработки (занесенные в таблицу).

№ опыта	Давление насыщенного пара (нескорректированное)	Давление насыщенного пара (скорректированное)
1		
2		
3		

Контрольные вопросы

1. Дайте определение испаряемости.
2. Дайте определение насыщенного пара.
3. Дайте определение давления насыщенного пара.
4. Особенности и определение статического испарения.
5. Особенности и определение динамического испарения.
6. О чем можно судить по показателю давления насыщенных паров?
7. Каким должно быть давление насыщенных паров бензина?
8. На чем основано действие прибора «бомба Рейда»?
9. Из каких частей состоит металлическая бомба для определения давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов?
10. Какой должна быть температура водяной бани при определении давления насыщенных паров?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимов, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение давления насыщенных паров нефти методом бомбы Рейда

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению давления насыщенных паров нефти при помощи бомбы Рейда.

Теоретическая часть

Высокая испаряемость - одно из важнейших свойств нефти. Различают испаряемость двух видов - статическую и динамическую. Статическое - это испарение с неподвижной поверхности топлива в неподвижный воздух. Оно наблюдается при хранении топлива в резервуарах. Динамическое испарение происходит при обдуве топлива потоком воздуха, например, в системе питания двигателя внутреннего сгорания.

Испаряемость нефти обуславливается давлением ее насыщенных паров. Если в замкнутой системе скорость испарения становится равной скорости конденсации, то в системе наступает динамическое равновесие, при этом плотность пара будет максимальной, а пар - насыщенным.

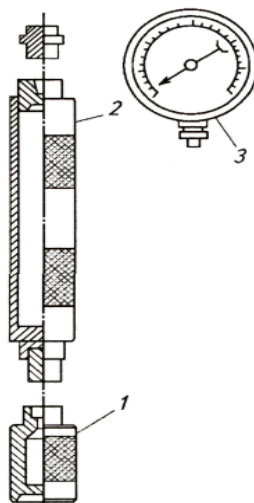
Насыщенный пар - это пар, находящийся в равновесном состоянии с жидкостью. Температура его такая же, как и у испаряемой жидкости. Давление насыщенных паров жидкости - это давление, развиваемое парами в условиях равновесного состояния с жидкостью при данной температуре. Давление насыщенных паров нефти позволяет в известной степени судить об интенсивности ее испарения, о склонности к образованию паровых пробок в системах транспортировки.

Для простых жидкостей давление насыщенных паров определяется только природой жидкости и температурой, а для сложных (например, нефти) - зависит также и от отношения объема паровой фазы к объему жидкой. Чем больше в нефти содержится углеводородов с низкой температурой кипения, тем выше ее испаряемость, давление насыщенных паров и склонность к образованию паровых пробок. Поэтому давлением насыщенных паров нефти называют то давление, которое оказывают ее пары в условиях равновесного состояния с жидкостью при данной температуре и данном соотношении жидкой и паровой фаз.

Паровые пробки образуются в системах транспортировки сырья. При нагревании нефти в системе легкокипящие углеводороды испаряются не только с открытой поверхности, но и в объеме, в результате чего образуется большое количество паров. В нефти сильно возрастает объем паровой фазы и уменьшается объем жидкой. Через систему перекачки в этом случае идет смесь, состоящая из жидкого сырья, его паров и небольшого количества воздуха, выделившегося при нагревании из нефти. Это приводит к снижению подачи насосом массового количества сырья. Остановка транспортировки носит аварийный характер. Поэтому явление получило название паровой пробки, хотя насос останавливается не за счет перекрытия нагнетательного тракта паровой пробкой, прекращающей совсем подачу сырья.

Для жидкостей неоднородного состава, таких как нефти, давление насыщенных паров необходимо измерять при стандартной температуре и постоянном соотношении паровой и жидкой фаз. Температура, при которой давление насыщенных паров становится равным давлению в системе, называется температурой кипения вещества. Давление насыщенных паров резко увеличивается с повышением температуры.

В нефтепереработке широкое применение получил стандартный метод с использованием бомбы Рейда (ГОСТ 1756-2000). Бомба состоит из двух камер: топливной и воздушной с соотношением объемов 1:4, соединенных с помощью резьбы. Давление, создаваемое парами испытуемого топлива, фиксируется манометром, прикрепленным в верхней части воздушной камеры. Испытание проводят при температуре 37,8°C, обеспечиваемой термостатированной баней.



Аппарат для определения давления насыщенных паров нефти:

1 - топливная камера; 2 - воздушная камера; 3 - манометр

Давление насыщенных паров испытуемого сырья определяют по формуле:

$$P_{\text{ж}}^0 = P_{\text{м}} - P_{\text{атм}} \cdot (t - t_0) / (t_0 + 273),$$

где $P_{\text{ж}}^0$ - давление насыщенных паров испытуемой жидкости при температуре t ,

$P_{\text{м}}$ - показания манометра,

$P_{\text{атм}}$ - атмосферное давление, t_0 - температура окружающего воздуха, °C.

Определение давления паров в бомбе Рейда дает приближенные результаты, служащие только для сравнительной оценки качества моторных топлив.

Давление насыщенных паров смесей и растворов в отличие от индивидуальных углеводородов зависит не только от температуры, но и от состава жидкой и паровой фаз. Для растворов и смесей, подчиняющихся законам Рауля и Дальтона, общее давление насыщенных паров смеси ($P_{\text{см}}^0$) может быть вычислено по формулам:

$$P_{\text{см}}^0 = \sum p_i,$$

$$p_i = P_i^0 \cdot x_i,$$

где p_i - парциальное давление компонента смеси при заданной температуре,

P_i^0 - давление насыщенных паров компонентов смеси,

x_i - мольная доля компонентов смеси.

Список используемого оборудования:

- манометр;
- бомба Рейда;
- термостат с автоматической регулировкой температуры.

Техника безопасности

Определение давления насыщенных паров нужно проводить с соблюдением мер предосторожности:

1. Не разливать нефтепродукты на рабочие поверхности;
2. Не проводить выполнение работы поблизости открытых источников огня;
3. Применять защитные перчатки для рук;
4. По окончании работы все переработанные нефтепродукты слить в особые ёмкости;
5. Работа должна производиться в присутствии преподавателя или лаборанта.

Порядок выполнения работы

- ополоснуть топливную камеру 2-3 раза испытуемым сырьем и заполнить так, чтоб смесь переливалась через верх камеры;
- быстро присоединить воздушную камеру с манометром к топливной камере;
- собранную бомбу сильно встряхнуть пару раз и опустить в заблаговременно подогретую до 38°C водяную баню так, чтоб воздушная камера находилась на сто процентов в воде;
- проверить, нет ли утечки сырья из воздушной и топливной камер (если бомба оказалась негерметичной, то испытание повторяют с новой пробой горючего);

– после погружения бомбы в баню через 5 мин отмечают давление по манометру;
 – вынимают бомбу из бани, опрокидывают её и сильно встряхивают, (это делают чрезвычайно быстро, чтоб бомба не охлаждалась) и опять погружают бомбу в баню. Эту операцию повторяют через каждые 5 мин, следя за давлением.

Когда поочередные отсчеты по манометру становятся неизменными, что происходит приблизительно через 20 мин, отмечают давление. Во время опыта замеряют также по барометру атмосферное давление (либо принимают атмосферное давление).

При подсчете давления насыщенных паров нефти в показания манометра вносят поправку на изменение давления воздуха и насыщенных паров воды в воздушной камере, вызванное различием между исходной температурой воздуха и температурой водяной бани.

Поправку ΔP (кПа) находят по формуле:

$$\Delta P = (P_a - P) (t - 37,8) / (273 + t) - (P_{37,8} - P_i)$$

где P_a - атмосферное давление при проведении испытания, кПа;

P_i - давление насыщенных паров воды при исходной температуре воздуха, кПа;

t - исходная температура воздуха, °C;

$P_{37,8}$ - давление насыщенных паров воды при 37, 8°C, кПа.

При выполнении лабораторной работы поправка ΔP выбирается по таблице Приложения 1 ГОСТ 1756-2000 для атмосферного давления и температуры, заданных преподавателем.

Поправку ΔP вычитают из P_n , если исходная температура воздуха ниже 37,8°C, и добавляют, если выше:

если $t < 37,8$ °C, то $p = P_n - \Delta P$.

если $t > 37,8$ °C, то $p = P_n + \Delta P$.

За давление насыщенных паров бензина принимают среднее арифметическое из результатов нескольких параллельных испытаний.

Содержание отчета

- Название, цель и задачи лабораторной работы.
- Рисунок установки для определения давления насыщенных паров.
- Порядок проведения лабораторной работы
- Полученные в ходе лабораторной работы данные и результат их обработки (занесенные в таблицу)

№ опыта	Давление насыщенного пара (нескорректированное)	Давление насыщенного пара (скорректированное)
1		
2		
3		

Контрольные вопросы

- Дайте определение испаряемости.
- Дайте определение насыщенного пара.
- Дайте определение давления насыщенного пара.
- Особенности и определение статического испарения.
- Особенности и определение динамического испарения.
- О чем можно судить по показателю давления насыщенных паров?
- Каким должно быть давление насыщенных паров бензина?
- На чем основано действие прибора «бомба Рейда»?
- Из каких частей состоит металлическая бомба для определения давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов?
- Какой должна быть температура водяной бани при определении давления насыщенных паров?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение давления насыщенных паров бензина автоматическим методом

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению давления насыщенных паров нефтепродуктов при помощи автоматического анализатора.

Теоретическая часть

Высокая испаряемость - одно из важнейших свойств бензина. Различают испаряемость двух видов - статическую и динамическую. Статическое - это испарение с неподвижной поверхности топлива в неподвижный воздух. Оно наблюдается при хранении топлива в резервуарах. Динамическое испарение происходит при обдуве топлива потоком воздуха, например, в системе питания двигателя внутреннего сгорания.

Испаряемость бензина обуславливается давлением его насыщенных паров. Если в замкнутой системе скорость испарения становится равной скорости конденсации, то в системе наступает динамическое равновесие, при этом плотность пара будет максимальной, а пар - насыщенным.

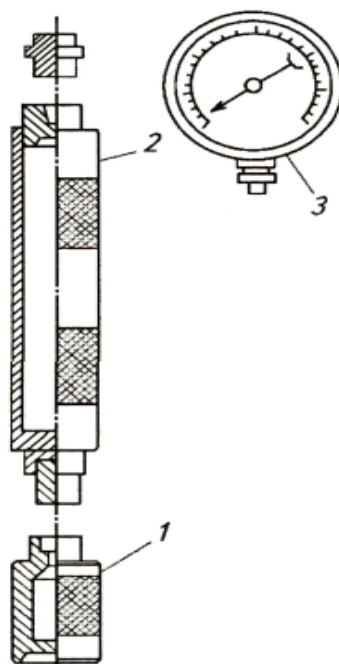
Насыщенный пар - это пар, находящийся в равновесном состоянии с жидкостью. Температура его такая же, как и у испаряемой жидкости. Давление насыщенных паров жидкости - это давление, развиваемое парами в условиях равновесного состояния с жидкостью при данной температуре. Давление насыщенных паров автомобильных бензинов позволяет в известной степени судить об интенсивности его испарения, о пусковых качествах и склонности к образованию паровых пробок в системе питания двигателя.

Для простых жидкостей давление насыщенных паров определяется только природой жидкости и температурой, а для сложных (например, бензина) - зависит также и от отношения объема паровой фазы к объему жидкой. Чем больше в бензине содержится углеводородов с низкой температурой кипения, тем выше его испаряемость, давление насыщенных паров и склонность к образованию паровых пробок. Поэтому давлением насыщенных паров топлива называют то давление, которое оказывают его пары в условиях равновесного состояния с жидкостью при данной температуре и данном соотношении жидкой и паровой фаз.

Паровые пробки образуются в системе питания двигателя при эксплуатации автомобилей в летний период, особенно в южных районах страны, а также в высокогорных условиях и при повторных пусках перегретого двигателя.

При нагревании бензина в системе питания легкокипящие углеводороды испаряются не только с открытой поверхности, но и в объеме топлива, в результате чего образуется большое количество паров. В бензине сильно возрастает объем паровой фазы и уменьшается объем жидкой. Через систему питания двигателя в этом случае идет смесь, состоящая из жидкого бензина, его паров и небольшого количества воздуха, выделившегося при нагревании из бензина. Это приводит к снижению подачи насосом массового количества топлива, чрезмерному обеднению горючей смеси, перебоям в работе двигателя в связи с ухудшением ее воспламенения, падению мощности и остановке двигателя. Остановка носит такой же характер, что и при засорении топливопроводов механическими примесями. Поэтому явление получило название паровой пробки, хотя двигатель останавливается не за счет перекрытия топливного тракта паровой пробкой, прекращающей совсем подачу топлива.

При эксплуатации автомобиля основным фактором, влияющим на образование паровых пробок, служит температура бензина в системе питания, которая зависит от конструктивных особенностей двигателя и температуры окружающего воздуха.



Стандартный аппарат для определения давления насыщенных паров нефтепродуктов:
1 - топливная камера; 2 - воздушная камера; 3 - манометр

Для жидкостей неоднородного состава, таких как бензины, давление насыщенных паров необходимо измерять при стандартной температуре и постоянном соотношении паровой и жидкой фаз. Температура, при которой давление насыщенных паров становится равным давлению в системе, называется температурой кипения вещества. Давление насыщенных паров резко увеличивается с повышением температуры.

В нефтепереработке широкое применение получил стандартный метод с использованием бомбы Рейда (ГОСТ 1756-2000). Бомба состоит из двух камер: топливной и воздушной с соотношением объемов 1:4, соединенных с помощью резьбы. Давление, создаваемое парами испытуемого топлива, фиксируется манометром, прикрепленным в верхней части воздушной камеры. Испытание проводят при температуре 37,8°C, обеспечиваемой термостатированной баней.

Давление насыщенных паров испытуемого нефтепродукта определяют формуле:

$$P_{\text{ж}}^0 = P_{\text{м}} - P_{\text{атм}} \cdot (t - t_0) / (t_0 + 273),$$

где $P_{\text{ж}}^0$ - давление насыщенных паров испытуемой жидкости при температуре t ,

$P_{\text{м}}$ - показания манометра,

$P_{\text{атм}}$ - атмосферное давление, t_0 - температура окружающего воздуха, °C.

Определение давления паров в бомбе Рейда дает приближенные результаты, служащие только для сравнительной оценки качества моторных топлив.

Давление насыщенных паров смесей и растворов в отличие от индивидуальных углеводородов зависит не только от температуры, но и от состава жидкой и паровой фаз. Для растворов и смесей, подчиняющихся законам Рауля и Дальтона, общее давление насыщенных паров смеси ($P_{\text{см}}^0$) может быть вычислено по формулам:

$$P_{\text{см}}^0 = \sum p_i,$$

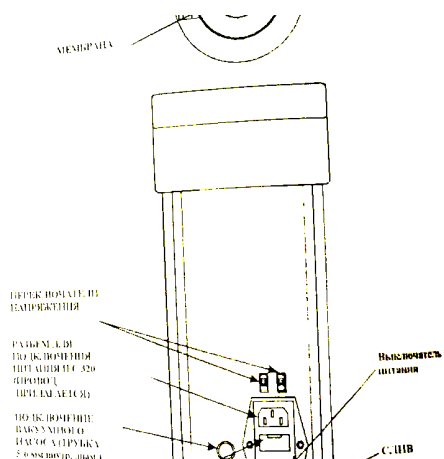
$$p_i = P_i^0 \cdot x_i,$$

где p_i - парциальное давление компонента смеси при заданной температуре,

P_i^0 - давление насыщенных паров компонентов смеси,

x_i - мольная доля компонентов смеси.

Для определения давления насыщенных паров также используется анализатор SETAVAP II.



Принцип его действия заключается в измерении давления паров насыщенной воздухом пробы, которая с помощью специального шприца (метод впрыскивания) вводится через мембрану в предварительно откачанную с помощью вакуумного насоса в измерительную камеру.

Список используемого оборудования:

- анализатор SETAVAP II.

Техника безопасности

Определение давления насыщенных паров нужно проводить с соблюдением мер предосторожности:

1. Не разливать нефтепродукты на рабочие поверхности;
2. Не проводить выполнение работы поблизости открытых источников огня;
3. Применять защитные перчатки для рук;
4. По окончании работы все переработанные нефтепродукты слить в особые ёмкости;
5. Работа должна производиться в присутствии преподавателя или лаборанта.

Порядок выполнения работы

- 1) Поместите сливной контейнер под сливом;
- 2) Включите электропитание вакуумного насоса;
- 3) Включить электропитание насоса;
- 4) На дисплее будет изображено сообщение RemoteSeptum (Удалите мембрану);
- 5) После 120 секунд появится сообщение insertnewSeptum (вставьте новую мембрану);
- 6) Нажмите кнопку пуск; на дисплее появится надпись Evacuating 300 (откачка 300) и начнется обратный отсчет;
- 7) По истечении 300 секунд появится надпись preparesample (подготовьте образец);
- 8) Убедитесь что нижняя строка отображает значения 0.0 кПа и 37,8°C;
- 9) Наберите 3 мл образца в шприц;
- 10) Нажмите кнопку пуск; на экране появится надпись injectsample (введите образец);
- 11) Введите иглу в мембрану и продвиньте ее полностью, введите образец и выньте шприц;
- 12) Нажмите кнопку пуск; появится сообщение testinprogress (проводится испытание)
- 13) Поверните ручку управления так, чтобы на дисплее было отображено Ptot1=xxx.x кПа;
- 14) Запишите результат теста в соответствии с методом испытания;
- 15) После завершения работы выключите аппарат выключателем на задней панели, а затем выключите вакуумный насос. Разберите и очистите шприц. Уберите сливной контейнер и утилизируйте его содержимое.

Содержание отчета

- а) Название, цель и задачи лабораторной работы.
- б) Рисунок установки для определения давления насыщенных паров.
- в) Порядок проведения лабораторной работы
- г) Полученные в ходе лабораторной работы данные и результат их обработки (занесенные в таблицу)

№ опыта	Давление насыщенного пара (нескорректированное)	Давление насыщенного пара (скорректированное)
1		
2		
3		

Контрольные вопросы

1. Дайте определение испаряемости.
2. Дайте определение насыщенного пара.
3. Дайте определение давления насыщенного пара.
4. Особенности и определение статического испарения.
5. Особенности и определение динамического испарения.
6. О чем можно судить по показателю давления насыщенных паров?
7. Каким должно быть давление насыщенных паров бензина?
8. На чем основано действие прибора «бомба Рейда»?
9. Из каких частей состоит металлическая бомба для определения давления насыщенных паров нефти и нефтепродуктов?
10. Какой должна быть температура водяной бани при определении давления насыщенных паров?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение температуры вспышки дизельного топлива

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле.

Теоретическая часть

Температурой вспышки нефтепродукта называется минимальная температура, при нагревании до которой над поверхностью образуется смесь его паров и воздуха, способная вспыхивать при поднесении открытого пламени. При этом скорость образования паров еще не обеспечивает последующего горения.

Этот показатель служит в основном для оценки пожароопасности и потерь на испарение (фактическая стабильность), что весьма важно для правильной организации применения и хранения нефтепродуктов. Показатели опытов позволяют рассчитать допустимую для перевозок и хранения температуру горючих веществ.

Температура вспышки нефтепродуктов тесно увязывается с их температурой кипения, т.е. с испаряемостью. Чем легче фракция нефти, тем ниже ее температура вспышки. Бензиновые фракции имеют отрицательные (-40°C) температуры вспышки, керосиновые $28-60^{\circ}\text{C}$, масляные $130-325^{\circ}\text{C}$. Присутствие влаги, продуктов распада в нефтепродукте заметно влияет на величину его температуры вспышки. По температуре вспышки нефтепродукта судят о возможности образования взрывчатых смесей его паров с воздухом. Смесь паров с воздухом становится взрывчатой, когда концентрация паров горючего в ней достигает определенных значений.

Существует два стандартных метода определения температуры вспышки: в открытом и закрытом тиглях.

В открытом тигле (ГОСТ 26378.4-84, ГОСТ 4333-87) эту температуру определяют для различных нефтепродуктов.

В закрытом тигле (ГОСТ 6356-75, ГОСТ Р ЕН ИСО 2719-2008) температуру вспышки определяют в специальном аппарате, имеющем тигель с крышкой и систему автоматического поднесения пламени при открывании крышки тигля. Методы распространяются на жидкости, которые имеют температуру вспышки выше 40°C .

Способностью вспыхивать при относительно невысоких температурах обладают жидкости, относящиеся к разряду легковоспламеняющихся. Максимальная температура вспышки таких веществ в закрытых тиглях составляет $+61^{\circ}\text{C}$, в открытых $\pm 66^{\circ}\text{C}$.

Наличие замкнутого объема при испытании в закрытом тигле в большей степени соответствует условиям хранения нефтепродуктов и, естественно, его пожароопасности. Поэтому для нефтепродуктов с невысокой температурой вспышки стандартом предусмотрено определение температуры вспышки в закрытом тигле.

Температуры вспышки, полученные двумя этими методами, существенно отличаются друг от друга. В открытом тигле она всегда выше, чем в закрытом, где пары накапливаются быстрее, и горючая смесь образуется при более низкой температуре. С повышением температур кипения нефтяной фракции эта разница возрастает.

Все вещества, имеющие температуру вспышки в закрытом тигле ниже 61°C , относят к *легковоспламеняющимся жидкостям* (ЛВЖ), которые в свою очередь подразделяются на *особо опасные* (температура вспышки ниже минус 18°C), *постоянно опасные* (температура вспышки от минус 18 до 23°C) и *опасные при повышенной температуре* (температура вспышки от 23 до 61°C).

Для каждого горючего вещества существуют *пределы взрываемости* его паров с воздухом – нижний и верхний. *Нижний предел взрываемости* – это та минимальная концентрация паров горючего вещества в воздухе, при которой избыток воздуха, поглощая выделяющееся при загорании горючего тепло, не позволяет развиваться реакции горения.

Верхний предел взрываемости – это та максимальная концентрация паров горючего в воздухе, при которой недостаток кислорода не позволяет развиваться реакции горения.

Температурой самовоспламенения называют температуру, при которой соприкосновение нефтепродукта с воздухом вызывает его воспламенение и устойчивое горение без поднесения внешнего источника огня (электрической искры). На этом свойстве топлива основана работа дизельных двигателей внутреннего сгорания (ДВС) в отличие от бензиновых ДВС, в которых смесь паров бензина с воздухом воспламеняется от электрической искры.

С повышением температуры смеси интервал концентраций взрываемости несколько сужается [так, для пентана при 100°C он соответственно равен 1,44% (об.) и 4,75% (об.)]. Повышенная влажность воздуха увеличивает температуру вспышки. Увеличение давления смеси повышает верхний предел взрываемости (повышается парциальное давление кислорода).

Оборудование и материалы

1. Полуавтоматический аппарат Пенски-Мартенса для определения температуры вспышки в закрытом тигле
2. Образцы нефтепродуктов
3. Зажигательное устройство
4. Устройство для подачи газа
5. Растворитель для удаления остатков образца из тигля и с крышки

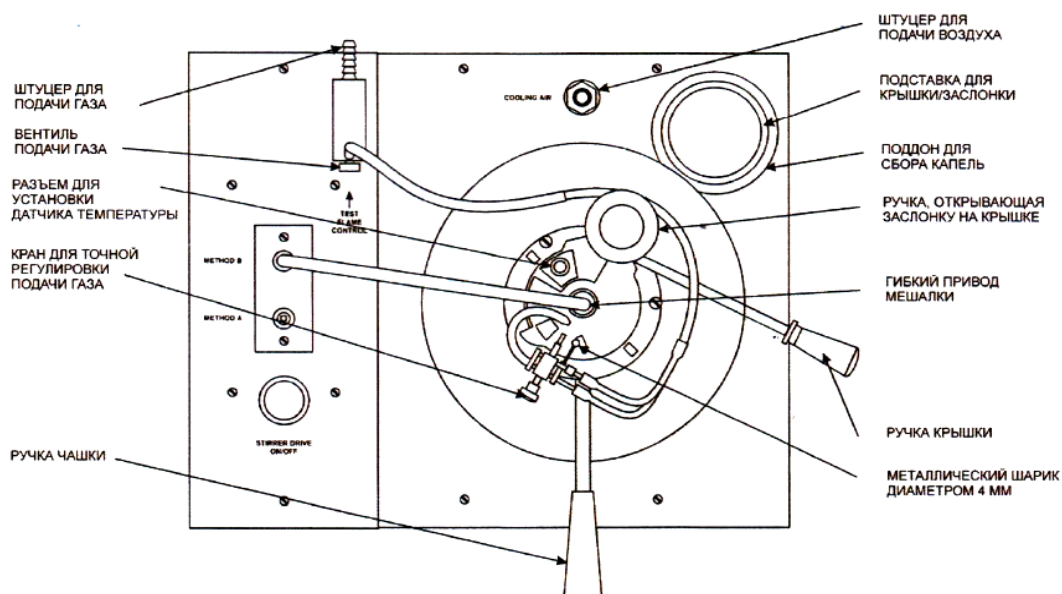
Техника безопасности

1. Работать с приборами и реактивами только в присутствии преподавателя или лаборанта.
2. Проводить испытания с нефтью и нефтепродуктами необходимо только в вытяжном шкафу под тягой.
3. При работе с нефтью и нефтепродуктами необходимо применять индивидуальные средства защиты: халат, перчатки, защитные очки.
4. К лабораторной работе студент допускается, предварительно ознакомившись с ее содержанием и законспектировав ход работы в рабочую тетрадь.
5. Методика и порядок выполнения работы выполняется строго по ГОСТ.
6. При возникновении пожара необходимо:
 - сообщить о пожаре дежурному пожарной охраны по телефону;
 - немедленно выключить во всей лаборатории все электроприборы;
 - убрать все горючие вещества подальше от огня;
 - засыпать песком или накрыть асбестовым одеялом очаг пожара;
 - большое пламя тушить углекислотным огнетушителем или асбестовым одеялом.

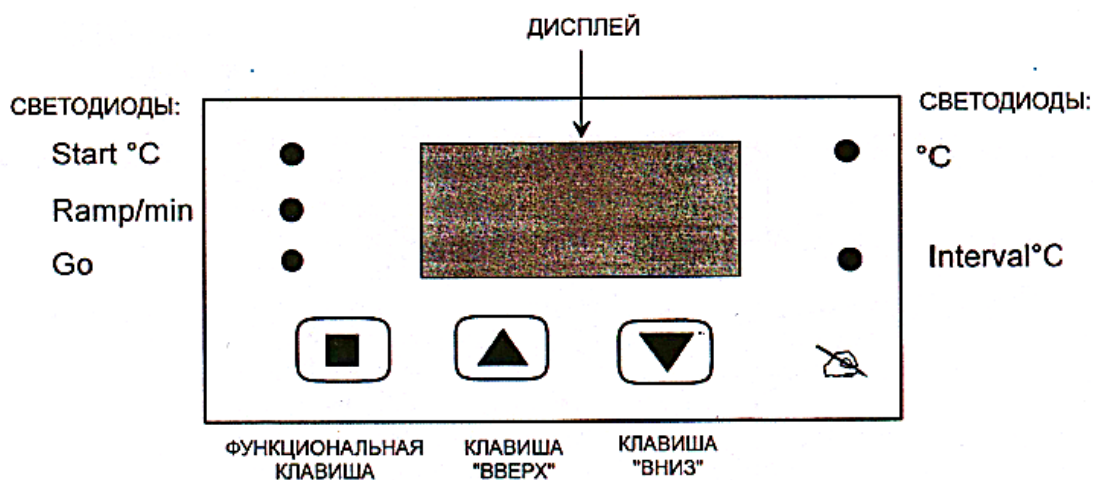
Методика и порядок выполнения работы

Полуавтоматический аппарат для определения температуры вспышки Пенски-Мартенса (модель 13661-4) состоит из воздушной бани с электрическим нагревом, тигля для образцов и крышки с заслонкой, размещенных в кожухе из нержавеющей стали.

На верхней панели аппарата расположены 2 разъема для подключения мешалки. Скорость вращения мешалки при ее подключении к первому и второму разъему соответствует требованиям методик А и В стандартного метода ASTM D93 - IP34.



1. Включите питание аппарата.
2. Откройте вентиль подачи газа.
3. Зажгите горелку и вспомогательную горелку. Отрегулируйте размер факела. Диаметр факела пламени горелки, используемой для поджигания образца, должен быть равен 3-4 мм.
4. Заполнение тигля образцом: максимально допустимый уровень заполнения тигля отмечен риской на его боковой стенке. Заполнив тигель образцом, возьмите его за ручку и поместите в аппарат.
5. Закройте тигель крышкой с заслонкой. При помощи ручки поверните крышку по часовой стрелке до упора.
6. Вставьте термометр во втулку.
7. Выберите режим вращения мешалки: А или В
8. Поверните ручку 'HEATER CONTROL' (регулировка нагрева) до упора против часовой стрелки.
9. На дисплее контроллера Setaramp будет показана текущая температура образца.
10. Нажмите кнопку ■ один раз
11. При нажатии на кнопку ■ загорится светодиод 'start°C' (Начальная температура, °C) и на дисплее начнет мигать заданное ранее значение начальной температуры анализа.



12. Укажите значение начальной температуры
13. Нажимайте клавишу ▲ (или клавишу ▼) до тех пор, пока на дисплее не появится требуемое значение начальной температуры.

Примечание: Начальная температура должна быть ниже предполагаемой температуры вспышки образца как минимум на 28°C.

14. Нажмите клавишу ■. При нажатии на клавишу ■ загорится светодиод 'Ramp °C/min' (Скорость нагрева, °C/мин).
15. Укажите скорость нагрева. Нажимайте клавишу ▲ (или клавишу ▼) до тех пор, пока на дисплее не появится требуемое значение скорости нагрева.
16. Нажмите клавишу ■. При нажатии на клавишу ■ загорится светодиод 'Interval °C' (Периодичность измерений температуры вспышки, °C).
17. Укажите периодичность измерений температуры вспышки. Нажимайте клавишу ▲ (или клавишу ▼) до тех пор, пока на дисплее появится требуемое значение периодичности измерений температуры вспышки (°C).
18. Нажмите клавишу ■. На дисплее вновь отобразится текущая температура образца.
19. Нажмите клавишу ▲ для запуска введенной программы нагрева образца. При нажатии на клавишу ▲ загорится светодиод 'Go' (Запуск программы). Температура в тигле будет повышаться с указанной вами скоростью. После того, как температура повысится до заданного вами значения начальной температуры, будет подан звуковой сигнал. После этого звуковой сигнал будет подаваться каждый раз при увеличении температуры на заданную величину, предупреждая оператора о необходимости проведения измерения температуры вспышки. Чтобы изменить скорость нагрева при достижении заданной температуры:
 - (1) Нажмите клавишу ▼ (светодиод 'Go' при этом погаснет)
 - (2) Укажите новую скорость нагрева
 - (3) Нажмите клавишу ▲ для перезапуска контроллера (при этом загорится светодиод 'Go' и образец начнет нагреваться с указанной вами скоростью).
20. Нажмите клавишу ▼, чтобы завершить выполнение программы.
21. Выньте тигель с образцом из аппарата.
22. Включите подачу воздуха для охлаждения аппарата.

Задания

На приборе с помощью переключателя выбрать один из режимов проведения испытания: А или В.

Метод А

Используя барометр, во время испытания записывают давление окружающей среды около испытательного аппарата. Испытательный тигель заполняют образцом до уровня, указанного соответствующей меткой. Тигель закрывают крышкой и помещают в нагревательную камеру. При этом следует убедиться в том, что фиксирующее или записывающее устройство работает нормально, затем вставляют термометр. Зажигают запальное пламя и регулируют таким образом, чтобы его диаметр был в пределах от 3 до 4 мм. На электронной панели управления устанавливают значение начальной температуры, скорость нагревания и периодичность измерений температуры вспышки (следуя инструкциям выше).

Начальная температура должна быть ниже предполагаемой температуры вспышки образца как минимум на 28°C. Нагревают с такой скоростью, чтобы температура испытуемого образца, фиксируемая термометром, повышалась на 5°C-6°C в минуту; эту скорость нагревания поддерживают в течение всего испытания. Перемешивают испытуемый образец со скоростью в пределах от 90 до 120 об/мин. *В момент испытания на вспышку перемешивание прекращают, нажав на кнопку, затем вращая ручку, приводят в действие механизм, который открывает заслонку и опускает пламя.*

Если ожидаемая температура вспышки испытуемого образца составляет 110°C или ниже, первое испытание пламенем проводят при достижении температуры испытуемого образца на (23 ± 5) °C ниже ожидаемой температуры вспышки и далее с интервалами в 1°C. Перемешивание прерывают и проводят зажигание с помощью запуска механизма, расположенного на крышке, который управляет заслонкой и запальным устройством

таким образом, что пламя опускается в паровое пространство тигля в течение 0,5 с, остается в нижнем положении на 1 с и быстро возвращается в верхнее положение.

Если ожидаемая температура вспышки выше 110°C, первое испытание пламенем проводят при достижении температуры испытуемого образца на (23 ± 5) °C ниже ожидаемой температуры вспышки и далее с интервалами в 2°C. Перемешивание прерывают и проводят зажигание, для чего запускают расположенный на крышке механизм, который управляет заслонкой и зажигательным устройством таким образом, что пламя опускается в паровое пространство тигля в течение 0,5 с, остается в нижнем положении на 1 с и быстро возвращается в свое верхнее положение.

Если температура вспышки испытуемого продукта не известна, то проводят предварительное испытание при подходящей температуре. Первое поджигание проводят при температуре на 5°C выше начальной температуры.

В качестве наблюдаемой температуры вспышки записывают температуру испытуемого образца, которую показывает термометр в то время, когда пламенем запального устройства проводят зажигание внутри испытательного тигля.

Температуру вспышки нельзя путать с голубоватым ореолом, который иногда окружает источник зажигания перед тем, как он вызывает температуру вспышки.

Если температура, при которой наблюдается вспышка, отличается менее чем на 18°C и более чем на 28°C от температуры, при которой было проведено первое зажигание, результат считается недействительным. В этом случае испытание необходимо повторить с другой порцией образца, а температуру, при которой зажигательное устройство вводят впервые, подбирают таким образом, чтобы был получен достоверный результат, следовательно, температура вспышки должна быть на 18°C -28 °C выше температуры, при которой проводилось первое зажигание.

Метод В

Используя барометр, во время испытания записывают давление окружающей среды около испытательного аппарата. Испытательный тигель заполняют образцом до уровня, указанного соответствующей меткой. Тигель закрывают крышкой и помещают в нагревательную камеру. При этом следует убедиться в том, что фиксирующее или записывающее устройство работает нормально, затем вставляют термометр. Зажигают запальное пламя и регулируют таким образом, чтобы его диаметр был в пределах от 3 до 4 мм. На электронной панели управления устанавливают значение начальной температуры, скорость нагревания и периодичность измерений температуры вспышки (следуя инструкциям выше).

Начальная температура должна быть ниже предполагаемой температуры вспышки образца как минимум на 28°C. Нагревают с такой скоростью, чтобы температура испытуемого образца, фиксируемая термометром, поднималась со скоростью от 1°C до 1,5°C в минуту; эту скорость нагревания сохраняют во время всего испытания. Испытуемый образец перемешивают со скоростью (250 ± 10) об/мин. Испытание проводят как для метода А, за исключением требований, приведенных по скорости нагревания и скорости перемешивания.

Обработка результатов

Поправка на атмосферное давление

1. Вычисляют температуру вспышки с поправкой на стандартное атмосферное давление 101,325 кПа, 1,013 бар, 760 мм рт. ст. алгебраическим сложением найденной температуры и поправки, определенной по формуле (1) или (2), или (3).

$$\Delta t = \frac{101.325 - P}{3.3} \cdot 0.9 \quad (1)$$

$$\Delta t = \frac{1.013 - P}{0.33} \cdot 0.9 \quad (2)$$

$$\Delta t = 0.0362 \cdot (760 - P) \quad (3)$$

где P – фактическое атмосферное давление в (1) – кПа, (2) – барах, (3) – мм. рт. ст.

Допускается пользоваться поправками, вычисленными с погрешностью не более 1°С по формуле 3, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 – Поправки на атмосферное давление

Атмосферное давление			Поправки
кПа	бары	мм.рт. ст.	
84,8-88,4	0,848-0,884	636-663	+4
88,5-92,1	0,885-0,921	664-691	+3
92,2-95,7	0,922-0,957	692-718	+2
95,8-99,4	0,958-0,994	719-746	+1
103,2-106,8	1,032-1,068	774-801	-1

2. За результат испытания принимают среднее арифметическое не менее двух последовательных определений. Полученное значение температуры вспышки (°С) округляют до целого числа.

Точность метода

1. Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождения между ними не превышают значений, указанных в таблице 2.

2. Воспроизводимость

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95%-ной доверительной вероятностью), если расхождения между ними не превышают значений, указанных в таблице 2.

Таблица 2 – Достоверность результатов

Температура вспышки	Сходимость	Воспроизводимость
До 104	2	4
Св. 104	5	8

При проведении испытаний допускаемые расхождения между последовательными определениями не должны превышать значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3 – Допускаемые расхождения

Температура вспышки, °С	Допускаемые расхождения, °С
Нефтепродукты	
До 104	2
Св. 104	6
Химические органические продукты	
До 50	2
Св. 50	3

Содержание отчета и его форма

В своем рабочем журнале каждый студент записывает порядок выполнения задания, по результатам выполнения задания составляет таблицу по рекомендуемой форме. Результаты лабораторной работы анализируются студентом самостоятельно, делаются выводы, о соответствии испытуемого образца нормам, которые также отражаются в рабочем журнале. По окончании лабораторных работ рабочий журнал представляется для проверки преподавателю.

Условия и результаты испытаний регистрируют в отчете, по нижеприведенной форме.

Наименование, состав и физико-химические свойства исследуемой жидкости	
Условия в помещении:	
температура, °С	
атмосферное давление, кПа	
относительная влажность, %	

№	Метод	Начальная температура нагрева	Скорость нагрева	Периодичность измерений	Температура вспышки, полученная в ходе испытания	Температура вспышки по ГОСТ
1						
2						
...						

Вывод: _____

Таблица 5 - Характеристики огне- и взрывоопасных свойств некоторых горючих веществ

Вещество	Температура, °С		Пределы воспламенения (взрываемости) с воздухом			
	Вспышки в закрытом тигле	Самовоспламенения	Температурные, °С		Концентрационные, об %	
			нижний	верхний	нижний	верхний
Водород	-	510	-	-	4,10	75,00
Сероводород	-	290	-	-	4,30	45,50
Метан	-	640	-	-	5,00	15,00
Этан	-	530	-	-	3,00	12,50
Пропан	-	540	-	-	2,10	9,50
Пентан	-42	287	-	-	1,35	8,00
Бензол	-11	562	-14	13	1,40	7,10
Нефть туймазинская	-21	320	-21	-8	-	-
Автобензин А-76	-36	300	-36	-7	0,79	5,16
Реактивное топливо	28	220	20	57	1,20	7,10
Керосиновая фракция 200-230°С	62	260	43	80	-	-
Дизтопливо летнее	71	310	62	100	-	-
Дизтопливо зимнее	48	240	69	119	-	-
Мазут М-100	145	420	143	170	-	-
Масло промышленное	172	385	143	171	-	-

Контрольные вопросы

1. Что называют температурой вспышки?
2. Для чего служит показатель температуры вспышки?
3. Как изменяется температура вспышки с температурой кипения?
4. Как влияет на показатель давление?
5. Какие существуют стандартные методы определения температуры вспышки?
6. Почему данные полученные разными методами отличаются друг от друга?
7. На каком аппарате проводят испытание в закрытом тигле?
8. Чем отличаются методы определения температуры вспышки?
9. Как классифицируется топливо в зависимости от температуры вспышки?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение температуры помутнения дизельного топлива

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению низкотемпературных свойств нефтепродуктов.

Теоретическая часть

Нефтепродукты обладают рядом физико-химических свойств (показатели, характеризующие свойства и поведение продукта при использовании потребителем), которые можно подразделить на группы: оптические, электрические, моторные свойства и т.д. Низкотемпературные свойства нефти и нефтепродуктов позволяют оценивать их подвижность, а также косвенно наличие в них некоторых групп углеводородов. Особенно низкотемпературные свойства важны для дизельного топлива, так как позволяют оценить возможность использования при определенных температурах.

Дизельное топливо – жидкий продукт, использующийся как топливо в дизельном двигателе внутреннего сгорания. Обычно под этим термином понимают топливо, получающееся из керосино-газойлевых фракций прямой перегонки нефти.

Существует три марки дизельного топлива: летнее, зимнее и арктическое.

✓ *Летнее дизельное топливо:* Плотность: не более 860 кг/м³. Температура вспышки: 62 °С. Температура застывания: –5 °С. Получается смешением прямогонных, гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180—360 °С.

✓ *Зимнее дизельное топливо:* Плотность: не более 840 кг/м³. Температура вспышки: 40 °С. Температура застывания: –45 °С. Получается смешением прямогонных гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180—340 °С.

✓ *Арктическое дизельное топливо:* Плотность: не более 830 кг/м³. Температура вспышки: 35 °С. Температура застывания: –55 °С. Получается смешением прямогонных, гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180—320 °С.

При определении качества дизельного топлива наиболее важными являются следующие показатели:

✓ Температура помутнения – Температура, при которой происходит помутнение жидкости вследствие появления кристаллов парафина при ее охлаждении в заданных условиях.

✓ Предельная температура фильтруемости (на холодном фильтре) – наиболее высокая температура, при которой данный объем топлива не протекает через стандартизованную фильтрующую установку в течение определенного времени, при стандартизованных условиях охлаждения.

✓ Температура застывания – температура, при которой налитый в пробирку стандартных размеров испытуемый нефтепродукт при охлаждении застывает настолько, что при наклоне пробирки с испытуемой жидкостью под углом 45° уровень жидкости остается неподвижным в течение 1 мин.

Изменение текучести дизельного топлива проходит в три стадии:

1) при достижении температуры помутнения, парафины, присутствующие в топливе, переходят в твердое состояние. Визуально данную температуру можно определить по началу образования осадка. При помутнении топливо еще способно проходить через фильтры. В этих условиях двигатель, хотя и с некоторыми перебоями, но продолжает работать до тех пор, пока не начнется агломерация – соединение молекул парафинов.

2) при достижении предельной температуры фильтруемости дизтопливо забивает фильтр и перестает поступать в топливный насос высокого давления.

3) при достижении температуры потери текучести (застывания) молекулы Н-парафинов укрепляют связи до такой степени, что топливо превращается в желе. Топливо невозможно прокачать по топливной системе и подать в камеру сгорания.

Дизельное топливо, применяемое для дизельных двигателей, должно соответствовать требованиям, изложенным в межгосударственном стандарте ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009).

Для умеренной климатической зоны дизельное топливо условно разделяют по шести сортам: А,В,С,Д,Е,Ф; сорта А,В,С относятся к летним ДТ, сорта Д,Е,Ф – к переходным. В качестве определяющего параметра используется предельной температуры фильтруемости (табл.1). Для этих сортов дизельного топлива в умеренной климатической зоне температура помутнения не должна превышать -5 °С.

Таблица 1 – Сорта дизельного топлива по стандарту Евро-5

Наименование показателя	Сорт топлива					
	А	В	С	Д	Е	Ф
Предельная температура фильтруемости, °С, не ниже	+5	0	-5	-10	-15	-20

Для районов с холодным климатом дизельное топливо подразделяют на классы (табл.2).

Таблица 2 – Классы дизельного топлива для районов с холодным климатом

Наименование показателя	Класс топлива				
	Класс 0	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4
Температура помутнения, °С, не ниже	-10	-16	-22	-28	-34
Предельная температура фильтруемости, °С, не ниже	-20	-26	-32	-38	-44

Наиболее распространенным способом улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива является депарафинизация – процесс удаления нормальных парафиновых углеводородов из керосино-газойлевых и масляных фракций нефти. Так как нормальные углеводороды обладают высокой температурой застывания, их удаление из фракции снижает температуру застывания. Депарафинизация наиболее применима при создании зимних и арктических дизельных топлив. Принципиально используют две технологии депарафинизации:

1. Сольвентная. Определенный растворитель смешивают с исходной фракцией. Далее смесь охлаждают до требуемой температуры застывания, выпадающие в осадок нормальные парафины отфильтровывают, растворитель отгоняют от целевого продукта.
2. Каталитическая. На избирательных катализаторах при высоком давлении, температуре и избытке водорода длинные молекулы нормальных парафинов расщепляются и изомеризуются.

Альтернативным методом является использование депрессорных присадок. Их основное назначение – снижение температуры застывания и предельной температуры фильтруемости дизельных топлив. Главное действие депрессорной присадки — изменение формы и размера кристаллов парафина, формирующихся при понижении температуры дизельного топлива. Механизм действия депрессорных присадок определяется их способностью адсорбироваться (оседать) на возникающих из раствора кристаллах парафина и препятствовать образованию плотной кристаллической решетки. Вследствие этого, дальнейший рост кристаллов парафина затрудняется, уменьшается их способность к агрегации (соединению, слипанию).

Известные в настоящее время депрессорные присадки к дизельным топливам по их химической природе можно классифицировать следующим образом:

- сополимеры этилена с полярными мономерами (сополимеры этилен-винилацетата и их композиции, тройные сополимеры на основе этилена и винилацетата, сополимеры этилена с другими полярными мономерами);

- продукты полиолефинового типа (сополимеры этилен-пропилена, этилен-пропилен-диена и продукты их деструкции, сополимеры α -олефинов, модифицированные полиолефины);
- полиметакрилатные присадки (полиалкил(мет)акрилаты, сополимеры алкил(мет)акрилатов);
- химические вещества неполимерного типа (алкилнафталины; эфиры многоатомных кислот и спиртов; амиды, содержащие длинные алкилы).

Метод определения температур помутнения описан в ГОСТ 5066-91.

Определение температуры помутнения

Техника безопасности

Меры безопасности при работах с дизельным топливом:

При отравлении парами дизельного топлива наблюдаются те же признаки, что и при отравлении парами бензина (головная боль, головокружение, вялость, раздражение слизистых оболочек носа, глаз, кашель). Частое и длительное воздействие дизельного топлива раздражает слизистую оболочку и кожу человека.

✓ В помещениях для хранения и использования дизельных топлив запрещается применение открытого огня, а искусственное освещение должно быть выполнено во взрывобезопасном исполнении.

✓ В помещениях, где работают с дизельным топливом, нельзя пить, курить, принимать пищу. Загрязненные детали перед ремонтом необходимо погружать для очистки и обезвреживания в керосин.

✓ Заправку емкостей следует производить только закрытым способом. В закрытых плохо вентилируемых помещениях запрещается оставлять открытой тару с топливом.

✓ При работе не допускается использование инструмента, искрящего при ударе.

✓ При разливе необходимо собрать его в отдельную тару, место разлива протереть сухой тряпкой; при разливе на открытой площадке место разлива засыпать песком, затем удалить его.

✓ При попадании на кожу дизельного топлива следует смыть его теплой водой с мылом.

✓ При загорании топлива следует применять распыленную воду, пену, углекислый газ, перегретый пар.

✓ При работах с дизельным топливом следует применять специальную одежду в соответствии с нормами.

Меры безопасности при работе с криостатом:

✓ Все производимые действия на криостате должны производиться в присутствии преподавателя и/или лаборанта;

✓ Все действия в лаборатории производить только в защитной одежде (халат);

✓ Подключение производить только к розеткам, имеющим заземление;

✓ Нагревающиеся шланги и трубки должны быть закреплены и не должны соприкасаться с питающим кабелем;

✓ Необходимо обеспечить хорошую вентиляцию помещения;

✓ Отключайте прибор от электросети перед проведением профилактических работ.

Оборудование и материалы (подробнее см. Приложение ГОСТ 5066-91):

✓ Пробирки стеклянные с двойными стенками и запаянными боковыми отростками.

✓ Мешалки ручные или механические из нержавеющей стали, алюминия или стекла.

✓ Сосуд цилиндрический для охлаждающей смеси.

✓ Термометры ТН-6 по ТУ 92-887.019 и ТН-8 по ГОСТ 400 или аналогичные с ценой деления не более 1 °С, обеспечивающие измерение заданной температуры.

✓ Термометр жидкостный низкоградусный любого типа с градуировкой шкалы от минус 80 °С (для измерения температуры охлаждающей смеси).

✓ охлаждающая баня

В качестве охлаждающей бани применяется криостат низкотемпературный Proline RP 855 (рис.1,2).



Рисунок 1 – низкотемпературный криостат Proline



Подготовка к испытанию

1. Пробу испытуемого нефтепродукта хранят в бутылке, тщательно закупоренной пробкой. Перед испытанием температура нефтепродукта должна быть 18 - 20 °С. Нефтепродукт тщательно перемешивают в бутылке встряхиванием. При необходимости топливо перед испытанием профильтровывают через сухой фильтр, а при наличии воды сначала обезвоживают, взбалтывая в течение 10 - 15 мин со свежeproкаленным и измельченным сульфатом натрия или с зерненным хлористым кальцием, дают хорошо отстояться и затем фильтруют через сухой фильтр.

2. Для испытания подготавливают две чистые сухие пробирки с двойными стенками. Первая пробирка предназначена для испытания нефтепродукта в охлаждающей смеси. Вторую пробирку (с термометром и мешалкой) вставляют в качестве прозрачного эталона в прибор с зеркальным отражением света или при наличии хорошего проходящего света - в штатив для пробирок.

3. Каждую из пробирок закрывают пробкой с термометром и мешалкой. Термометр вставляют так, чтобы его ртутный резервуар находился в пробирке на расстоянии 15 мм от дна и на равном расстоянии от стенок.

Проведение испытания (для летнего дизельного топлива):

1. Пробирку с испытуемым топливом и термометром помещают в водяную баню с температурой от +80 до +100 °С и выдерживают до тех пор, пока топливо не примет температуру (50 ± 1) °С.

2. Пробирку с испытуемым топливом вынимают из водяной бани, охлаждают до температуры от +30 до +40 °С, а затем помещают в криостат.

3. С помощью клавиш ВВОД, ВВЕРХ и ВНИЗ криостат устанавливают на температуру -18°С. При этом испытуемое топливо в криостате охлаждается до +9 °С. Каждые 3 °С градуса пробирка с испытуемым топливом извлекается из криостата и производится определение начала помутнения.

4. Если при +9 °С помутнения образца не наблюдается, проводится дальнейшее охлаждение образца до -7 °С. Криостат устанавливают на -34 °С, при этом проверяют пробу на помутнение каждый 1 °С.

Проводят два определения. Для второго определения берут новый образец испытуемого топлива и наливают в предварительно вымытую и высушенную пробирку.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух определений. Результат округляют до целого числа.

Повторяемость: два результата определений, полученные в одной лаборатории, признаются достоверными (при 95 %-ном уровне доверительной вероятности), если расхождение между ними не превышает 1 °С.

Воспроизводимость: два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (при 95 %-ном уровне доверительной вероятности), если расхождение между ними не превышает 3 °С.

Задание: определить температуру помутнения исследуемого образца дизельного топлива, сравнить с данными ГОСТ и на основании данных анализа определить возможные области его применения (сезонные, климатические).

Содержание отчета: отчет должен содержать цель работы, задание, теоретический материал, описание оборудования и методики проведения испытания, численные показатели измеряемых величин, вывод о соответствии топлива регламенту и возможности его применения. Результаты измерения привести в таблице:

Показатель	Температура, полученная в результате эксперимента	Температурный интервал, указанный в ГОСТ
Температура помутнения		

Контрольные вопросы

- 1) Что такое физико-химические свойства нефтепродуктов?
- 2) Что такое дизельное топливо?
- 3) Назовите основные марки дизельного топлива и их характеристики.
- 4) Что такое температура помутнения?
- 5) Что такое температура застывания?
- 6) Что такое предельная температура фильтруемости?
- 7) Как определяются сорта и классы дизельного топлива?

- 8) Перечислите методы улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива.
- 9) Как классифицируются депрессорные присадки к дизельным топливам?
- 10) Каковы признаки отравления парами дизельного топлива?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение температуры застывания дизельного топлива

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению низкотемпературных свойств нефтепродуктов.

Теоретическая часть

Нефтепродукты обладают рядом физико-химических свойств (показатели, характеризующие свойства и поведение продукта при использовании потребителем), которые можно подразделить на группы: оптические, электрические, моторные свойства и т.д. Низкотемпературные свойства нефти и нефтепродуктов позволяют оценивать их подвижность, а также косвенно наличие в них некоторых групп углеводородов. Особенно низкотемпературные свойства важны для дизельного топлива, так как позволяют оценить возможность использования при определенных температурах.

Дизельное топливо – жидкий продукт, использующийся как топливо в дизельном двигателе внутреннего сгорания. Обычно под этим термином понимают топливо, получающееся из керосино-газойлевых фракций прямой перегонки нефти.

Существует три марки дизельного топлива: летнее, зимнее и арктическое.

✓ *Летнее дизельное топливо:* Плотность: не более 860 кг/м³. Температура вспышки: 62 °С. Температура застывания: –5 °С. Получается смешением прямогонных, гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180—360 °С.

✓ *Зимнее дизельное топливо:* Плотность: не более 840 кг/м³. Температура вспышки: 40 °С. Температура застывания: –45 °С. Получается смешением прямогонных гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180—340 °С.

✓ *Арктическое дизельное топливо:* Плотность: не более 830 кг/м³. Температура вспышки: 35 °С. Температура застывания: –55 °С. Получается смешением прямогонных, гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180—320 °С.

При определении качества дизельного топлива наиболее важными являются следующие показатели:

✓ Температура помутнения – Температура, при которой происходит помутнение жидкости вследствие появления кристаллов парафина при ее охлаждении в заданных условиях.

✓ Предельная температура фильтруемости (на холодном фильтре) – наиболее высокая температура, при которой данный объем топлива не протекает через стандартизованную фильтрующую установку в течение определенного времени, при стандартизованных условиях охлаждения.

✓ Температура застывания – температура, при которой налитый в пробирку стандартных размеров испытуемый нефтепродукт при охлаждении застывает настолько, что при наклоне пробирки с испытуемой жидкостью под углом 45° уровень жидкости остается неподвижным в течение 1 мин.

Изменение текучести дизельного топлива проходит в три стадии:

1) при достижении температуры помутнения, парафины, присутствующие в топливе, переходят в твердое состояние. Визуально данную температуру можно определить по началу образования осадка. При помутнении топливо еще способно проходить через фильтры. В этих условиях двигатель, хотя и с некоторыми перебоями, но продолжает работать до тех пор, пока не начнется агломерация – соединение молекул парафинов.

2) при достижении предельной температуры фильтруемости дизтопливо забивает фильтр и перестает поступать в топливный насос высокого давления.

3) при достижении температуры потери текучести (застывания) молекулы Н-парафинов укрепляют связи до такой степени, что топливо превращается в желе. Топливо невозможно прокачать по топливной системе и подать в камеру сгорания.

Дизельное топливо, применяемое для дизельных двигателей, должно соответствовать требованиям, изложенным в межгосударственном стандарте ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009).

Для умеренной климатической зоны дизельное топливо условно разделяют по шести сортам: А, В, С, D, E, F; сорта А, В, С относятся к летним ДТ, сорта D, E, F – к переходным. В качестве определяющего параметра используется предельной температуры фильтруемости (табл.1). Для этих сортов дизельного топлива в умеренной климатической зоне температура помутнения не должна превышать -5 °С.

Таблица 1 – Сорта дизельного топлива по стандарту Евро-5

Наименование показателя	Сорт топлива					
	А	В	С	D	E	F
Предельная температура фильтруемости, °С, не ниже	+5	0	-5	-10	-15	-20

Для районов с холодным климатом дизельное топливо подразделяют на классы (табл.2).

Таблица 2 – Классы дизельного топлива для районов с холодным климатом

Наименование показателя	Класс топлива				
	Класс 0	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4
Температура помутнения, °С, не ниже	-10	-16	-22	-28	-34
Предельная температура фильтруемости, °С, не ниже	-20	-26	-32	-38	-44

Наиболее распространенным способом улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива является депарафинизация – процесс удаления нормальных парафиновых углеводородов из керосино-газойлевых и масляных фракций нефти. Так как нормальные углеводороды обладают высокой температурой застывания, их удаление из фракции снижает температуру застывания. Депарафинизация наиболее применима при создании зимних и арктических дизельных топлив. Принципиально используют две технологии депарафинизации:

3. Сольвентная. Определенный растворитель смешивают с исходной фракцией. Далее смесь охлаждают до требуемой температуры застывания, выпадающие в осадок нормальные парафины отфильтровывают, растворитель отгоняют от целевого продукта.
4. Каталитическая. На избирательных катализаторах при высоком давлении, температуре и избытке водорода длинные молекулы нормальных парафинов расщепляются и изомеризуются.

Альтернативным методом является использование депрессорных присадок. Их основное назначение – снижение температуры застывания и предельной температуры фильтруемости дизельных топлив. Главное действие депрессорной присадки – изменение формы и размера кристаллов парафина, формирующихся при понижении температуры дизельного топлива. Механизм действия депрессорных присадок определяется их способностью адсорбироваться (оседать) на возникающих из раствора кристаллах парафина и препятствовать образованию плотной кристаллической решетки. Вследствие этого, дальнейший рост кристаллов парафина затрудняется, уменьшается их способность к агрегации (соединению, слипанию).

Известные в настоящее время депрессорные присадки к дизельным топливам по их химической природе можно классифицировать следующим образом:

- сополимеры этилена с полярными мономерами (сополимеры этилен-винилацетата и их композиции, тройные сополимеры на основе этилена и винилацетата, сополимеры этилена с другими полярными мономерами);

- продукты полиолефинового типа (сополимеры этилен-пропилена, этилен-пропилен-диена и продукты их деструкции, сополимеры α -олефинов, модифицированные полиолефины);
- полиметакрилатные присадки (полиалкил(мет)акрилаты, сополимеры алкил(мет)акрилатов);
- химические вещества неполимерного типа (алкилнафталины; эфиры многоатомных кислот и спиртов; амиды, содержащие длинные алкилы).

Метод определения температуры застывания описан в ГОСТ 20287-91.

Техника безопасности

Меры безопасности при работах с дизельным топливом:

При отравлении парами дизельного топлива наблюдаются те же признаки, что и при отравлении парами бензина (головная боль, головокружение, вялость, раздражение слизистых оболочек носа, глаз, кашель). Частое и длительное воздействие дизельного топлива раздражает слизистую оболочку и кожу человека.

- ✓ В помещениях для хранения и использования дизельных топлив запрещается применение открытого огня, а искусственное освещение должно быть выполнено во взрывобезопасном исполнении.
- ✓ В помещениях, где работают с дизельным топливом, нельзя пить, курить, принимать пищу. Загрязненные детали перед ремонтом необходимо погружать для очистки и обезвреживания в керосин.
- ✓ Заправку емкостей следует производить только закрытым способом. В закрытых плохо вентилируемых помещениях запрещается оставлять открытой тару с топливом.
- ✓ При работе не допускается использование инструмента, искрящего при ударе.
- ✓ При разливе необходимо собрать его в отдельную тару, место разлива протереть сухой тряпкой; при разливе на открытой площадке место разлива засыпать песком, затем удалить его.
- ✓ При попадании на кожу дизельного топлива следует смыть его теплой водой с мылом.
- ✓ При загорании топлива следует применять распыленную воду, пену, углекислый газ, перегретый пар.
- ✓ При работах с дизельным топливом следует применять специальную одежду в соответствии с нормами.

Меры безопасности при работе с криостатом:

- ✓ Все производимые действия на криостате должны производиться в присутствии преподавателя и/или лаборанта;
- ✓ Все действия в лаборатории производить только в защитной одежде (халат);
- ✓ Подключение производить только к розеткам, имеющим заземление;
- ✓ Нагревающиеся шланги и трубки должны быть закреплены и не должны соприкасаться с питающим кабелем;
- ✓ Необходимо обеспечить хорошую вентиляцию помещения;
- ✓ Отключайте прибор от электросети перед проведением профилактических работ.

Определение температуры застывания

Сущность метода определения температуры застывания заключается в предварительном нагревании образца с последующим охлаждением его с заданной скоростью до температуры, при которой образец остается неподвижным.

Оборудование и материалы (подробнее см. ГОСТ 20287-91):

- ✓ Пробирка стеклянная со сферическим дном. На наружной боковой поверхности пробирки на расстоянии 30 мм от дна должна быть несмываемая кольцевая метка.
- ✓ Муфта стеклянная с вогнутым или сферическим дном
- ✓ Пробка корковая или резиновая, соответствующая внутреннему диаметру пробирки, с отверстием в центре для термометра.
- ✓ Термометры типа ТИН-3, ТН-8 по ГОСТ 400, ТН-6 по ТУ92.887017.

- ✓ Термометр любого типа для измерения температуры охлажденной смеси с градуировкой шкалы 1 °С.
- ✓ Охлаждающая баня
В качестве охлаждающей бани применяется криостат низкотемпературный Proline RP 855 (рис.1,2).



Рисунок 1 – низкотемпературный криостат Proline



Подготовка к испытанию

1. Пробу испытуемого нефтепродукта хранят в бутылке, тщательно закупоренной пробкой. Перед испытанием температура нефтепродукта должна быть 18 - 20 °С. Нефтепродукт тщательно перемешивают в бутылке встряхиванием. При необходимости топливо перед испытанием профильтровывают через сухой фильтр, а при наличии воды сначала обезвоживают, взбалтывая в течение 10 - 15 мин со свежeproкаленным и измельченным сульфатом натрия или с зерненным хлористым кальцием, дают хорошо отстояться и затем фильтруют через сухой фильтр.

2. Для испытания подготавливают две чистые сухие пробирки с двойными стенками. Первая пробирка предназначена для испытания нефтепродукта в охлаждающей смеси. Вторую пробирку (с термометром и мешалкой) вставляют в качестве прозрачного эталона в прибор с зеркальным отражением света или при наличии хорошего проходящего света - в штатив для пробирок.

3. Каждую из пробирок закрывают пробкой с термометром и мешалкой. Термометр вставляют так, чтобы его ртутный резервуар находился в пробирке на расстоянии 15 мм от дна и на равном расстоянии от стенок.

Проведение испытания (для летнего дизельного топлива):

1. При наличии воды нефтепродукт обезвоживают. Значительное количество воды удаляют предварительным отстаиванием и последующим сливанием нефтепродукта. Дальнейшая осушка продуктов достигается различными методами.

2. Обезвоженный продукт наливают в сухую чистую стеклянную пробирку до метки так, чтобы он не растекался по стенкам пробирки. В пробирку при помощи корковой пробки плотно вставляют соответствующий термометр, укрепляя его так, чтобы он проходил по оси пробирки, а его резервуар находился на расстоянии 8 - 10 мм от дна пробирки.

3. Пробирку с продуктом и термометром помещают в водяную баню, нагретую предварительно до температуры $(50 \pm 1) ^\circ\text{C}$, и выдерживают до тех пор, пока продукт не примет температуру бани.

4.1. Пробирку с продуктом и термометром вынимают из водяной бани, насухо вытирают ее снаружи и укрепляют при помощи пробки в муфте так, чтобы ее стенки находились приблизительно на одинаковом расстоянии от стенок муфты.

Пробирки с муфтой закрепляют в держателе штатива в вертикальном положении и оставляют при комнатной температуре до тех пор, пока нефтепродукт не охладится до $(35 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

4.2. С помощью клавиш ВВОД, ВВЕРХ и ВНИЗ криостат устанавливают на температуру -18°C . При этом испытуемое топливо в криостате охлаждается до $+9 ^\circ\text{C}$.

4.3. Если при $+9 ^\circ\text{C}$ застывания образца не наблюдается, проводится дальнейшее охлаждение образца до $-7 ^\circ\text{C}$. Криостат устанавливают на $-34 ^\circ\text{C}$, при этом проверяют пробу каждый $1 ^\circ\text{C}$. При необходимости проводят охлаждение образца до $-24 ^\circ\text{C}$, устанавливая криостат на температуру $-51 ^\circ\text{C}$.

Когда продукт в пробирке примет температуру, намеченную для определения застывания, пробирку наклоняют под углом 45° и, не вынимая из охлаждающей смеси, держат в таком положении в течение 1 мин.

4.4. После нахождения границы застывания (переход от подвижности к неподвижности или наоборот) определение повторяют, понижая или повышая температуру испытания на 2°C до тех пор, пока не будет установлена такая температура, при которой мениск продукта остается неподвижным, а при повторном испытании при температуре на $2 ^\circ\text{C}$ выше он сдвигается. Эту температуру фиксируют, как установленную для данного опыта.

4.5. Для установления температуры застывания продукта проводят два определения, начиная второе определение с температуры на $2 ^\circ\text{C}$ выше установленной при первом определении. За температуру застывания испытуемого нефтепродукта принимают среднее арифметическое результатов двух определений.

Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными с 95 %-ной доверительной вероятностью, если расхождение между ними не превышает $2 ^\circ\text{C}$.

Воспроизводимость

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными с 95 %-ной доверительной вероятностью, если расхождение между ними не превышает 8 °С.

Задание: определить температуру застывания исследуемого образца дизельного топлива, сравнить с данными ГОСТ и на основании данных анализа определить возможные области его применения (сезонные, климатические).

Содержание отчета: отчет должен содержать цель работы, задание, теоретический материал, описание оборудования и методики проведения испытания, численные показатели измеряемых величин, вывод о соответствии топлива регламенту и возможности его применения. Результаты измерения привести в таблице:

Показатель	Температура, полученная в результате эксперимента	Температурный интервал, указанный в ГОСТ
Температура застывания		

Контрольные вопросы

- 1) Что такое физико-химические свойства нефтепродуктов?
- 2) Что такое дизельное топливо?
- 3) Назовите основные марки дизельного топлива и их характеристики.
- 4) Что такое температура помутнения?
- 5) Что такое температура застывания?
- 6) Что такое предельная температура фильтруемости?
- 7) Как определяются сорта и классы дизельного топлива?
- 8) Перечислите методы улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива.
- 9) Как классифицируются депрессорные присадки к дизельным топливам?
- 10) Каковы признаки отравления парами дизельного топлива?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимов, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение температуры предельной фильтруемости дизельного топлива

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению низкотемпературных свойств нефтепродуктов.

Теоретическая часть

Нефтепродукты обладают рядом физико-химических свойств (показатели, характеризующие свойства и поведение продукта при использовании потребителем), которые можно подразделить на группы: оптические, электрические, моторные свойства и т.д. Низкотемпературные свойства нефти и нефтепродуктов позволяют оценивать их подвижность, а также косвенно наличие в них некоторых групп углеводородов. Особенно низкотемпературные свойства важны для дизельного топлива, так как позволяют оценить возможность использования при определенных температурах.

Дизельное топливо – жидкий продукт, использующийся как топливо в дизельном двигателе внутреннего сгорания. Обычно под этим термином понимают топливо, получающееся из керосино-газойлевых фракций прямой перегонки нефти.

Существует три марки дизельного топлива: летнее, зимнее и арктическое.

✓ *Летнее дизельное топливо:* Плотность: не более 860 кг/м³. Температура вспышки: 62 °С. Температура застывания: –5 °С. Получается смешением прямогонных, гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180—360 °С.

✓ *Зимнее дизельное топливо:* Плотность: не более 840 кг/м³. Температура вспышки: 40 °С. Температура застывания: –45 °С. Получается смешением прямогонных гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180—340 °С.

✓ *Арктическое дизельное топливо:* Плотность: не более 830 кг/м³. Температура вспышки: 35 °С. Температура застывания: –55 °С. Получается смешением прямогонных, гидроочищенных и вторичного происхождения углеводородных фракций с температурой выкипания 180—320 °С.

При определении качества дизельного топлива наиболее важными являются следующие показатели:

✓ Температура помутнения – Температура, при которой происходит помутнение жидкости вследствие появления кристаллов парафина при ее охлаждении в заданных условиях.

✓ Предельная температура фильтруемости (на холодном фильтре) – наиболее высокая температура, при которой данный объем топлива не протекает через стандартизованную фильтрующую установку в течение определенного времени, при стандартизованных условиях охлаждения.

✓ Температура застывания – температура, при которой налитый в пробирку стандартных размеров испытуемый нефтепродукт при охлаждении застывает настолько, что при наклоне пробирки с испытуемой жидкостью под углом 45° уровень жидкости остается неподвижным в течение 1 мин.

Изменение текучести дизельного топлива проходит в три стадии:

1) при достижении температуры помутнения, парафины, присутствующие в топливе, переходят в твердое состояние. Визуально данную температуру можно определить по началу образования осадка. При помутнении топливо еще способно проходить через фильтры. В этих условиях двигатель, хотя и с некоторыми перебоями, но продолжает работать до тех пор, пока не начнется агломерация – соединение молекул парафинов.

2) при достижении предельной температуры фильтруемости дизтопливо забивает фильтр и перестает поступать в топливный насос высокого давления.

3) при достижении температуры потери текучести (застывания) молекулы Н-парафинов укрепляют связи до такой степени, что топливо превращается в желе. Топливо невозможно прокачать по топливной системе и подать в камеру сгорания.

Дизельное топливо, применяемое для дизельных двигателей, должно соответствовать требованиям, изложенным в межгосударственном стандарте ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009).

Для умеренной климатической зоны дизельное топливо условно разделяют по шести сортам: А, В, С, D, E, F; сорта А, В, С относятся к летним ДТ, сорта D, E, F – к переходным. В качестве определяющего параметра используется предельной температуры фильтруемости (табл.1). Для этих сортов дизельного топлива в умеренной климатической зоне температура помутнения не должна превышать -5 °С.

Таблица 1 – Сорта дизельного топлива по стандарту Евро-5

Наименование показателя	Сорт топлива					
	А	В	С	D	E	F
Предельная температура фильтруемости, °С, не ниже	+5	0	-5	-10	-15	-20

Для районов с холодным климатом дизельное топливо подразделяют на классы (табл.2).

Таблица 2 – Классы дизельного топлива для районов с холодным климатом

Наименование показателя	Класс топлива				
	Класс 0	Класс 1	Класс 2	Класс 3	Класс 4
Температура помутнения, °С, не ниже	-10	-16	-22	-28	-34
Предельная температура фильтруемости, °С, не ниже	-20	-26	-32	-38	-44

Наиболее распространенным способом улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива является депарафинизация – процесс удаления нормальных парафиновых углеводородов из керосино-газойлевых и масляных фракций нефти. Так как нормальные углеводороды обладают высокой температурой застывания, их удаление из фракции снижает температуру застывания. Депарафинизация наиболее применима при создании зимних и арктических дизельных топлив. Принципиально используют две технологии депарафинизации:

5. Сольвентная. Определенный растворитель смешивают с исходной фракцией. Далее смесь охлаждают до требуемой температуры застывания, выпадающие в осадок нормальные парафины отфильтровывают, растворитель отгоняют от целевого продукта.

6. Каталитическая. На избирательных катализаторах при высоком давлении, температуре и избытке водорода длинные молекулы нормальных парафинов расщепляются и изомеризуются.

Альтернативным методом является использование депрессорных присадок. Их основное назначение – снижение температуры застывания и предельной температуры фильтруемости дизельных топлив. Главное действие депрессорной присадки — изменение формы и размера кристаллов парафина, формирующихся при понижении температуры дизельного топлива. Механизм действия депрессорных присадок определяется их способностью адсорбироваться (оседать) на возникающих из раствора кристаллах парафина и препятствовать образованию плотной кристаллической решетки. Вследствие этого, дальнейший рост кристаллов парафина затрудняется, уменьшается их способность к агрегации (соединению, слипанию).

Известные в настоящее время депрессорные присадки к дизельным топливам по их химической природе можно классифицировать следующим образом:

- сополимеры этилена с полярными мономерами (сополимеры этилен-винилацетата и их композиции, тройные сополимеры на основе этилена и винилацетата, сополимеры этилена с другими полярными мономерами);
- продукты полиолефинового типа (сополимеры этилен-пропилена, этилен-пропилен-диена и продукты их деструкции, сополимеры α -олефинов, модифицированные полиолефины);
- полиметакрилатные присадки (полиалкил(мет)акрилаты, сополимеры алкил(мет)акрилатов);
- химические вещества неполимерного типа (алкилнафталины; эфиры многоатомных кислот и спиртов; амиды, содержащие длинные алкилы).

Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре описан в ГОСТ 22254-92.

Техника безопасности

Меры безопасности при работах с дизельным топливом:

При отравлении парами дизельного топлива наблюдаются те же признаки, что и при отравлении парами бензина (головная боль, головокружение, вялость, раздражение слизистых оболочек носа, глаз, кашель). Частое и длительное воздействие дизельного топлива раздражает слизистую оболочку и кожу человека.

- ✓ В помещениях для хранения и использования дизельных топлив запрещается применение открытого огня, а искусственное освещение должно быть выполнено во взрывобезопасном исполнении.
- ✓ В помещениях, где работают с дизельным топливом, нельзя пить, курить, принимать пищу. Загрязненные детали перед ремонтом необходимо погружать для очистки и обезвреживания в керосин.
- ✓ Заправку емкостей следует производить только закрытым способом. В закрытых плохо вентилируемых помещениях запрещается оставлять открытой тару с топливом.
- ✓ При работе не допускается использование инструмента, искрящего при ударе.
- ✓ При разливе необходимо собрать его в отдельную тару, место разлива протереть сухой тряпкой; при разливе на открытой площадке место разлива засыпать песком, затем удалить его.
- ✓ При попадании на кожу дизельного топлива следует смыть его теплой водой с мылом.
- ✓ При загорании топлива следует применять распыленную воду, пену, углекислый газ, перегретый пар.
- ✓ При работах с дизельным топливом следует применять специальную одежду в соответствии с нормами.

Меры безопасности при работе с криостатом:

- ✓ Все производимые действия на криостате должны производиться в присутствии преподавателя и/или лаборанта;
- ✓ Все действия в лаборатории производить только в защитной одежде (халат);
- ✓ Подключение производить только к розеткам, имеющим заземление;
- ✓ Нагревающиеся шланги и трубки должны быть закреплены и не должны соприкасаться с питающим кабелем;
- ✓ Необходимо обеспечить хорошую вентиляцию помещения;
- ✓ Отключайте прибор от электросети перед проведением профилактических работ.

Определение предельной температуры фильтруемости

Метод заключается в постепенном охлаждении испытуемого топлива с интервалами в 1 °С и стенании его через проволочную фильтрационную сетку при вакууме 1961 Па [20 мбар]. Определение ведут до температуры, при которой кристаллы парафина, выделенного из раствора на фильтр, вызывают прекращение или замедление протекания в такой степени, что время наполнения пипетки превышает 60 с, или топливо не стекает полностью обратно в измерительный сосуд.



Рисунок 1 – низкотемпературный криостат Proline



Оборудование и материалы (подробнее см. ГОСТ 22254-92):

- ✓ Измерительный сосуд цилиндрический, плоскодонный из прозрачного стекла, соответствующей объему 45 см³.
- ✓ Металлический кожух латунный, цилиндрический.
- ✓ Вакуумная установка
- ✓ Пипетка с фильтром
- ✓ Термометры с пределами измерения от -30 до +50 °С - для определения предельной температуры фильтруемости до -30 °С, от -80 до +20 °С - для определения предельной температуры фильтруемости ниже -30 °С, термометр для охлаждающей бани с пределами измерения температур от -80 до +20 °С.
- ✓ Охлаждающая баня

Методика проведения испытания (см. ГОСТ 22254-92):

1. Измерительный сосуд наполняют испытуемым топливом до метки 45 см³.
2. Проводится сборка фильтра, в пробку помещается пипетка, фильтр и термометр.
3. Измерительный сосуд закрывают пробкой с находящимися в ней пипеткой с фильтром и соответствующим термометром. При ожидаемой предельной температуре фильтруемости ниже -30 °С применяют термометр с низшими пределами температур. Во время испытания термометр нельзя менять. Аппаратуру устанавливают таким образом, чтобы нижняя часть фильтра находилась на дне измерительного сосуда; термометр устанавливают параллельно пипетке и таким образом, чтобы шарик термометра не должен соприкасаться ни со стенкой измерительного сосуда, ни с фильтром.
4. Кожух помещают вертикально в охлаждающей бане, в которой поддерживают температуру -34 (± 0,5) °С. Измерительный сосуд помещают в кожух в стабильном вертикальном положении.
5. При открытом запорном кране соединяют пипетку с вакуумной установкой при помощи гибких шлангов, присоединенных к крану. Включают вакуум и устанавливают воздушный поток так, чтобы U-образный манометр показывал падение давления 20 мбар водяного столба во время всего испытания.
6. Определение начинают сразу после помещения измерительного сосуда в кожух. Если температура помутнения пробы известна, допускается начинать определение в момент, когда проба охлаждена до температуры, которая выше температуры помутнения не менее чем на 5 °С. В первом этапе охлаждения всегда надо применять баню с температурой -34 (± 0,5) °С. Когда температура пробы достигнет соответствующей величины, устанавливают запорный кран, так чтобы фильтр был соединен с вакуумом, вызывая всасывание пробы топлива через фильтрационную сетку в пипетку, одновременно включают секундомер. Когда топливо дойдет до метки на пипетке, останавливают секундомер и устанавливают кран в начальном положении, чтобы проба могла стечь в измерительный сосуд.
7. Операцию повторяют после каждого снижения температуры пробы на 1 °С до достижения температуры, при которой течение через фильтр прекращается, или пипетка не наполняется до метки в течение 60 с. Записывают температуру начала последней фильтрации. Если после охлаждения проба заполняет пипетку до метки не дольше 60 с, но не стекает обратно в измерительный сосуд после установления крана в первоначальном положении, то надо записать температуру начала фильтрации.
8. Если при температуре минус 20 °С не прекращается течение топлива через фильтр, дальнейшее охлаждение ведут в охлаждающей бане с температурой -51 (± 1) °С и повторяют операцию после каждого снижения температуры на 1 °С.
9. Если при температуре минус 35 °С не прекращается течение топлива через фильтр, дальнейшее охлаждение ведут в бане с температурой -67 (± 2) °С.

Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем в одной лаборатории, признаются достоверными (при доверительной вероятности 95 %), если расхождение между ними не превышает 1 °С.

Воспроизводимость

Два результата испытаний, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными, если расхождение между ними не превышает 2 °С.

Задание: определить предельную температуру фильтруемости исследуемого образца дизельного топлива, сравнить с данными ГОСТ и на основании данных анализа определить возможные области его применения (сезонные, климатические).

Содержание отчета: отчет должен содержать цель работы, задание, теоретический материал, описание оборудования и методики проведения испытания,

численные показатели измеряемых величин, вывод о соответствии топлива регламенту и возможности его применения. Результаты измерения привести в таблице:

Показатель	Температура, полученная в результате эксперимента	Температурный интервал, указанный в ГОСТ
Предельная температура фильтруемости		

Контрольные вопросы

- 1) Что такое физико-химические свойства нефтепродуктов?
- 2) Что такое дизельное топливо?
- 3) Назовите основные марки дизельного топлива и их характеристики.
- 4) Что такое температура помутнения?
- 5) Что такое температура застывания?
- 6) Что такое предельная температура фильтруемости?
- 7) Как определяются сорта и классы дизельного топлива?
- 8) Перечислите методы улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива.
- 9) Как классифицируются депрессорные присадки к дизельным топливам?
- 10) Каковы признаки отравления парами дизельного топлива?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение фракционного состава дизельного топлива

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению фракционного состава нефтепродуктов на дистилляционной установке SETASTILL.

Теоретическая часть

Поскольку нефть и нефтепродукты представляют собой многокомпонентную непрерывную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, то обычными методами перегонки не удастся разделить их на индивидуальные соединения со строго определенной температурой кипения при данном давлении.

Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами. В условиях лабораторной или промышленной перегонки отдельные нефтяные фракции отгоняются при постепенно повышающейся температуре кипения. Следовательно, нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами начала кипения (НК) и конца кипения (КК).

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

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

Простая дистилляция – когда образующиеся при испарении пары нефти полностью конденсируют;

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

Ректификация – дистилляция с многократно повторяющейся дефлегмацией паров и одновременным испарением низкокипящих компонентов из образующейся флегмы, чем достигают максимальной концентрации низкокипящих фракций в парах до их полной конденсации.

При исследовании качества новой нефти фракционный состав их определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками (например, на АРН–2). Это позволяет значительно улучшить четкость разделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура – выход фракций в процентах массовых (% масс.) или процентах объемных (% об.). Отбор фракций до 200 °С проводится при атмосферном давлении, а более высококипящих – под вакуумом во избежание термического разложения. По принятой методике от начала кипения до 300 °С отбирают десятиградусные, а затем пятидесятиградусные фракции до температуры КК от 475 до 550 °С.

Таким образом, фракционный состав нефти (кривая ИТК) показывает потенциальное содержание в них отдельных нефтяных фракций, являющихся основой для получения товарных нефтепродуктов (табл. 1).

Разгонка по Энглеру с целью определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов представляет процесс простой (фракционной) перегонки, проводимый на лабораторной установке в стандартных условиях. Проведем его технологический анализ.

Перегонку проводят путем постепенного испарения жидкости, находящейся в перегонном кубе. Образующиеся пары отводятся и конденсируются.

Таблица 1-Основные (широкие) фракции нефти

Фракция	Температурный предел кипения, °C
Бензиновая фракция	выкипает до 180
Бензин легкий	выкипает до 150
Бензин тяжелый	150-200
Лигроиновая фракция (тяжелая нефтя)	140-180
Керосиновая фракция	180-240
Дизельная фракция, соляровый дистиллят, легкий или атмосферный газойль	240-350
Мазут, масляная фракция, остаточный Дистиллят	выкипает до 350
Вакуумная перегонка для получения топлив	
Вакуумный дистиллят, вакуумный газойль	350-500
Гудрон	выше 500
Вакуумная перегонка для получения масел	
Легкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят)	350-420
Средняя масляная фракция (машинный дистиллят)	420-490
Полугудрон, гудрон	выше 400

Если простая перегонка проводится периодически, то в ходе отгонки содержание легких компонентов в кубовой жидкости уменьшается. Вместе с тем, изменяется во времени и состав дистиллята, который обедняется низкокипящими компонентами по мере протекания процесса. В связи с этим отбирают несколько фракций дистиллята, имеющих различный состав. Простая перегонка, проводимая с получением конечного продукта разного состава, называется фракционной, или дробной, перегонкой. В этой связи используют следующие термины: температура начала кипения - температура, отмеченная (скорректированная, если необходимо) в момент падения первой капли конденсата с конца холодильника во время перегонки в стандартных условиях. Температура конца кипения - максимальная температура, отмеченная (скорректированная, если необходимо) в период завершающей стадии перегонки в стандартных условиях. Это обычно происходит после выпаривания всей жидкости со дна колбы. Максимальная температура часто используется как синоним температуры конца кипения.

Температура конца перегонки (выпаривания) - температура, отмеченная (скорректированная, если необходимо) в момент испарения последней капли жидкости со дна колбы во время перегонки в стандартных условиях. Капли или пленка жидкости на стенке колбы или термометра не учитываются. Примечание - На практике чаще применяют термин «температура конца кипения», чем «выпаривания». Последняя может быть использована для дистиллятов специального назначения, например, применяемых в лакокрасочной промышленности. Термин «температура выпаривания» применяется вместо температуры конца кипения при испытании образцов, когда точность определения

температуры кипения не удовлетворяет требованиям. Температура разложения - показание термометра, соответствующее первым признакам термического разложения в колбе. Примечание - Характерными признаками термического разложения являются выделение белых паров и неустойчивые показания термометра, которые обычно уменьшаются после любой попытки отрегулировать нагрев.

Объем отогнанного продукта - объем конденсата в кубических сантиметрах в мерном цилиндре, который отмечают одновременно с показанием термометра. Отгон (выход) - максимальный объем конденсата в процентах. Восстановленный общий отгон - сумма объема конденсата в мерном цилиндре и остатка в колбе, определенная в соответствии с 5.4.8, в процентах. Потери - разность между 100 и восстановленным общим объемом, в процентах. Остаток - разность восстановленного общего отгона и отгона (выхода), в процентах, или объем остатка в кубических сантиметрах при непосредственном его измерении. Выпаривание - сумма отогнанного продукта (выхода) и потерь, в процентах.

В периодически действующей установке для фракционной перегонки (рис. 1) исходную смесь загружают в перегонный куб, снабженный обогревателем, и доводят до кипения. Пары отводят в конденсатор-холодильник. Фракции поступают последовательно в отдельные сборники. По окончании операции остаток сливают из куба, после чего в него вновь загружают разделяемую смесь.

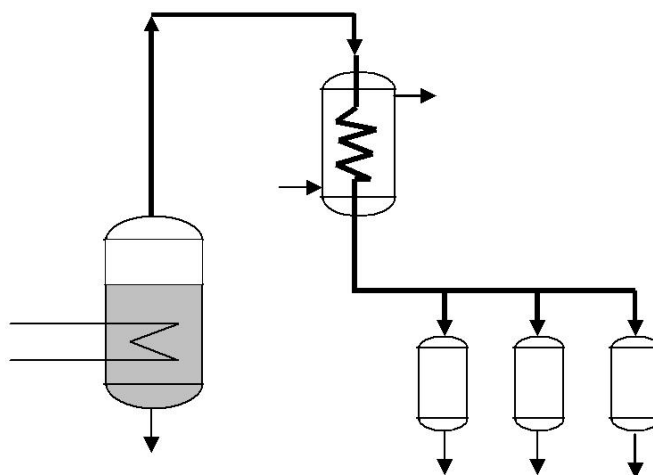


Рис.1 Схема установки для фракционной перегонки нефти и нефтяных фракций

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые разгонки по Энглеру нефтей Коми и Пермской области.

Расчет простой перегонки обычно имеет целью определить массу жидкости, которую необходимо перегнать, для того чтобы получить в кубе остаток заданного состава и дистиллят требуемого среднего состава.

Однократное испарение. В нефтеподготовке и переработке широко используются процессы испарения жидкого и конденсации газообразного видов сырья.

В инженерных расчетах условно рассматриваются так называемые равновесные процессы испарения и конденсации, протекающие бесконечно медленно. Исключение фактора времени при рассмотрении равновесных процессов удобно, так как позволяет применять к этим процессам в каждый данный момент все уравнения и графические зависимости, характеризующие условия равновесия.

Процессы испарения и конденсации можно осуществлять однократным, многократным и постепенным способами. На установках нефтеподготовки и переработки

процессы полного или частичного испарения (либо конденсации) многокомпонентной или сложной нефтяной смеси в основном производят однократным способом.

Это объясняется тем, что при одной и той же конечной температуре частичное однократное испарение (ОИ) дает больше отгона, а частичная однократная конденсация (ОК) - больше конденсата, чем процессы, осуществляемые многократным или постепенным способами.

Однократное испарение - это процесс, при котором в течение всего периода сообщения системе тепла жидкую и образующуюся паровую фазы не разделяют, а по достижении известной конечной температуры нагрева -разделяют в один прием, т.е. однократно.

Отношение массы паров, образовавшихся в результате однократного испарения, к массе исходной жидкости называют долей отгона

$$\text{емл} = m_{ly}/m_{l0} = m_{ly}/(m_{lx}+m_{ly}),$$

$$\text{емс} = m_{sy}/m_{s0} = m_{sy}/(m_{sx}+m_{sy}).$$

Однократная конденсация – процесс, обратный однократному испарению. Процесс конденсации паров происходит в присутствии образующейся жидкой фазы. При достижении конечной температуры конденсации паровую и жидкую фазы разделяют в один прием - однократно.

Температура однократного испарения - эта температура паров и жидкости, которая устанавливается по окончании испарения в состоянии равновесия между парами и жидкостью.

Линия однократного испарения (ОИ) - это графическая зависимость между температурой и долей отгона при однократном испарении, выраженная в процентах масс. или долях единицы (масс.). При этом на оси ординат откладывают числовые значения температуры, а на оси абсцисс - числовые значения доли отгона.

При однократном испарении смесей состав паровой фазы зависит от температуры испарения: чем ниже температура, тем выше относительное содержание легких компонентов.

Температура ОИ смесей является функцией не только давления, но и фракционного состава.

Аналитический метод расчета процесса ОИ применим к сложным смесям. Для этого смесь условно разделяют на ряд фракций, которые отождествляют с индивидуальными компонентами, имеющими те же температуры кипения. При этом если температура однократного испарения превышает критическую температуру наиболее легких компонентов смеси, то величина $1/k_i$ будет близка к нулю. Если при заданной температуре однократного испарения концевые компоненты смеси имеют незначительно малые давления паров, то величина k_i для них практически будет равна нулю.

Рекомендуется относить к нелетучим компонентам концевые фракций, суммарное давление паров которых не превышает 1% давления системы. Например, если ОИ определяется для давления 0,1 МПа, то к нелетучим компонентам можно отнести все концевые фракции, давление паров которых не превышает 1 кПа.

Графические методы основаны на использовании кривых истинных температур кипения (ИТК) и однократного испарения (ОИ). В дальнейшем по кривым ОИ определяют температуру выходящих потоков: жидких - по нулевому отгону, паровых - по 100 %-му отгону.

Экспериментальные данные для построения кривых ОИ зачастую отсутствуют, поэтому обычно их строят исходя из зависимости между линиями ОИ и ИТК. При этом кривую ОИ приближенно определяют как прямую линию.

Оборудование и материалы:

1. Дистилляционная установка SETASTILL;



2. Колба для перегонки;
3. Мерный цилиндр;
4. Баня охлаждающая для цилиндра;
5. Термометры.

Техника безопасности

1. Выполнение лабораторной работы возможно только в присутствии преподавателя;
2. К работе допускаются студенты, имеющие при себе средства индивидуальной защиты: хлопчатобумажный халат, перчатки резиновые;
3. До начала работы проверить состояние рабочего места, инвентаря, а также чистоту рабочего места;
4. Одеть положенную спецодежду и другие СИЗ;
5. Включить приточно-вытяжную вентиляцию за 30 минут до начала работы.
6. Выполнять только ту работу, которую вам поручил руководитель лаборатории;
7. Перед мойкой стеклянной посуды, студент обязан подготовить рабочее место к безопасной работе, привести его в надлежащее санитарное состояние;
8. Загрязненную в процессе работы посуду необходимо мыть сразу после ее поступления;
9. При мытье посуды студент должен надевать фартук и резиновые перчатки. При пользовании металлическим инвентарем (ерши, щетки, скребки) необходимо соблюдать осторожность. В процессе мытья склянки следует держать за горлышко во избежание их раздавливания;
10. При стерилизации посуды в сушильном шкафу, посуду необходимо выгружать только после охлаждения. При стерилизации открывать дверь стерилизатора разрешается не ранее 30 минут после окончания стерилизации, соблюдая крайнюю осторожность и прикрываясь дверью стерилизатора;
11. При отключении электроприборов, необходимо браться за корпус штепселя, а не за шнур;
12. Все работы, связанные с дымящимися кислотами, с выделением токсичных или пожаровзрывоопасных паров или газов, должны выполняться только в вытяжных шкафах при включенной вентиляции;
13. По окончании работы каждый студент обязан проверить и привести в порядок свое рабочее место, приборы и аппараты, отключить вентиляцию, проверить закрытие

кранов газовых горелок, всех электронагревательных приборов, закрытие водяных кранов, окон.

14. Тщательно вымыть руки.

Задание: определить фракционный состав дизельного топлива путем сравнения полученных параметров с нормируемыми показателями.

Подготовка аппаратуры:

1. В соответствии с таблицей 2 выбрать термометр, который необходим для испытания образца;

Таблица 2 - Условия испытаний

Наименование показателя	Значения для группы			
	1	2	3	4
1. Характеристика образца				
1.1 Давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа (мм рт. ст.) (ГОСТ 1756)	$\geq 65,5$ (□ 488)			$< 65,5$ (< 488)
1.2 Перегонка, °С:				
температура начала кипения ¹	-		□ 100	> 100
температура конца кипения	□ 250			> 250
2. Подготовка аппаратуры				
2.1 Термометр для перегонки	Низкотемпературный термометр			Высокотемпературный термометр
2.2 Диаметр отверстия прокладки колбы ²⁾ , мм	37,5 или 50			50
2.3 Температура в начале испытания, °С:				
колбы и термометры	13 - 18			□ Температура окружающей среды
прокладки для колбы и кожуха	Температура окружающей среды			-
мерного цилиндра со 100 см ³ пробы	13 - 18			От 13 до температуры окружающей среды
2.4 Вместимость колбы, см ³			125	
3. Условия проведения испытания				
3.1 Температура охлаждающей жидкости в холодильнике, °С	0 - 1	0 - 4		0 - 60 ³⁾
3.2 Температура среды, окружающей мерный цилиндр, □С	13 - 18			В пределах ± 3 □С от температуры загруженного продукта
3.3 Время от момента нагревания до начала кипения, мин	5 - 10			5 - 15
3.4 Время от начала кипения до получения 5 % отгона, с	60 - 75			-
3.5 Постоянная средняя скорость перегонки отгона 5 % до получения 95 см ³ отгона, см ³ /мин			4 - 5	
3.6 Время перегонки от 95 см ³ отгона до конца кипения, мин	3 - 5 или 2 - 5			□ 5

¹⁾ Определено при условиях испытаний соответствующей группы продуктов.

²⁾ Диаметры отверстия подставки колбы могут быть изменены.

³⁾ Температуру охлаждающей жидкости устанавливают в зависимости от содержания парафина в испытуемой пробе или ее дистиллятных фракциях. Следует поддерживать минимальную температуру, обеспечивающую необходимую скорость перегонки.

2. Проверить наполненность охлаждающей бани холодильника. Вся трубка холодильника должна быть погружена в охлаждающую жидкость;
3. Отобрать 100 см³ пробы мерным цилиндром и перенести в колбу для перегонки так, чтобы ни одна капля жидкости не попала в пароотводную трубку;
4. Вставить термометр через отверстие плотно пригнанной пробки в горловину колбы так, чтобы ртутный шарик термометра располагался по центру горловины колбы и нижний конец капилляра находился на одном уровне с самой высокой точкой нижней внутренней стенки пароотводной трубки;
5. Колбу с пробой устанавливают на подставку и с помощью пробки, через которую проходит пароотводная трубка, плотно соединяют ее с трубкой холодильника так, чтобы пароотводная трубка не касалась стенок трубки холодильника. Высоту расположения колбы с пробой регулируют с помощью регулятора, расположенного на фронтальной стороне установки.
6. Мерный цилиндр, которым отмеряли пробу для испытания, помещают без высушивания в баню для цилиндра под нижний конец трубки холодильника с таким расчетом, чтобы конец трубки холодильника находился в центре цилиндра и входил в него на расстояние не более 25 мм, но не ниже отметки 100 см³.

Проведение испытания

1. Нагревают колбу для перегонки с ее содержимым. Для этого необходимо переключить тумблер в положение «HEAT» и установить регулятор нагрева в положение 5. Регулируют нагрев так, чтобы период времени между началом нагрева и температурой начала кипения соответствовал указанному в таблице 2;
2. После того, как отмечена температура начала кипения, цилиндр ставят так, чтобы кончик холодильника соприкасался с его внутренней стенкой, а конденсат стекал по стенке. Продолжают регулировать нагрев с таким расчетом, чтобы скорость перегонки от 5 %-ного отгона до получения 95 см³ отгона в мерный цилиндр была постоянной для всех групп (см. таблицу 2). Далее перегонку ведут с равномерной скоростью 2 - 5 см³ в 1 мин, что соответствует примерно 20 - 25 каплям за 10 с (количество капель за 10 с, соответствующее скорости перегонки 2 - 5 см³ в 1 мин, уточняется для каждой трубки холодильника отдельно). Для проверки скорости перегонки по количеству капель цилиндр отставляют на короткий промежуток времени от конца трубки холодильника;
3. По мере проведения испытания фиксируют температуру начала кипения, конца кипения, значения всех объемов и показания термометра. При перегонке неизвестного по фракционному составу нефтепродукта записывают температуру начала перегонки (начала кипения) и температуру, соответствующую отгонам 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 и 97%;
4. После прекращения нагрева колбу охлаждают в течение 5 мин, снимают термометр. Для этого необходимо перевести тумблер в положение «FAN». Далее отсоединяют колбу от трубки холодильника и осторожно выливают горячий остаток из колбы в измерительный цилиндр вместимостью 10 см³. Цилиндр с остатком охлаждают до (20 + 3) °С и записывают объем остатка с погрешностью не более 0,1 см³;
5. После проведения испытания необходимо выключить установку и вымыть используемую лабораторную посуду.
6. Если данные должны быть основаны на показаниях термометра, скорректированного по барометрическому давлению 101,3·103 Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.), применяют поправку С на барометрическое давление к каждому показанию термометра по формуле (1) или используют данные таблицы 3.

После внесения поправок и округления каждого результата до 0,5 °С во всех дальнейших расчетах и записи результатов следует использовать скорректированные показания термометра. Поправку С прибавляют алгебраически к отмеченному показанию термометра (см. таблицу 3).

$$C = 0,00009 (101,3 \cdot 103 - P_b) \cdot (273 + t_0), \quad (1)$$

где P_b - барометрическое давление, преобладающее во время испытания, Па;

t_0 - наблюдаемые показания термометра, °С.

Таблица 3 - Приближенные скорректированные показания термометра в °С

Температурный диапазон	Поправка ¹⁾ на разность давлений на каждые	
	10 ³ Па	10 мм рт. ст. (10 мбар)
От 10 до 30	0,26	0,35
Св. 30 » 50	0,29	0,38
» 50 » 70	0,30	0,40
» 70 » 90	0,32	0,42
» 90 » 110	0,34	0,45
» 110 » 130	0,35	0,47
» 130 » 150	0,38	0,50
» 150 » 170	0,39	0,52
» 170 » 190	0,41	0,54
» 190 » 210	0,43	0,57
» 210 » 230	0,44	0,59
» 230 до 250	0,46	0,62
» 250 » 270	0,48	0,64
» 270 » 290	0,50	0,66
» 290 » 310	0,52	0,69
» 310 » 330	0,53	0,71
» 330 » 350	0,56	0,74
» 350 » 370	0,57	0,76
» 370 » 390	0,59	0,78
» 390 » 410	0,60	0,81
¹⁾ Прибавить, если барометрическое давление ниже 101,3·10 ³ Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.), вычитать, если барометрическое давление выше 101,3·10 ³ Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.).		

Показания термометра, используемые в классификации или спецификации на продукт (или в том и другом случае), должны быть основаны на барометрическом давлении 101,3 кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.). При сравнении данных испытания или оценки их соответствия техническим условиям отмеченные показания термометра должны быть скорректированы на давление 101,3 кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.);

7. При записи результатов испытания по показаниям термометра при указанном проценте выпаривания применяют один из двух приведенных методов и указывают в отчете, какой из двух методов (графический или расчетный) был использован.

7.1. Графический метод

Для построения графика на миллиметровую бумагу по оси ординат наносят все показания термометра по с поправкой на барометрическое давление, если это необходимо, а по оси абсцисс - соответствующие проценты отгона.

Наносят начальную температуру кипения при нулевом проценте отгона. Строят кривую, соединяющую эти точки. Из каждого установленного процента выпаривания вычитают потери при перегонке с целью вычисления соответствующего процента отгона и определяют по графику показания термометра, соответствующие этому проценту отгона. Значения, полученные методом графической интерполяции, зависят от точности построения кривых.

7.2. Расчетный метод

Для получения соответствующего процента отгона вычитают потери при перегонке из каждого установленного процента испарения. Каждое требуемое показание термометра t , °С, рассчитывают по формуле

$$t = t_{n-1} + \frac{(t_n - t_{n-1})(V - V_{n-1})}{(V_n - V_{n-1})}, \quad (2)$$

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

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

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

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

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

Значения, полученные расчетным методом, зависят от степени отклонений кривой перегонки от прямой линии.

Не допускается проводить расчет методом экстраполяции.

Если спецификация включает максимальный процент потерь или минимальный процент отгона, или то и другое, то фактически потери должны быть скорректированы на 101,3 кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.) атмосферного давления в соответствии с приведенным уравнением. Соответствующий скорректированный процент отгона определяют как сумму процента отгона и значения, на которое скорректированные потери меньше фактических потерь.

Скорректированные потери V_K вычисляют по формуле

$$V_K = AL + B, \quad (3)$$

где L - потери при испытании, %;

A и B - константы, которые зависят от барометрического давления. Значения этих констант при различных давлениях приведены в таблице 4.

Все скорректированные данные должны быть соответствующим образом включены в отчет с целью определения соответствия спецификации.

Таблица 4 - Константы A и B , используемые при получении скорректированной величины потерь при перегонке

Наблюдаемое барометрическое давление			А	В
10 ³ Па	мбар	мм рт. ст.		
74,7	747	560	0,231	0,384
76,0	760	570	0,240	0,380
77,3	777	580	0,250	0,375
78,7	787	590	0,261	0,369
80,0	800	600	0,273	0,363
81,3	813	610	0,286	0,357
82,6	826	620	0,300	0,350
84,0	840	630	0,316	0,342
85,3	853	640	0,333	0,333
86,6	866	650	0,353	0,323
88,0	880	660	0,375	0,312
89,3	893	670	0,400	0,300
90,6	906	680	0,428	0,286
92,0	920	690	0,461	0,269
93,3	933	700	0,500	0,250
94,6	946	710	0,545	0,227
96,0	960	720	0,600	0,200
97,3	973	730	0,667	0,166
98,6	986	740	0,750	0,125
100,0	1000	750	0,857	0,071
101,3	1013	760	1,000	0,000

Содержание отчета: отчет должен содержать теоретический материал к лабораторной работе, описание методики проведения лабораторной работы, экспериментально полученные значения параметров, расчеты, выводы о составе пробы.

Контрольные вопросы

1. Понятие температуры начала кипения.
2. Понятие температуры конца кипения.
3. Понятие температуры конца перегонки.
4. Методы определения фракционного состава нефтепродуктов?
5. Сущность метода простой дистилляции?
6. Какова сущность метода дистилляции с дефлегмацией?
7. Какова сущность метода ректификации?
8. В чем заключается сущность метода перегонки нефти по Энглеру?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимов, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение фракционного состава газового конденсата

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению фракционного состава газового конденсата на дистилляционной установке SETASTILL.

Теоретическая часть

Поскольку нефть и нефтепродукты представляют собой многокомпонентную непрерывную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, то обычными методами перегонки не удастся разделить их на индивидуальные соединения со строго определенной температурой кипения при данном давлении.

Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами. В условиях лабораторной или промышленной перегонки отдельные нефтяные фракции отгоняются при постепенно повышающейся температуре кипения. Следовательно, нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами начала кипения (НК) и конца кипения (КК).

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

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

Простая дистилляция – когда образующиеся при испарении пары нефти полностью конденсируют;

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

Ректификация – дистилляция с многократно повторяющейся дефлегмацией паров и одновременным испарением низкокипящих компонентов из образующейся флегмы, чем достигают максимальной концентрации низкокипящих фракций в парах до их полной конденсации.

При исследовании качества новой нефти фракционный состав их определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками (например, на АРН–2). Это позволяет значительно улучшить четкость разделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура – выход фракций в процентах массовых (% масс.) или процентах объемных (% об.). Отбор фракций до 200 °С проводится при атмосферном давлении, а более высококипящих – под вакуумом во избежание термического разложения. По принятой методике от начала кипения до 300 °С отбирают десятиградусные, а затем пятидесятиградусные фракции до температуры КК от 475 до 550 °С.

Таким образом, фракционный состав нефти (кривая ИТК) показывает потенциальное содержание в них отдельных нефтяных фракций, являющихся основой для получения товарных нефтепродуктов (табл. 1).

Разгонка по Энглеру с целью определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов представляет процесс простой (фракционной) перегонки, проводимый на лабораторной установке в стандартных условиях. Проведем его технологический анализ.

Перегонку проводят путем постепенного испарения жидкости, находящейся в перегонном кубе. Образующиеся пары отводятся и конденсируются.

Таблица 1-Основные (широкие) фракции нефти

Фракция	Температурный предел кипения, °C
Бензиновая фракция	выкипает до 180
Бензин легкий	выкипает до 150
Бензин тяжелый	150-200
Лигроиновая фракция (тяжелая нефтя)	140-180
Керосиновая фракция	180-240
Дизельная фракция, соляровый дистиллят, легкий или атмосферный газойль	240-350
Мазут, масляная фракция, остаточный Дистиллят	выкипает до 350
Вакуумная перегонка для получения топлив	
Вакуумный дистиллят, вакуумный газойль	350-500
Гудрон	выше 500
Вакуумная перегонка для получения масел	
Легкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят)	350-420
Средняя масляная фракция (машинный дистиллят)	420-490
Полугудрон, гудрон	выше 400

Если простая перегонка проводится периодически, то в ходе отгонки содержание легких компонентов в кубовой жидкости уменьшается. Вместе с тем, изменяется во времени и состав дистиллята, который обедняется низкокипящими компонентами по мере протекания процесса. В связи с этим отбирают несколько фракций дистиллята, имеющих различный состав. Простая перегонка, проводимая с получением конечного продукта разного состава, называется фракционной, или дробной, перегонкой. В этой связи используют следующие термины: температура начала кипения - температура, отмеченная (скорректированная, если необходимо) в момент падения первой капли конденсата с конца холодильника во время перегонки в стандартных условиях. Температура конца кипения - максимальная температура, отмеченная (скорректированная, если необходимо) в период завершающей стадии перегонки в стандартных условиях. Это обычно происходит после выпаривания всей жидкости со дна колбы. Максимальная температура часто используется как синоним температуры конца кипения.

Температура конца перегонки (выпаривания) - температура, отмеченная (скорректированная, если необходимо) в момент испарения последней капли жидкости со дна колбы во время перегонки в стандартных условиях. Капли или пленка жидкости на стенке колбы или термометра не учитываются. Примечание - На практике чаще применяют термин «температура конца кипения», чем «выпаривания». Последняя может быть использована для дистиллятов специального назначения, например, применяемых в лакокрасочной промышленности. Термин «температура выпаривания» применяется вместо температуры конца кипения при испытании образцов, когда точность определения

температуры кипения не удовлетворяет требованиям. Температура разложения - показание термометра, соответствующее первым признакам термического разложения в колбе. Примечание - Характерными признаками термического разложения являются выделение белых паров и неустойчивые показания термометра, которые обычно уменьшаются после любой попытки отрегулировать нагрев.

Объем отогнанного продукта - объем конденсата в кубических сантиметрах в мерном цилиндре, который отмечают одновременно с показанием термометра. Отгон (выход) - максимальный объем конденсата в процентах. Восстановленный общий отгон - сумма объема конденсата в мерном цилиндре и остатка в колбе, определенная в соответствии с 5.4.8, в процентах. Потери - разность между 100 и восстановленным общим объемом, в процентах. Остаток - разность восстановленного общего отгона и отгона (выхода), в процентах, или объем остатка в кубических сантиметрах при непосредственном его измерении. Выпаривание - сумма отогнанного продукта (выхода) и потерь, в процентах.

В периодически действующей установке для фракционной перегонки (рис. 1) исходную смесь загружают в перегонный куб, снабженный обогревателем, и доводят до кипения. Пары отводят в конденсатор-холодильник. Фракции поступают последовательно в отдельные сборники. По окончании операции остаток сливают из куба, после чего в него вновь загружают разделяемую смесь.

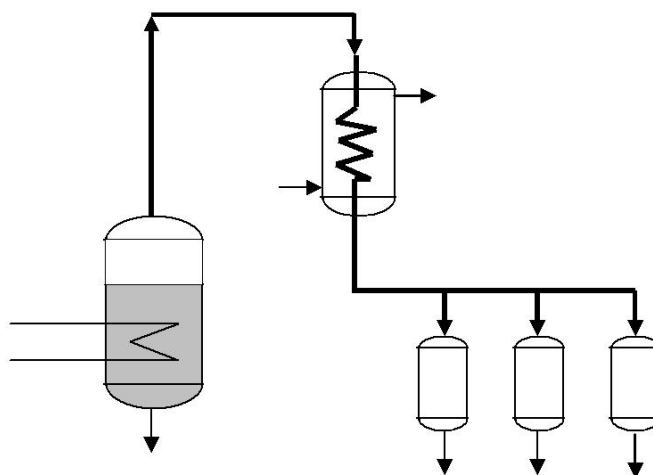


Рис.1 Схема установки для фракционной перегонки нефти и нефтяных фракций

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые разгонки по Энглеру нефтей Коми и Пермской области.

Расчет простой перегонки обычно имеет целью определить массу жидкости, которую необходимо перегнать, для того чтобы получить в кубе остаток заданного состава и дистиллят требуемого среднего состава.

Однократное испарение. В нефтеподготовке и переработке широко используются процессы испарения жидкого и конденсации газообразного видов сырья.

В инженерных расчетах условно рассматриваются так называемые равновесные процессы испарения и конденсации, протекающие бесконечно медленно. Исключение фактора времени при рассмотрении равновесных процессов удобно, так как позволяет применять к этим процессам в каждый данный момент все уравнения и графические зависимости, характеризующие условия равновесия.

Процессы испарения и конденсации можно осуществлять однократным, многократным и постепенным способами. На установках нефтеподготовки и переработки

процессы полного или частичного испарения (либо конденсации) многокомпонентной или сложной нефтяной смеси в основном производят однократным способом.

Это объясняется тем, что при одной и той же конечной температуре частичное однократное испарение (ОИ) дает больше отгона, а частичная однократная конденсация (ОК) - больше конденсата, чем процессы, осуществляемые многократным или постепенным способами.

Однократное испарение - это процесс, при котором в течение всего периода сообщения системе тепла жидкую и образующуюся паровую фазы не разделяют, а по достижении известной конечной температуры нагрева -разделяют в один прием, т.е. однократно.

Отношение массы паров, образовавшихся в результате однократного испарения, к массе исходной жидкости называют долей отгона

$$\text{емл} = m_{ly}/m_{l0} = m_{ly}/(m_{lx}+m_{ly}),$$

$$\text{емс} = m_{sy}/m_{s0} = m_{sy}/(m_{sx}+m_{sy}).$$

Однократная конденсация – процесс, обратный однократному испарению. Процесс конденсации паров происходит в присутствии образующейся жидкой фазы. При достижении конечной температуры конденсации паровую и жидкую фазы разделяют в один прием - однократно.

Температура однократного испарения - эта температура паров и жидкости, которая устанавливается по окончании испарения в состоянии равновесия между парами и жидкостью.

Линия однократного испарения (ОИ) - это графическая зависимость между температурой и долей отгона при однократном испарении, выраженная в процентах масс. или долях единицы (масс.). При этом на оси ординат откладывают числовые значения температуры, а на оси абсцисс - числовые значения доли отгона.

При однократном испарении смесей состав паровой фазы зависит от температуры испарения: чем ниже температура, тем выше относительное содержание легких компонентов.

Температура ОИ смесей является функцией не только давления, но и фракционного состава.

Аналитический метод расчета процесса ОИ применим к сложным смесям. Для этого смесь условно разделяют на ряд фракций, которые отождествляют с индивидуальными компонентами, имеющими те же температуры кипения. При этом если температура однократного испарения превышает критическую температуру наиболее легких компонентов смеси, то величина $1/k_i$ будет близка к нулю. Если при заданной температуре однократного испарения концевые компоненты смеси имеют незначительно малые давления паров, то величина k_i для них практически будет равна нулю.

Рекомендуется относить к нелетучим компонентам концевые фракций, суммарное давление паров которых не превышает 1% давления системы. Например, если ОИ определяется для давления 0,1 МПа, то к нелетучим компонентам можно отнести все концевые фракции, давление паров которых не превышает 1 кПа.

Графические методы основаны на использовании кривых истинных температур кипения (ИТК) и однократного испарения (ОИ). В дальнейшем по кривым ОИ определяют температуру выходящих потоков: жидких - по нулевому отгону, паровых - по 100 %-му отгону.

Экспериментальные данные для построения кривых ОИ зачастую отсутствуют, поэтому обычно их строят исходя из зависимости между линиями ОИ и ИТК. При этом кривую ОИ приближенно определяют как прямую линию.

Оборудование и материалы:

Дистилляционная установка SETASTILL;



1. Колба для перегонки;
2. Мерный цилиндр;
3. Баня охлаждающая для цилиндра;
4. Термометры.

Техника безопасности

1. Выполнение лабораторной работы возможно только в присутствии преподавателя;
2. К работе допускаются студенты, имеющие при себе средства индивидуальной защиты: хлопчатобумажный халат, перчатки резиновые;
3. До начала работы проверить состояние рабочего места, инвентаря, а также чистоту рабочего места;
4. Одеть положенную спецодежду и другие СИЗ;
5. Включить приточно-вытяжную вентиляцию за 30 минут до начала работы.
6. Выполнять только ту работу, которую вам поручил руководитель лаборатории;
7. Перед мойкой стеклянной посуды, студент обязан подготовить рабочее место к безопасной работе, привести его в надлежащее санитарное состояние;
8. Загрязненную в процессе работы посуду необходимо мыть сразу после ее поступления;
9. При мытье посуды студент должен надевать фартук и резиновые перчатки. При пользовании металлическим инвентарем (ерши, щетки, скребки) необходимо соблюдать осторожность. В процессе мытья склянки следует держать за горлышко во избежание их раздавливания;
10. При стерилизации посуды в сушильном шкафу, посуду необходимо выгружать только после охлаждения. При стерилизации открывать дверь стерилизатора разрешается не ранее 30 минут после окончания стерилизации, соблюдая крайнюю осторожность и прикрываясь дверью стерилизатора;
11. При отключении электроприборов, необходимо брать за корпус штепселя, а не за шнур;
12. Все работы, связанные с дымящимися кислотами, с выделением токсичных или пожаровзрывоопасных паров или газов, должны выполняться только в вытяжных шкафах при включенной вентиляции;
13. По окончании работы каждый студент обязан проверить и привести в порядок свое рабочее место, приборы и аппараты, отключить вентиляцию, проверить закрытие

кранов газовых горелок, всех электронагревательных приборов, закрытие водяных кранов, окон.

14. Тщательно вымыть руки.

Задание: определить фракционный состав газового конденсата.

Подготовка аппаратуры:

1. В соответствии с таблицей 2 выбрать термометр, который необходим для испытания образца;

Т а б л и ц а 2 - Условия испытаний

Наименование показателя	Значения для группы			
	1	2	3	4
1. Характеристика образца				
1.1 Давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа (мм рт. ст.) (ГОСТ 1756)	$\geq 65,5$ (□ 488)			$< 65,5$ (< 488)
1.2 Перегонка, °С:				
температура начала кипения ¹	-		□ 100	> 100
температура конца кипения	□ 250			> 250
2. Подготовка аппаратуры				
2.1 Термометр для перегонки	Низкотемпературный термометр			Высокотемпературный термометр
2.2 Диаметр отверстия прокладки колбы ²⁾ , мм	37,5 или 50			50
2.3 Температура в начале испытания, °С:				
колбы и термометры	13 - 18			□ Температура окружающей среды
прокладки для колбы и кожуха	Температура окружающей среды			-
мерного цилиндра со 100 см ³ пробы	13 - 18			От 13 до температуры окружающей среды
2.4 Вместимость колбы, см ³			125	
3. Условия проведения испытания				
3.1 Температура охлаждающей жидкости в холодильнике, °С	0 - 1	0 - 4		0 - 60 ³⁾
3.2 Температура среды, окружающей мерный цилиндр, □С		13 - 18		В пределах ± 3 □С от температуры загруженного продукта
3.3 Время от момента нагревания до начала кипения, мин		5 - 10		5 - 15
3.4 Время от начала кипения до получения 5 % отгона, с	60 - 75			-
3.5 Постоянная средняя скорость перегонки отгона 5 % до получения 95 см ³ отгона, см ³ /мин			4 - 5	
3.6 Время перегонки от 95 см ³ отгона до конца кипения, мин	3 - 5 или 2 - 5			□ 5

¹⁾ Определено при условиях испытаний соответствующей группы продуктов.

²⁾ Диаметры отверстия подставки колбы могут быть изменены.

³⁾ Температуру охлаждающей жидкости устанавливают в зависимости от содержания парафина в испытуемой пробе или ее дистиллятных фракциях. Следует поддерживать минимальную температуру, обеспечивающую необходимую скорость перегонки.

2. Проверить наполненность охлаждающей бани холодильника. Вся трубка холодильника должна быть погружена в охлаждающую жидкость;
3. Отобрать 100 см³ пробы мерным цилиндром и перенести в колбу для перегонки так, чтобы ни одна капля жидкости не попала в пароотводную трубку;
4. Вставить термометр через отверстие плотно пригнанной пробки в горловину колбы так, чтобы ртутный шарик термометра располагался по центру горловины колбы и нижний конец капилляра находился на одном уровне с самой высокой точкой нижней внутренней стенки пароотводной трубки;
5. Колбу с пробой устанавливают на подставку и с помощью пробки, через которую проходит пароотводная трубка, плотно соединяют ее с трубкой холодильника так, чтобы пароотводная трубка не касалась стенок трубки холодильника. Высоту расположения колбы с пробой регулируют с помощью регулятора, расположенного на фронтальной стороне установки.
6. Мерный цилиндр, которым отмеряли пробу для испытания, помещают без высушивания в баню для цилиндра под нижний конец трубки холодильника с таким расчетом, чтобы конец трубки холодильника находился в центре цилиндра и входил в него на расстояние не более 25 мм, но не ниже отметки 100 см³.

Проведение испытания

1. Нагревают колбу для перегонки с ее содержимым. Для этого необходимо переключить тумблер в положение «HEAT» и установить регулятор нагрева в положение 5. Регулируют нагрев так, чтобы период времени между началом нагрева и температурой начала кипения соответствовал указанному в таблице 2;
2. После того, как отмечена температура начала кипения, цилиндр ставят так, чтобы кончик холодильника соприкасался с его внутренней стенкой, а конденсат стекал по стенке. Продолжают регулировать нагрев с таким расчетом, чтобы скорость перегонки от 5 %-ного отгона до получения 95 см³ отгона в мерный цилиндр была постоянной для всех групп (см. таблицу 2). Далее перегонку ведут с равномерной скоростью 2 - 5 см³ в 1 мин, что соответствует примерно 20 - 25 каплям за 10 с (количество капель за 10 с, соответствующее скорости перегонки 2 - 5 см³ в 1 мин, уточняется для каждой трубки холодильника отдельно). Для проверки скорости перегонки по количеству капель цилиндр отставляют на короткий промежуток времени от конца трубки холодильника;
3. По мере проведения испытания фиксируют температуру начала кипения, конца кипения, значения всех объемов и показания термометра. При перегонке неизвестного по фракционному составу нефтепродукта записывают температуру начала перегонки (начала кипения) и температуру, соответствующую отгонам 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 и 97%;
4. После прекращения нагрева колбу охлаждают в течение 5 мин, снимают термометр. Для этого необходимо перевести тумблер в положение «FAN». Далее отсоединяют колбу от трубки холодильника и осторожно выливают горячий остаток из колбы в измерительный цилиндр вместимостью 10 см³. Цилиндр с остатком охлаждают до (20 + 3) °С и записывают объем остатка с погрешностью не более 0,1 см³;
5. После проведения испытания необходимо выключить установку и вымыть используемую лабораторную посуду.
6. Если данные должны быть основаны на показаниях термометра, скорректированного по барометрическому давлению 101,3·103 Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.), применяют поправку С на барометрическое давление к каждому показанию термометра по формуле (1) или используют данные таблицы 3.

После внесения поправок и округления каждого результата до 0,5 °С во всех дальнейших расчетах и записи результатов следует использовать скорректированные показания термометра. Поправку С прибавляют алгебраически к отмеченному показанию термометра (см. таблицу 3).

$$C = 0,00009 (101,3 \cdot 103 - P_b) \cdot (273 + t_0), \quad (1)$$

где P_b - барометрическое давление, преобладающее во время испытания, Па;

t_0 - наблюдаемые показания термометра, °С.

Таблица 3 - Приближенные скорректированные показания термометра в °С

Температурный диапазон	Поправка ¹⁾ на разность давлений на каждые	
	10 ³ Па	10 мм рт. ст. (10 мбар)
От 10 до 30	0,26	0,35
Св. 30 » 50	0,29	0,38
» 50 » 70	0,30	0,40
» 70 » 90	0,32	0,42
» 90 » 110	0,34	0,45
» 110 » 130	0,35	0,47
» 130 » 150	0,38	0,50
» 150 » 170	0,39	0,52
» 170 » 190	0,41	0,54
» 190 » 210	0,43	0,57
» 210 » 230	0,44	0,59
» 230 до 250	0,46	0,62
» 250 » 270	0,48	0,64
» 270 » 290	0,50	0,66
» 290 » 310	0,52	0,69
» 310 » 330	0,53	0,71
» 330 » 350	0,56	0,74
» 350 » 370	0,57	0,76
» 370 » 390	0,59	0,78
» 390 » 410	0,60	0,81
¹⁾ Прибавить, если барометрическое давление ниже 101,3·10 ³ Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.), вычитать, если барометрическое давление выше 101,3·10 ³ Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.).		

Показания термометра, используемые в классификации или спецификации на продукт (или в том и другом случае), должны быть основаны на барометрическом давлении 101,3 кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.). При сравнении данных испытания или оценки их соответствия техническим условиям отмеченные показания термометра должны быть скорректированы на давление 101,3 кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.);

7. При записи результатов испытания по показаниям термометра при указанном проценте выпаривания применяют один из двух приведенных методов и указывают в отчете, какой из двух методов (графический или расчетный) был использован.

7.1. Графический метод

Для построения графика на миллиметровую бумагу по оси ординат наносят все показания термометра по с поправкой на барометрическое давление, если это необходимо, а по оси абсцисс - соответствующие проценты отгона.

Наносят начальную температуру кипения при нулевом проценте отгона. Строят кривую, соединяющую эти точки. Из каждого установленного процента выпаривания вычитают потери при перегонке с целью вычисления соответствующего процента отгона и определяют по графику показания термометра, соответствующие этому проценту отгона. Значения, полученные методом графической интерполяции, зависят от точности построения кривых.

7.2. Расчетный метод

Для получения соответствующего процента отгона вычитают потери при перегонке из каждого установленного процента испарения. Каждое требуемое показание термометра t , °С, рассчитывают по формуле

$$t = t_{n-1} + \frac{(t_n - t_{n-1})(V - V_{n-1})}{(V_n - V_{n-1})}, \quad (2)$$

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

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

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

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

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

Значения, полученные расчетным методом, зависят от степени отклонений кривой перегонки от прямой линии.

Не допускается проводить расчет методом экстраполяции.

Если спецификация включает максимальный процент потерь или минимальный процент отгона, или то и другое, то фактически потери должны быть скорректированы на 101,3 кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.) атмосферного давления в соответствии с приведенным уравнением. Соответствующий скорректированный процент отгона определяют как сумму процента отгона и значения, на которое скорректированные потери меньше фактических потерь.

Скорректированные потери V_K вычисляют по формуле

$$V_K = AL + B, \quad (3)$$

где L - потери при испытании, %;

A и B - константы, которые зависят от барометрического давления. Значения этих констант при различных давлениях приведены в таблице 4.

Все скорректированные данные должны быть соответствующим образом включены в отчет с целью определения соответствия спецификации.

Таблица 4 - Константы A и B , используемые при получении скорректированной величины потерь при перегонке

Наблюдаемое барометрическое давление			А	В
10 ³ Па	мбар	мм рт. ст.		
74,7	747	560	0,231	0,384
76,0	760	570	0,240	0,380
77,3	777	580	0,250	0,375
78,7	787	590	0,261	0,369
80,0	800	600	0,273	0,363
81,3	813	610	0,286	0,357
82,6	826	620	0,300	0,350
84,0	840	630	0,316	0,342
85,3	853	640	0,333	0,333
86,6	866	650	0,353	0,323
88,0	880	660	0,375	0,312
89,3	893	670	0,400	0,300
90,6	906	680	0,428	0,286
92,0	920	690	0,461	0,269
93,3	933	700	0,500	0,250
94,6	946	710	0,545	0,227
96,0	960	720	0,600	0,200
97,3	973	730	0,667	0,166
98,6	986	740	0,750	0,125
100,0	1000	750	0,857	0,071
101,3	1013	760	1,000	0,000

Содержание отчета: отчет должен содержать теоретический материал к лабораторной работе, описание методики проведения лабораторной работы, экспериментально полученные значения параметров, расчеты, выводы о составе пробы.

Контрольные вопросы

1. Понятие температуры начала кипения.
2. Понятие температуры конца кипения.
3. Понятие температуры конца перегонки.
4. Методы определения фракционного состава нефтепродуктов?
5. Сущность метода простой дистилляции?
6. Какова сущность метода дистилляции с дефлегмацией?
7. Какова сущность метода ректификации?
8. В чем заключается сущность метода перегонки нефти по Энглеру?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимов, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение фракционного состава нефти

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки по определению фракционного состава нефти на дистиляционной установке SETASTILL.

Теоретическая часть

Поскольку нефть и нефтепродукты представляют собой многокомпонентную непрерывную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, то обычными методами перегонки не удастся разделить их на индивидуальные соединения со строго определенной температурой кипения при данном давлении.

Принято разделять нефти и нефтепродукты путем перегонки на отдельные компоненты, каждый из которых является менее сложной смесью. Такие компоненты принято называть фракциями или дистиллятами. В условиях лабораторной или промышленной перегонки отдельные нефтяные фракции отгоняются при постепенно повышающейся температуре кипения. Следовательно, нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами начала кипения (НК) и конца кипения (КК).

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

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

Простая дистиляция – когда образующиеся при испарении пары нефти полностью конденсируют;

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

Ректификация – дистиляция с многократно повторяющейся дефлегмацией паров и одновременным испарением низкокипящих компонентов из образующейся флегмы, чем достигают максимальной концентрации низкокипящих фракций в парах до их полной конденсации.

При исследовании качества новой нефти фракционный состав их определяют на стандартных перегонных аппаратах, снабженных ректификационными колонками (например, на АРН–2). Это позволяет значительно улучшить четкость разделения и построить по результатам фракционирования так называемую кривую истинных температур кипения (ИТК) в координатах температура – выход фракций в процентах массовых (% масс.) или процентах объемных (% об.). Отбор фракций до 200 °С проводится при атмосферном давлении, а более высококипящих – под вакуумом во избежание термического разложения. По принятой методике от начала кипения до 300 °С отбирают десятиградусные, а затем пятидесятиградусные фракции до температуры КК от 475 до 550 °С.

Таким образом, фракционный состав нефти (кривая ИТК) показывает потенциальное содержание в них отдельных нефтяных фракций, являющихся основой для получения товарных нефтепродуктов (табл. 1).

Разгонка по Энглеру с целью определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов представляет процесс простой (фракционной) перегонки, проводимый на лабораторной установке в стандартных условиях. Проведем его технологический анализ.

Перегонку проводят путем постепенного испарения жидкости, находящейся в перегонном кубе. Образующиеся пары отводятся и конденсируются.

Таблица 1-Основные (широкие) фракции нефти

Фракция	Температурный предел кипения, °C
Бензиновая фракция	выкипает до 180
Бензин легкий	выкипает до 150
Бензин тяжелый	150-200
Лигроиновая фракция (тяжелая нефтя)	140-180
Керосиновая фракция	180-240
Дизельная фракция, соляровый дистиллят, легкий или атмосферный газойль	240-350
Мазут, масляная фракция, остаточный Дистиллят	выкипает до 350
Вакуумная перегонка для получения топлив	
Вакуумный дистиллят, вакуумный газойль	350-500
Гудрон	выше 500
Вакуумная перегонка для получения масел	
Легкая масляная фракция (трансформаторный дистиллят)	350-420
Средняя масляная фракция (машинный дистиллят)	420-490
Полугудрон, гудрон	выше 400

Если простая перегонка проводится периодически, то в ходе отгонки содержание легких компонентов в кубовой жидкости уменьшается. Вместе с тем, изменяется во времени и состав дистиллята, который обедняется низкокипящими компонентами по мере протекания процесса. В связи с этим отбирают несколько фракций дистиллята, имеющих различный состав. Простая перегонка, проводимая с получением конечного продукта разного состава, называется фракционной, или дробной, перегонкой. В этой связи используют следующие термины: температура начала кипения - температура, отмеченная (скорректированная, если необходимо) в момент падения первой капли конденсата с конца холодильника во время перегонки в стандартных условиях. Температура конца кипения - максимальная температура, отмеченная (скорректированная, если необходимо) в период завершающей стадии перегонки в стандартных условиях. Это обычно происходит после выпаривания всей жидкости со дна колбы. Максимальная температура часто используется как синоним температуры конца кипения.

Температура конца перегонки (выпаривания) - температура, отмеченная (скорректированная, если необходимо) в момент испарения последней капли жидкости со дна колбы во время перегонки в стандартных условиях. Капли или пленка жидкости на стенке колбы или термометра не учитываются. Примечание - На практике чаще применяют термин «температура конца кипения», чем «выпаривания». Последняя может быть использована для дистиллятов специального назначения, например, применяемых в лакокрасочной промышленности. Термин «температура выпаривания» применяется вместо температуры конца кипения при испытании образцов, когда точность определения

температуры кипения не удовлетворяет требованиям. Температура разложения - показание термометра, соответствующее первым признакам термического разложения в колбе. Примечание - Характерными признаками термического разложения являются выделение белых паров и неустойчивые показания термометра, которые обычно уменьшаются после любой попытки отрегулировать нагрев.

Объем отогнанного продукта - объем конденсата в кубических сантиметрах в мерном цилиндре, который отмечают одновременно с показанием термометра. Отгон (выход) - максимальный объем конденсата в процентах. Восстановленный общий отгон - сумма объема конденсата в мерном цилиндре и остатка в колбе, определенная в соответствии с 5.4.8, в процентах. Потери - разность между 100 и восстановленным общим объемом, в процентах. Остаток - разность восстановленного общего отгона и отгона (выхода), в процентах, или объем остатка в кубических сантиметрах при непосредственном его измерении. Выпаривание - сумма отогнанного продукта (выхода) и потерь, в процентах.

В периодически действующей установке для фракционной перегонки (рис. 1) исходную смесь загружают в перегонный куб, снабженный обогревателем, и доводят до кипения. Пары отводят в конденсатор-холодильник. Фракции поступают последовательно в отдельные сборники. По окончании операции остаток сливают из куба, после чего в него вновь загружают разделяемую смесь.

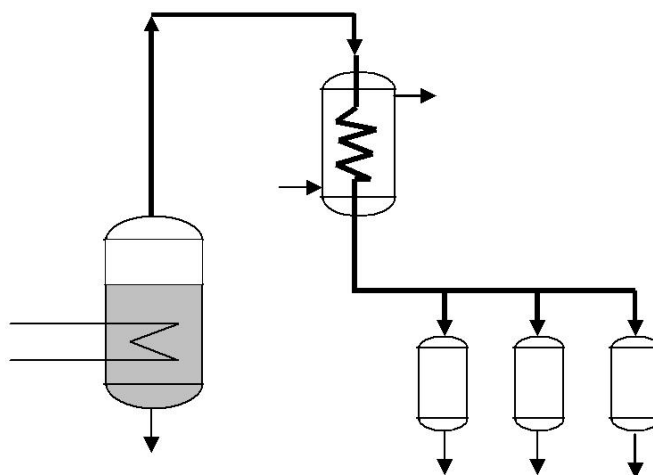


Рис.1 Схема установки для фракционной перегонки нефти и нефтяных фракций

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые разгонки по Энглеру нефтей Коми и Пермской области.

Расчет простой перегонки обычно имеет целью определить массу жидкости, которую необходимо перегнать, для того чтобы получить в кубе остаток заданного состава и дистиллят требуемого среднего состава.

Однократное испарение. В нефтеподготовке и переработке широко используются процессы испарения жидкого и конденсации газообразного видов сырья.

В инженерных расчетах условно рассматриваются так называемые равновесные процессы испарения и конденсации, протекающие бесконечно медленно. Исключение фактора времени при рассмотрении равновесных процессов удобно, так как позволяет применять к этим процессам в каждый данный момент все уравнения и графические зависимости, характеризующие условия равновесия.

Процессы испарения и конденсации можно осуществлять однократным, многократным и постепенным способами. На установках нефтеподготовки и переработки

процессы полного или частичного испарения (либо конденсации) многокомпонентной или сложной нефтяной смеси в основном производят однократным способом.

Это объясняется тем, что при одной и той же конечной температуре частичное однократное испарение (ОИ) дает больше отгона, а частичная однократная конденсация (ОК) - больше конденсата, чем процессы, осуществляемые многократным или постепенным способами.

Однократное испарение - это процесс, при котором в течение всего периода сообщения системе тепла жидкую и образующуюся паровую фазы не разделяют, а по достижении известной конечной температуры нагрева -разделяют в один прием, т.е. однократно.

Отношение массы паров, образовавшихся в результате однократного испарения, к массе исходной жидкости называют долей отгона

$$\text{емл} = m_{ly}/m_{l0} = m_{ly}/(m_{lx}+m_{ly}),$$

$$\text{емс} = m_{sy}/m_{s0} = m_{sy}/(m_{sx}+m_{sy}).$$

Однократная конденсация – процесс, обратный однократному испарению. Процесс конденсации паров происходит в присутствии образующейся жидкой фазы. При достижении конечной температуры конденсации паровую и жидкую фазы разделяют в один прием - однократно.

Температура однократного испарения - эта температура паров и жидкости, которая устанавливается по окончании испарения в состоянии равновесия между парами и жидкостью.

Линия однократного испарения (ОИ) - это графическая зависимость между температурой и долей отгона при однократном испарении, выраженная в процентах масс. или долях единицы (масс.). При этом на оси ординат откладывают числовые значения температуры, а на оси абсцисс - числовые значения доли отгона.

При однократном испарении смесей состав паровой фазы зависит от температуры испарения: чем ниже температура, тем выше относительное содержание легких компонентов.

Температура ОИ смесей является функцией не только давления, но и фракционного состава.

Аналитический метод расчета процесса ОИ применим к сложным смесям. Для этого смесь условно разделяют на ряд фракций, которые отождествляют с индивидуальными компонентами, имеющими те же температуры кипения. При этом если температура однократного испарения превышает критическую температуру наиболее легких компонентов смеси, то величина $1/k_i$ будет близка к нулю. Если при заданной температуре однократного испарения концевые компоненты смеси имеют незначительно малые давления паров, то величина k_i для них практически будет равна нулю.

Рекомендуется относить к нелетучим компонентам концевые фракций, суммарное давление паров которых не превышает 1% давления системы. Например, если ОИ определяется для давления 0,1 МПа, то к нелетучим компонентам можно отнести все концевые фракции, давление паров которых не превышает 1 кПа.

Графические методы основаны на использовании кривых истинных температур кипения (ИТК) и однократного испарения (ОИ). В дальнейшем по кривым ОИ определяют температуру выходящих потоков: жидких - по нулевому отгону, паровых - по 100 %-му отгону.

Экспериментальные данные для построения кривых ОИ зачастую отсутствуют, поэтому обычно их строят исходя из зависимости между линиями ОИ и ИТК. При этом кривую ОИ приближенно определяют как прямую линию.

Оборудование и материалы:

Дистилляционная установка SETASTILL;



1. Колба для перегонки;
2. Мерный цилиндр;
3. Баня охлаждающая для цилиндра;
4. Термометры.

Техника безопасности

1. Выполнение лабораторной работы возможно только в присутствии преподавателя;
2. К работе допускаются студенты, имеющие при себе средства индивидуальной защиты: хлопчатобумажный халат, перчатки резиновые;
3. До начала работы проверить состояние рабочего места, инвентаря, а также чистоту рабочего места;
4. Одеть положенную спецодежду и другие СИЗ;
5. Включить приточно-вытяжную вентиляцию за 30 минут до начала работы.
6. Выполнять только ту работу, которую вам поручил руководитель лаборатории;
7. Перед мойкой стеклянной посуды, студент обязан подготовить рабочее место к безопасной работе, привести его в надлежащее санитарное состояние;
8. Загрязненную в процессе работы посуду необходимо мыть сразу после ее поступления;
9. При мытье посуды студент должен надевать фартук и резиновые перчатки. При пользовании металлическим инвентарем (ерши, щетки, скребки) необходимо соблюдать осторожность. В процессе мытья склянки следует держать за горлышко во избежание их раздавливания;
10. При стерилизации посуды в сушильном шкафу, посуду необходимо выгружать только после охлаждения. При стерилизации открывать дверь стерилизатора разрешается не ранее 30 минут после окончания стерилизации, соблюдая крайнюю осторожность и прикрываясь дверью стерилизатора;
11. При отключении электроприборов, необходимо брать за корпус штепселя, а не за шнур;
12. Все работы, связанные с дымящимися кислотами, с выделением токсичных или пожаровзрывоопасных паров или газов, должны выполняться только в вытяжных шкафах при включенной вентиляции;
13. По окончании работы каждый студент обязан проверить и привести в порядок свое рабочее место, приборы и аппараты, отключить вентиляцию, проверить закрытие

кранов газовых горелок, всех электронагревательных приборов, закрытие водяных кранов, окон.

14. Тщательно вымыть руки.

Задание: определить фракционный состав нефти.

Подготовка аппаратуры:

1. В соответствии с таблицей 2 выбрать термометр, который необходим для испытания образца;

Т а б л и ц а 2 - Условия испытаний

Наименование показателя	Значения для группы			
	1	2	3	4
1. Характеристика образца				
1.1 Давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа (мм рт. ст.) (ГОСТ 1756)	$\geq 65,5$ (□ 488)			$< 65,5$ (< 488)
1.2 Перегонка, °С:				
температура начала кипения ¹	-		□ 100	> 100
температура конца кипения	□ 250			> 250
2. Подготовка аппаратуры				
2.1 Термометр для перегонки	Низкотемпературный термометр		Высокотемпературный термометр	
2.2 Диаметр отверстия прокладки колбы ²⁾ , мм	37,5 или 50		50	
2.3 Температура в начале испытания, °С:				
колбы и термометры	13 - 18		□ Температура окружающей среды	
прокладки для колбы и кожуха	Температура окружающей среды		-	
мерного цилиндра со 100 см ³ пробы	13 - 18		От 13 до температуры окружающей среды	
2.4 Вместимость колбы, см ³			125	
3. Условия проведения испытания				
3.1 Температура охлаждающей жидкости в холодильнике, °С	0 - 1	0 - 4		0 - 60 ³⁾
3.2 Температура среды, окружающей мерный цилиндр, □С		13 - 18		В пределах ± 3 □С от температуры загруженного продукта
3.3 Время от момента нагревания до начала кипения, мин		5 - 10		5 - 15
3.4 Время от начала кипения до получения 5 % отгона, с	60 - 75		-	
3.5 Постоянная средняя скорость перегонки отгона 5 % до получения 95 см ³ отгона, см ³ /мин			4 - 5	
3.6 Время перегонки от 95 см ³ отгона до конца кипения, мин	3 - 5 или 2 - 5		□ 5	

¹⁾ Определено при условиях испытаний соответствующей группы продуктов.

²⁾ Диаметры отверстия подставки колбы могут быть изменены.

³⁾ Температуру охлаждающей жидкости устанавливают в зависимости от содержания парафина в испытуемой пробе или ее дистиллятных фракциях. Следует поддерживать минимальную температуру, обеспечивающую необходимую скорость перегонки.

2. Проверить наполненность охлаждающей бани холодильника. Вся трубка холодильника должна быть погружена в охлаждающую жидкость;
3. Отобрать 100 см³ пробы мерным цилиндром и перенести в колбу для перегонки так, чтобы ни одна капля жидкости не попала в пароотводную трубку;
4. Вставить термометр через отверстие плотно пригнанной пробки в горловину колбы так, чтобы ртутный шарик термометра располагался по центру горловины колбы и нижний конец капилляра находился на одном уровне с самой высокой точкой нижней внутренней стенки пароотводной трубки;
5. Колбу с пробой устанавливают на подставку и с помощью пробки, через которую проходит пароотводная трубка, плотно соединяют ее с трубкой холодильника так, чтобы пароотводная трубка не касалась стенок трубки холодильника. Высоту расположения колбы с пробой регулируют с помощью регулятора, расположенного на фронтальной стороне установки.
6. Мерный цилиндр, которым отмеряли пробу для испытания, помещают без высушивания в баню для цилиндра под нижний конец трубки холодильника с таким расчетом, чтобы конец трубки холодильника находился в центре цилиндра и входил в него на расстояние не более 25 мм, но не ниже отметки 100 см³.

Проведение испытания

1. Нагревают колбу для перегонки с ее содержимым. Для этого необходимо переключить тумблер в положение «HEAT» и установить регулятор нагрева в положение 5. Регулируют нагрев так, чтобы период времени между началом нагрева и температурой начала кипения соответствовал указанному в таблице 2;
2. После того, как отмечена температура начала кипения, цилиндр ставят так, чтобы кончик холодильника соприкасался с его внутренней стенкой, а конденсат стекал по стенке. Продолжают регулировать нагрев с таким расчетом, чтобы скорость перегонки от 5 %-ного отгона до получения 95 см³ отгона в мерный цилиндр была постоянной для всех групп (см. таблицу 2). Далее перегонку ведут с равномерной скоростью 2 - 5 см³ в 1 мин, что соответствует примерно 20 - 25 каплям за 10 с (количество капель за 10 с, соответствующее скорости перегонки 2 - 5 см³ в 1 мин, уточняется для каждой трубки холодильника отдельно). Для проверки скорости перегонки по количеству капель цилиндр отставляют на короткий промежуток времени от конца трубки холодильника;
3. По мере проведения испытания фиксируют температуру начала кипения, конца кипения, значения всех объемов и показания термометра. При перегонке неизвестного по фракционному составу нефтепродукта записывают температуру начала перегонки (начала кипения) и температуру, соответствующую отгонам 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90 и 97%;
4. После прекращения нагрева колбу охлаждают в течение 5 мин, снимают термометр. Для этого необходимо перевести тумблер в положение «FAN». Далее отсоединяют колбу от трубки холодильника и осторожно выливают горячий остаток из колбы в измерительный цилиндр вместимостью 10 см³. Цилиндр с остатком охлаждают до (20 + 3) °С и записывают объем остатка с погрешностью не более 0,1 см³;
5. После проведения испытания необходимо выключить установку и вымыть используемую лабораторную посуду.
6. Если данные должны быть основаны на показаниях термометра, скорректированного по барометрическому давлению 101,3·103 Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.), применяют поправку С на барометрическое давление к каждому показанию термометра по формуле (1) или используют данные таблицы 3.

После внесения поправок и округления каждого результата до 0,5 °С во всех дальнейших расчетах и записи результатов следует использовать скорректированные показания термометра. Поправку С прибавляют алгебраически к отмеченному показанию термометра (см. таблицу 3).

$$C = 0,00009 (101,3 \cdot 103 - P_b) \cdot (273 + t_0), \quad (1)$$

где P_b - барометрическое давление, преобладающее во время испытания, Па;

t_0 - наблюдаемые показания термометра, °С.

Таблица 3 - Приближенные скорректированные показания термометров °С

Температурный диапазон	Поправка ¹⁾ на разность давлений на каждые	
	10 ³ Па	10 мм рт. ст. (10 мбар)
От 10 до 30	0,26	0,35
Св. 30 » 50	0,29	0,38
» 50 » 70	0,30	0,40
» 70 » 90	0,32	0,42
» 90 » 110	0,34	0,45
» 110 » 130	0,35	0,47
» 130 » 150	0,38	0,50
» 150 » 170	0,39	0,52
» 170 » 190	0,41	0,54
» 190 » 210	0,43	0,57
» 210 » 230	0,44	0,59
» 230 до 250	0,46	0,62
» 250 » 270	0,48	0,64
» 270 » 290	0,50	0,66
» 290 » 310	0,52	0,69
» 310 » 330	0,53	0,71
» 330 » 350	0,56	0,74
» 350 » 370	0,57	0,76
» 370 » 390	0,59	0,78
» 390 » 410	0,60	0,81
¹⁾ Прибавить, если барометрическое давление ниже 101,3·10 ³ Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.), вычитать, если барометрическое давление выше 101,3·10 ³ Па (1013 мбар) (760 мм рт. ст.).		

Показания термометра, используемые в классификации или спецификации на продукт (или в том и другом случае), должны быть основаны на барометрическом давлении 101,3 кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.). При сравнении данных испытания или оценки их соответствия техническим условиям отмеченные показания термометра должны быть скорректированы на давление 101,3 кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.);

7. При записи результатов испытания по показаниям термометра при указанном проценте выпаривания применяют один из двух приведенных методов и указывают в отчете, какой из двух методов (графический или расчетный) был использован.

7.1. Графический метод

Для построения графика на миллиметровую бумагу по оси ординат наносят все показания термометра по с поправкой на барометрическое давление, если это необходимо, а по оси абсцисс - соответствующие проценты отгона.

Наносят начальную температуру кипения при нулевом проценте отгона. Строят кривую, соединяющую эти точки. Из каждого установленного процента выпаривания вычитают потери при перегонке с целью вычисления соответствующего процента отгона и определяют по графику показания термометра, соответствующие этому проценту отгона. Значения, полученные методом графической интерполяции, зависят от точности построения кривых.

7.2. Расчетный метод

Для получения соответствующего процента отгона вычитают потери при перегонке из каждого установленного процента испарения. Каждое требуемое показание термометра t , °С, рассчитывают по формуле

$$t = t_{n-1} + \frac{(t_n - t_{n-1})(V - V_{n-1})}{(V_n - V_{n-1})}, \quad (2)$$

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

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

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

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

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

Значения, полученные расчетным методом, зависят от степени отклонений кривой перегонки от прямой линии.

Не допускается проводить расчет методом экстраполяции.

Если спецификация включает максимальный процент потерь или минимальный процент отгона, или то и другое, то фактически потери должны быть скорректированы на 101,3 кПа (1013 мбар) (760 мм рт. ст.) атмосферного давления в соответствии с приведенным уравнением. Соответствующий скорректированный процент отгона определяют как сумму процента отгона и значения, на которое скорректированные потери меньше фактических потерь.

Скорректированные потери V_K вычисляют по формуле

$$V_K = AL + B, \quad (3)$$

где L - потери при испытании, %;

A и B - константы, которые зависят от барометрического давления. Значения этих констант при различных давлениях приведены в таблице 4.

Все скорректированные данные должны быть соответствующим образом включены в отчет с целью определения соответствия спецификации.

Таблица 4 - Константы A и B , используемые при получении скорректированной величины потерь при перегонке

Наблюдаемое барометрическое давление			А	В
10 ³ Па	мбар	мм рт. ст.		
74,7	747	560	0,231	0,384
76,0	760	570	0,240	0,380
77,3	777	580	0,250	0,375
78,7	787	590	0,261	0,369
80,0	800	600	0,273	0,363
81,3	813	610	0,286	0,357
82,6	826	620	0,300	0,350
84,0	840	630	0,316	0,342
85,3	853	640	0,333	0,333
86,6	866	650	0,353	0,323
88,0	880	660	0,375	0,312
89,3	893	670	0,400	0,300
90,6	906	680	0,428	0,286
92,0	920	690	0,461	0,269
93,3	933	700	0,500	0,250
94,6	946	710	0,545	0,227
96,0	960	720	0,600	0,200
97,3	973	730	0,667	0,166
98,6	986	740	0,750	0,125
100,0	1000	750	0,857	0,071
101,3	1013	760	1,000	0,000

Содержание отчета: отчет должен содержать теоретический материал к лабораторной работе, описание методики проведения лабораторной работы, экспериментально полученные значения параметров, расчеты, выводы о составе пробы.

Контрольные вопросы

1. Понятие температуры начала кипения.
2. Понятие температуры конца кипения.
3. Понятие температуры конца перегонки.
4. Методы определения фракционного состава нефтепродуктов?
5. Сущность метода простой дистилляции?
6. Какова сущность метода дистилляции с дефлегмацией?
7. Какова сущность метода ректификации?
8. В чем заключается сущность метода перегонки нефти по Энглери?

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимов, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Определение группового углеводородного состава бензиновой фракции методом флуоресцентной индикаторной адсорбции

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки определения группового углеводородного состава нефтепродуктов методом флуоресцентной индикаторной адсорбции.

Теоретическая часть

Адсорбция, это процесс поглощения газов, паров, веществ из раствора или газовой смеси поверхностным слоем жидкости или твердого тела — адсорбентом (активированным углем и др.), используемый в химической технике для разделения и очистки веществ.

Для оценки качества нефтяных фракций, являющихся сырьём при компаундировании топлива (бензина), необходимо знать такой важный показатель, как содержание (объёмная доля) в нём насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов. Содержание в готовом топливе указанных групп углеводородов строго регламентировано нормами ЕС. Доля олефиновых углеводородов (олефины, циклоалкены, некоторые диены) - показатель, ограничивающий содержание (% об) в топливе непредельных углеводородов. Несмотря на то, что в бензине олефины повышают детонационную стойкость, они приводят так и к интенсивному окислению (осмолению) топлива, понижая его химическую стабильность. Содержание их в бензине не должно превышать 18-21 % об. Ароматические углеводороды (моноциклические и полициклические ароматические углеводороды, ароматические олефины, некоторые диены, соединения, содержащие кислород, серу, азот) повышают детонационную стойкость бензина. Однако они ухудшают совместимость топлива с резиновыми и пластмассовыми уплотнениями, увеличивают нагарообразование и количество канцерогенного бензпирена в продуктах сгорания. Содержание ароматических углеводородов в бензине должно быть не более 24 % об. Наличие бензола приводит к повышенному износу деталей цилиндра-поршневой группы, смолообразованию и образованию нагара на свечах зажигания, загрязнению атмосферы. Бензол относится к группе высокотоксичных и канцерогенных веществ. Доля бензола в бензине не должна быть выше 1% об.

Аппаратура

Адсорбционные колонки представляют собой стеклянные трубки, состоящие из секции загрузки с капиллярной шейкой, секции разделения и аналитической секции. Трубки для адсорбционных колонок могут быть как с точным диаметром (по IP-конструкции), так и стандартными.

Внутренний диаметр аналитической части колонки при использовании трубки точного диаметра должен быть от 1,60 до 1,65 мм; при проверке трубки с помощью столбика ртути длиной 100 мм отклонение не должно превышать 0,3 мм в любой части аналитической секции. Герметичность различных частей колонки обеспечивают длинно конусные соединения. Силикагель удерживается в колонке маленьким кусочком стекловаты, расположенным между шаром и муфтой сферического соединения 12/2, закрывающим выход из аналитической секции колонки. Конец колонки, соединяющийся с муфтой 12/2, должен быть внутренним диаметром 2 мм. Шар и муфту необходимо закрепить таким образом, чтобы конец колонки располагался вертикально и не соскальзывал во время набивки колонки и при проведении испытания.

Допускается использовать адсорбционную колонку со стандартными стенками трубки (рисунок 1а). При использовании такой трубки в качестве аналитической секции колонки необходимо выбрать трубку постоянного диаметра и обеспечить герметичность соединения секции разделения и аналитической секции. Трубку со стандартными стенками не калибруют, но с помощью обычного толщиномера проверяют наружный

диаметр по всей длине трубки. При отклонении измеренного диаметра от заданного диаметра на 0,5мм и более трубку не используют.

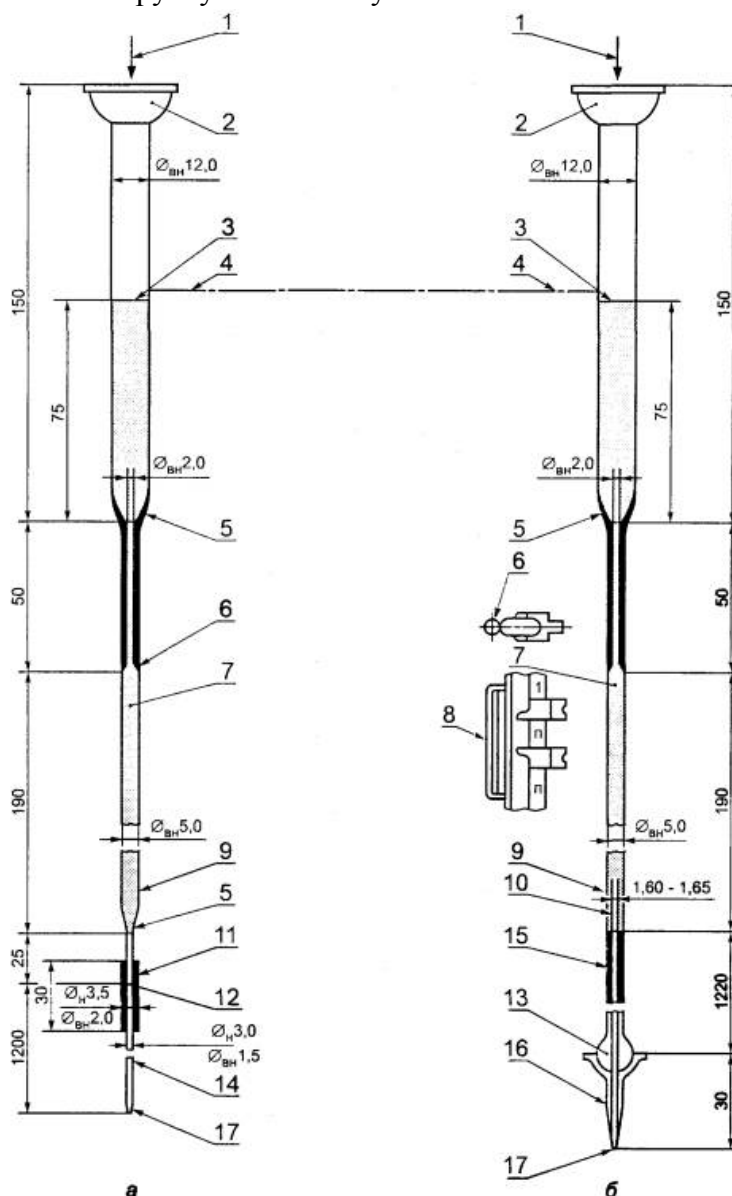


Рисунок 1 - Типы адсорбционных колонок

а - стандартная колонка; *б* - колонка с точным диаметром; 1 - нагнетаемый газ; 2 - сферический шлиф 28/12; 3 - загрузочная секция; 4 - уровень, до которого набивают силикагель; 5 - длинный конус; 6 - шейка; 7 - окрашенный гель; 8 - устройство измерения длины зон (необязательное); 9 - секция разделения; 10 - капиллярная трубка точного диаметра; 11 - виниловая трубка диаметром 3,3мм; 12 - конец трубки наружным диаметром 3,5 мм и внутренним диаметром 2мм; 13 - сферический шлиф 12/2; 14 - трубка со стандартной стенкой наружным диаметром 3,0 мм и внутренним диаметром 1,5 мм; 15 - аналитическая часть колонки; 16 - конец трубки; 17 - конец трубки, вытянутый в капилляр

Для удержания геля(сорбента) в колонке конец трубки аналитической секции необходимо вытянуть в виде тонкого капилляра. Другой конец аналитической секции колонки с помощью виниловой трубки длиной 30 мм следует соединить с секцией разделения, убедившись в том, что обе стеклянные секции касаются друг друга.

Для обеспечения герметичности уплотнения стыка стеклянной трубки с виниловой трубкой верхний конец трубки аналитической секции нагревают до тех пор, пока он не станет достаточно горячим для расплавления виниловой трубки. На горячий конец стеклянной трубки натягивают виниловый шланг.

Для герметичности соединения можно прикрепить виниловый шланг к стеклянной трубке и плотно обмотать его мягкой проволокой.

Устройство измерения длины окрашенных зон

Границы окрашенных зон отмечают на стеклянной колонке стеклографом, а длину зоны измеряют метрической масштабной линейкой, расположив колонку горизонтально. Можно измерять длину зон, закрепив линейку около колонки в вертикальном положении, при этом линейка должна быть снабжена четырьмя подвижными индикаторными скобками (рисунок 1) для маркировки границ зон и измерения длины каждой зоны.

Источник ультрафиолетового излучения

Применяют источник с излучением в области 365 нм, обычно состоящий из одного или двух блоков 915 мм или 1220 мм, смонтированных вертикально вдоль колонки.

Для получения наилучшей флуоресценции источник излучения необходимо отрегулировать.

Электровибратор для отдельной колонки или подставки, на которой закреплены несколько колонок.

Медицинский шприц вместимостью 1 см³, ценой деления 0,01 или 0,02 см³, длиной иглы 102 мм. Можно использовать иглы № 18, 20 или 22.

Регулятор давления двухступенчатый, диапазон давления 0 - 103 кПа.

Техника безопасности

1. Работу на установке разрешается выполнять только в присутствии преподавателя или лаборанта.
2. Запрещается начинать работу без халата.
3. Ацетон, жидкие нефтепродукты- воспламеняемы, опасны для здоровья.
4. При проведении анализа следует по возможности избегать воздействия ультрафиолетовых лучей, особенно на глаза, и прикосновения к колонке при маркировке хроматографических зон.

Проведение испытания

1. Колонку подвешивают на свободно посаженный зажим, находящийся непосредственно под сферическим шлифом секции загрузки. Во время вибрации колонки по всей ее длине небольшими порциями добавляют силикагель через стеклянную воронку до половины секции загрузки. Останавливают вибратор и добавляют слой окрашенного силикагеля высотой 3 - 5 мм. Включают вибратор. Продолжают добавлять силикагель до тех пор, пока плотно набитый силикагель не заполнит секцию загрузки на 75 мм. Во время вибрации колонку вытирают по всей длине влажной тканью. Это способствует снятию статического электричества и лучшей набивке колонки. После заполнения колонки продолжают вибрацию еще в течение 4 мин.

Примечание - Можно подготовить одновременно несколько колонок, установив их на раме или стойке, к которой присоединяется электрический вибратор.

2. Заполненную колонку устанавливают на стойке, находящейся в затемненной комнате или в затемненном месте; если используют стационарную масштабную метрическую линейку, прикрепляют нижний конец колонки к стационарной линейке клейкой лентой.

3. Охлаждают пробу и медицинский шприц до температуры 2 - 4 °С. Отбирают $(0,75 \pm 0,03)$ см³ пробы с помощью шприца и вводят пробу в загрузочную секцию на 30 мм ниже поверхности силикагеля.

4. Загрузочную секцию заполняют изопропиловым спиртом до шлифового соединения. Присоединяют колонку к распределительному газовому коллектору и в течение 2,5 мин подают газ под давлением 14 кПа, продвигая жидкость вниз по колонке. В течение следующих 2,5 мин увеличивают давление до 34 кПа, а затем регулируют его таким образом, чтобы общее время продвижения пробы составляло 1 ч. Обычно для проб типа бензина необходимо давление газа от 28 до 69 кПа, для реактивных топлив - от 69 до 103 кПа. Давление газа зависит от плотности набивки колонки силикагелем и

молекулярной массы пробы. Как правило, достаточное время перемещения пробы 1 ч. однако для высокомолекулярных проб может потребоваться более длительное время.

5. После продвижения красной границы зоны спирта и ароматических углеводородов на 350 мм в аналитическую секцию колонки быстро отмечают границы зон углеводородов каждого типа, наблюдаемых в ультрафиолетовом свете (**Предупреждение.** Нахождение под прямыми ультрафиолетовыми лучами вредно для здоровья, и операторы должны по возможности избегать подобного контакта, особенно это относится к глазам), и снимают показания. Для не флуоресцентной зоны насыщенных углеводородов отмечают край фронта загружаемой пробы, а также точку первого максимума интенсивности желтой зоны флуоресценции; в качестве верхней границы второй зоны (зоны олефиновых углеводородов) отмечают точку, в которой впервые появляется интенсивная голубая флуоресценция; в качестве верхней границы третьей зоны (зоны ароматических углеводородов) отмечают верхний конец красноватой или коричневой зоны. Для идентификации границ пользуются рисунком 2.

При испытании бесцветных дистиллятов граница зоны спирта и ароматических углеводородов четко определяется красным кольцом красителя. Однако примеси, присутствующие в продуктах крекинга, придают ему коричневую окраску, которую можно рассматривать как часть зоны ароматических углеводородов, за исключением тех случаев, когда отсутствует зона голубой флуоресценции. Тогда коричневое кольцо рассматривают как часть следующей зоны, находящейся ниже.

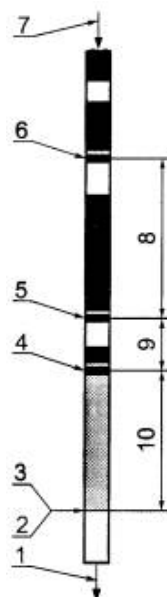


Рисунок 2 – Схема идентификации хроматографических границ

1 - нижняя часть; 2 - фронт элюирования; 3 – чистая жидкость; 4 - первая интенсивная желтая флуоресценция; 5 – первая интенсивная голубая флуоресценция; 6 - красное кольцо; 7 - верхняя часть; 8 - зона ароматических углеводородов; 9- зона олефинов; 10- зона насыщенных углеводородов

При работе с образцами топлива, смешанного с оксигенатами, может появиться другая красная зона на несколько сантиметров выше красноватой или коричневой границы зоны спирта и ароматических углеводородов (рисунок 3). Ею следует пренебречь.

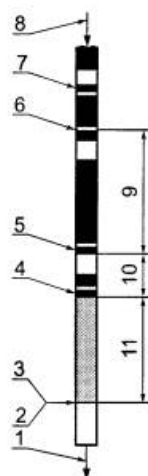


Рисунок 3 -Схема идентификации хроматографических границ

1 - нижняя часть; 2 - фронт элюирования; 3 – чистая жидкость; 4 - первая интенсивная желтая флуоресценция; 5 - первая интенсивная голубая флуоресценция; 6 - красно-коричневое кольцо; 7 -дополнительное красное кольцо; 8 - верхняя часть; 9 – зона ароматики; 10 - зона олефинов; 11 - зона насыщенных углеводородов

Если границы зон отмечены указательными планками, записывают результаты измерений.

6. Если образец продвинулся к низу колонки еще на 50 мм, снимают второй ряд показаний, отмечая зоны в порядке, обратном приведенному в 5, для сведения к минимуму погрешностей из-за продвижения границ во время снятия показаний.

Если зоны отмечают стеклоглафом, то можно применять два цвета для отделения каждого ряда измерений расстояний, которые проводят в конце испытания, когда аналитическая секция укладывается на подставку. Записывают измерения, если границы отмечались указательными планками.

7. Ошибочные результаты могут быть получены из-за недостаточного уплотнения силикагеля или неполного вымывания углеводородов.

При анализе с применением колонок точного диаметра незаконченное вымывание можно обнаружить по общей длине нескольких зон, которые должны быть не менее 500 мм.

Для колонки со стандартными стенками указанный выше критерий не может быть использован, так как внутренний диаметр аналитической секции колонок разный по всей длине колонки.

Примечание - Для образцов, содержащих значительное количество соединений, выкипающих при температуре выше 204 °С, вместо изопропилового спирта рекомендуется использовать изоамиловый спирт.

8. Сбрасывают давление газа, отсоединяют колонку. Для извлечения отработанного силикагеля из колонки сточным диаметром переворачивают ее над сливом и вставляют в широкий конец колонки длинный кусок медицинской трубки № 19 со срезанным под углом 45° концом. Противоположный конец колонки через отрезок медной трубки диаметром 6мм*)с помощью резиновой трубки соединяют с водопроводным краном и промывают сильной струей воды. Затем колонку промывают ацетоном, свободным от остатка после испарения, и высушивают под вакуумом.

Расчет

Для каждой серии измерений вычисляют объемную долю углеводородов с точностью до 0,1 %:

$$\text{ароматические углеводороды} = (L_a/L) \cdot 100, \quad (1)$$

$$\text{олефиновые углеводороды} = (L_o/L) \cdot 100, \quad (2)$$

$$\text{насыщенные углеводороды} = (L_n/L) \cdot 100, \quad (3)$$

где L_a - длина зоны ароматических углеводородов, мм;

L_0 - длина зоны олефиновых углеводородов, мм;

L_n - длина зоны насыщенных углеводородов, мм;

L - сумма $L_a + L_0 + L_n$.

Определяют соответствующие средние арифметические значения для каждого типа углеводородов и вносят их в отчет. При необходимости корректируют результат (по наибольшему значению) таким образом, чтобы сумма компонентов составляла 100 %.

Пользуясь уравнениями (1, 2 и 3), рассчитывают объемные доли углеводородов в образцах, не содержащих свободные оксигенаты. Эти уравнения верны для образцов, которые состоят из углеводородов.

Для образцов с кислородсодержащими компонентами объемную долю углеводородов $C\phi$ вычисляют по формуле

$$C\phi = C(100 - B)/100,$$

где $C\phi$ - объемная доля типов углеводородов в анализируемом образце, %;

C - объемная доля типов углеводородов в образце, не содержащем оксигенаты, %;

B - общая объемная доля кислородсодержащих компонентов смешения в образце, определенная в %.

Обработка результатов

Записывают среднее арифметическое значение для каждого типа углеводорода с точностью до 0,1 %. Объемную долю оксигенатов (при их наличии) вычисляют по разности 100 % и суммы объемных долей углеводородов.

Для проб, прошедших депентанизацию, результат рассчитывают по части пробы от C_6 и выше. Можно провести анализ выделенных углеводородов C_5 и более легкой части пробы на присутствие олефинов и насыщенных углеводородов. Используя эти значения и объемные доли легкой и тяжелой фракций, рассчитывают распределение типов углеводородов в образце.

Точность метода

Оценка приемлемости результатов (95 %-ная доверительная вероятность)

Расхождения результатов последовательных испытаний, полученных одним и тем же оператором, на одном и том же оборудовании, при постоянных рабочих условиях, на идентичном испытуемом материале, в течение длительного времени, при нормальном и правильном проведении испытания, не должны превышать указанные в таблицах 2 или 3 значения более чем в одном случае из двадцати.

Таблица 1 - Точностные характеристики образцов, не содержащих оксигенаты

Тип углеводородов	Объемная доля, %		Воспроизводимость
	Уровень в зоне	Сходимость	
Ароматические углеводороды	5	0,7	1,5
	15	1,2	2,5
	25	1,4	3
	35	1,5	3,3
	45	1,6	3,5
	50	1,6	3,5
	55	1,6	3,5
	65	1,5	3,3
	75	1,4	3
	85	1,2	2,5
	95	0,7	1,5
	99	0,3	0,7

Олефиновые углеводороды	1	0,4	1,7
	3	0,7	2,9
	5	0,9	3,7
	10	1,2	5,1
	15	1,5	6,1
	20	1,6	6,8
	25	1,8	7,4
	30	1,9	7,8
	35	2	8,2
	40	2	8,4
	45	2	8,5
	50	2,1	8,6
			8,5
	55	2	
Насыщенные углеводороды	1	0,3	1,1
	5	0,8	2,4
	15	1,2	4
	25	1,5	4,8
	35	1,7	5,3
	45	1,7	5,6
	50	1,7	5,6
	55	1,7	5,6
	65	1,7	5,3
	75	1,5	4,8
	85	1,2	4
	95	0,3	2,4

Таблица 2 - Точностные характеристики образцов, содержащих оксигенаты

Тип углеводородов	Диапазон измерения	Объемная доля, %	
		Сходимость	Воспроизводимость
Ароматические	13 - 40	1,3	3,7
Олефиновые	4 - 33	$0,2578 X^{0,6}$	$0,8185 X^{0,6}$
Насыщенные	45 - 68	1,5	4,2
Примечание - X-объемная доля олефинов, %.			

Воспроизводимость

Расхождение двух единичных и независимых результатов, полученных разными операторами, в разных лабораториях, на идентичном испытуемом материале, в течение длительного времени, при нормальном и правильном проведении испытания, не должно превышать указанных в таблицах 2 или 3 значений более чем в одном случае из двадцати.

Значения сходимости и воспроизводимости, приведенные в таблице 2, используют только для образцов, не содержащих оксигенаты.

Приведенные в таблице 3 значения сходимости и воспроизводимости используют для образцов, содержащих оксигенаты.

Отклонение

Отклонение не может быть определено из-за отсутствия стандартных образцов, необходимых для определения отклонений по описанной в стандарте методике.

Содержание отчета

Отчет должен содержать цель работы, задание, теоретический материал, описание оборудования и методики проведения испытания, численные показатели измеряемых величин, вывод о соответствии топлива регламенту и возможности его применения. Результаты измерения привести в таблице:

Нефтепродукт	Кол-во ароматических углеводородов, %	Кол-во олефиновых углеводородов, %	Кол-во насыщенных углеводородов, %

Контрольные вопросы:

1. Для чего нормируют содержание ароматических углеводородов в топливе
2. О чем говорит суммарная объемная доля насыщенных, олефиновых и ароматических углеводородов.
3. Роль олефиновых углеводородов в бензине. Допустимое содержание олефиновых углеводородов в бензине.
4. Что такое адсорбция. Объясните термин адсорбционного равновесия.
5. Что влияет на давление газа в колонке. Какое давление применяется для работы с реактивным топливом
6. В каких случаях рекомендуется использовать изоамиловый спирт.
7. Как вычислить объемную долю углеводородов в образце с кислородосодержащими компонентами
8. О чем говорит красная зона, на несколько сантиметров выше красноватой или коричневой границы зоны спирта и ароматических углеводородов.
9. Что характеризуют зоны желтой и голубой флуоресценции.
10. В следствии чего, может появиться другая красная зона. Как она влияет на измерения.

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Хроматографическое определение состава бензиновой фракции

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки определения углеводородного состава нефтепродуктов методом газовой хроматографии.

Теоретическая часть

Хроматография (от греч. chroma, родительный падеж chromatōs — цвет, краска) - физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную фазу.

Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматографическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают чистым, однородным (без примесей).

Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является ***возможность разделения близких по свойствам веществ.***

Широкое распространение хроматографические методы получили благодаря своим достоинствам: эффективности, простоте эксперимента, селективности, экспрессности, возможности автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Отличительная особенность хроматографических методов – их универсальность, т.е. возможность использования для разделения и определения твердых, жидких и газообразных неорганических и органических соединений в широком интервале концентраций. Ценность хроматографических методов состоит в том, что они позволяют эффективно проводить разделение соединений с близкими свойствами.

Хроматография дает возможность проводить **качественный и количественный анализ** исследуемых объектов, изучать физико-химические свойства веществ, осуществлять контроль и автоматическое регулирование технологических процессов. В последнее время хроматография – один из основных методов контроля окружающей среды.

Хроматографические методы разделения веществ **основаны на сорбционных процессах**. Под сорбцией понимают поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). **Сорбция** – общее понятие, которое включает в себя **адсорбцию** (поглощение на поверхности фазы) и **абсорбцию** (поглощение в объеме фазы).

Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что **разделяемые вещества перемещаются через слой неподвижного сорбента (неподвижной фазы) вместе с подвижной фазой (жидкой или газообразной) с разной скоростью вследствие различной сорбируемости**. В процессе хроматографирования много раз повторяются процессы сорбции и десорбции компонентов в новых слоях сорбента, что обеспечивает высокую эффективность разделения.

Любой сорбционный процесс характеризуется константой распределения ($K_{\text{распред}}$), которая представляет собой отношение равновесной концентрации вещества в неподвижной фазе (c_1) к его концентрации в подвижной фазе (c_2).

$$K_{\text{распред}} = c_1 / c_2$$

Константа распределения зависит от природы определяемого вещества; природы подвижной и неподвижной фаз; температуры; pH; концентрации и ионной силы раствора (в случае жидкостной хроматографии).

Адсорбционная хроматография основана на различии сорбируемости разделяемых веществ адсорбентом (твёрдое тело с развитой поверхностью); **распределительная** хроматография - на разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе (высококипящая жидкость, нанесённая на твёрдый макропористый носитель) и элюенте; **ионообменная** хроматография — на различии констант

ионообменного равновесия между неподвижной фазой (ионитом) и компонентами разделяемой смеси; **эксклюзионная** (молекулярно-ситовая) хроматография - на разной проницаемости молекул компонентов в неподвижную фазу (высокопористый неионогенный гель). **Осадочная** хроматография основана на различной способности разделяемых компонентов выпадать в осадок на твёрдой неподвижной фазе.

В соответствии с агрегатным состоянием элюента различают:

- газовую хроматографию ГХ (GC)
- жидкостную хроматографию ВЭЖХ (HPLC).

Газовая хроматография ГХ (GC) применяется для разделения газов, определения примесей вредных веществ в воздухе, воде, почве, состава продуктов основного органического и нефтехимического синтеза, выхлопных газов, лекарственных препаратов, а также в криминалистике и т.д.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография ГХ (GC) бывает газо-адсорбционной (неподвижная фаза - твёрдый адсорбент) и газожидкостной (неподвижная фаза - жидкость). Различают **колоночную** и **плоскостную** хроматографию. В колоночной хроматографии сорбентом заполняют специальные трубки — колонки, а подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления.

Разновидность колоночной хроматографии — **капиллярная**, когда тонкий слой сорбента наносится на внутренние стенки капиллярной трубки. **Плоскостная (планарная) хроматография** подразделяется на **тонкослойную** и **бумажную**. В тонкослойной хроматографии тонкий слой гранулированного сорбента или пористая плёнка наносится на стеклянную или металлическую пластинки. В случае бумажной хроматографии используют специальную хроматографическую бумагу. Тонкослойная (ТСХ) и бумажная хроматография используются для анализа жиров, углеводов, белков и других природных веществ и неорганических соединений.

Ряд видов хроматографии осуществляется с помощью приборов, называемых **хроматографами**, в большинстве из которых реализуется проявительный вариант хроматографии. **Хроматографы** используют для анализа и для препаративного (в т. ч. промышленного) разделения смесей веществ. При анализе разделённые в хроматографической колонке вещества вместе с элюентом попадают в установленное на выходе из колонки специальное устройство — детектор, регистрирующее их концентрации во времени.

Полученную в результате этого выходную кривую называют **хроматограммой**. Для качественного хроматографического анализа определяют время от момента ввода пробы до выхода каждого компонента из колонки при данной температуре и при использовании определённого элюента. Для количественного анализа определяют высоты или площади **хроматографических пиков** с учётом коэффициентов чувствительности используемого детектирующего устройства к анализируемым веществам.

Газовая хроматография

Газовая хроматография -универсальный метод разделения смесей разнообразных веществ, испаряющихся без разложения. При этом компоненты разделяемой смеси перемещаются по хроматографической колонке с потоком газаносителя. По мере движения разделяемая смесь многократно распределяется между газомносителем (подвижной фазой) и нелетучей неподвижной жидкой фазой, нанесенной на инертный материал (твёрдый сорбент). Неподвижной фазой (НЖФ) является высокомолекулярная жидкость, закрепленная на пористый носитель или на стенки длинной капиллярной трубки.

Принципиальная схема газового хроматографа

Газовый хроматограф представляет собой прибор, использующий принцип хроматографии в системах газ – адсорбент или газ – жидкость. В аппаратном

оформлении это совокупность нескольких самостоятельных, параллельно функционирующих систем:

- источник газа-носителя и блок подготовки газов,
- испаритель, термостат колонок
- хроматографическая колонка,
- детектор,
- система регистрации и обработки данных.

Система подготовки газов служит для установки, стабилизации и очистки потоков газа-носителя и дополнительных газов. Она включает блок регулировки расходов газов, обеспечивающий очистку, подачу и стабилизацию скорости и расхода газа-носителя в колонку, а также других газов, необходимых для работы детектора, например, воздуха и водорода для пламенно-ионизационного детектора.

Система дозирования позволяет вводить в поток газа-носителя определенное количество анализируемой смеси в газообразном или

Газовая хроматография -наиболее разработанный в аппаратном оформлении хроматографический метод. Схема установки наиболее простого газового хроматографа приведена на рис. 1. Она состоит из газового баллона, содержащего подвижную инертную фазу (газ-носитель), чаще всего гелий, азот, аргон и др. С помощью редуктора, уменьшающего давление газа до необходимого, газ-носитель поступает в колонку, представляющую собой трубку, заполненную сорбентом или другим хроматографическим материалом, играющим роль неподвижной фазы.

Газ-носитель подается из баллона под определенным постоянным давлением, которое устанавливается при помощи специальных клапанов. Скорость потока в зависимости от размера колонки, как правило, составляет $20-50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Пробу перед вводом в колонку дозируют. Жидкие пробы вводят специальными инъекционными шприцами (0,5—20,0мкл) в поток газа-носителя (в испаритель) через мембрану из силиконовой самоуплотняющейся резины. Для введения твердых проб используют специальные приспособления. Проба должна испаряться практически мгновенно, иначе пики на хроматограмме расширяются и точность анализа снижается. Поэтому дозирующее устройство хроматографа снабжено нагревателем, что позволяет поддерживать температуру дозатора примерно на 50°C выше, чем температура колонки.

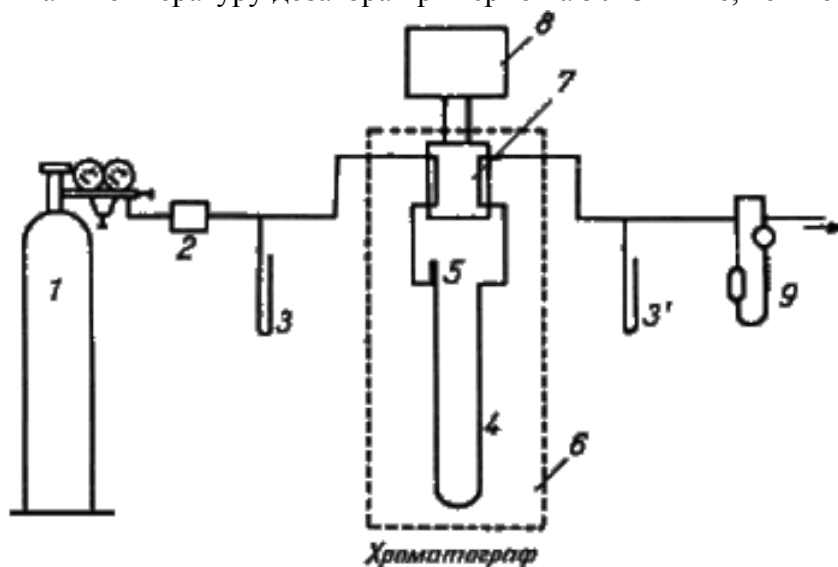


Рис.1 Схема газового хроматографа:

1 – баллон высокого давления с газом-носителем; 2 – стабилизатор потока; 3 и 3' – манометры; 4 – хроматографическая колонка; 5 – устройство для ввода пробы; 6 – термостат; 7 – детектор; 8 – самописец; 9 – расходомер

Качественный анализ

Качественный состав вещества может быть установлен с помощью хроматографической методики по характеристикам полученной хроматограммы или по результатам анализа компонентов смеси после прохождения хроматографической колонки подходящим химическим или физико-химическим методом. Типичная хроматограмма приведена на рисунке. Как видно, хроматографическое разделение смеси компонентов проведено вполне успешно. Каждому компоненту смеси отвечает свой пик и последовательность появления пиков на хроматограмме.

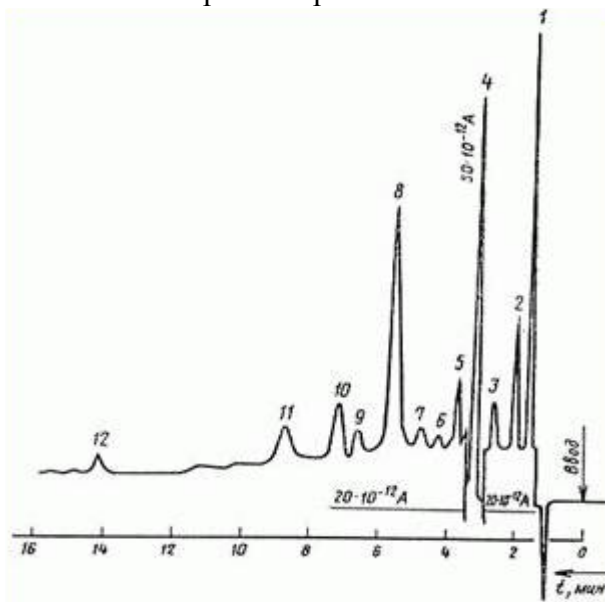


Рис.2 Хроматограмма смеси углеводородов

1-гексен-1; 2-четырёххлористый углерод; 3-2-этилгексен; 4-хлороформ; 5-бензол; 6, 7, 9, 10 - не идентифицированы; 8-толуол; 11-этилбензол; 12-мезитилен

Собственно хроматографический качественный анализ основан на использовании характеристик удерживания – времени удерживания или пропорционального ему удерживаемого объёма и индексов удерживания. Идентификация исследуемых веществ по его хроматограмме может быть выполнена также методом тестеров, когда сравнивают объём или время удержания компонента анализируемой смеси и эталона, найденные в одних и тех же условиях опыта. В газожидкостной хроматографии для качественного анализа используют индексы удерживания Ковача I .

$$I = 100 \frac{\lg(t_{r,i}^{\setminus} / t_{r,n}^{\setminus})}{\lg(t_{r,(n+1)}^{\setminus} / t_{r,n}^{\setminus})} + 100n$$

Где $t_r^{\setminus}$ - приведенное время удержания, n – число атомов углерода в алкане, I – определяемое вещество.

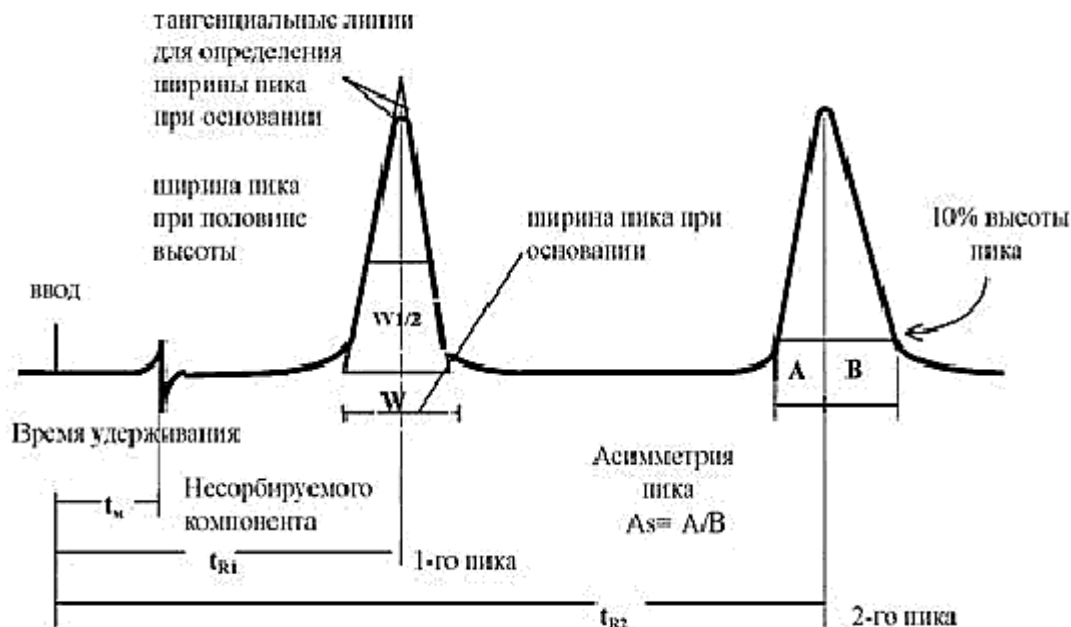
Количественный анализ

Количественный хроматографический анализ основан на измерении различных параметров пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ – высоты, ширины, площади и удерживаемого объёма – или произведения удерживаемого объема на высоту пика. При достаточной стабильности условий хроматографирования и детектирования определяющим параметром пика можно считать его высоту. Расчет по площади пика позволяет несколько снизить требования к стабильности условий хроматографирования по сравнению с расчетом по высоте пика, однако само изменение площади вызывает появление новых источников ошибок. В случае узких пиков некоторые преимущества имеет измерение произведения удерживаемого объема на высоту пика. При неполном разделении пиков ошибки возрастают из-за наложения и искажения контуров

пика. При работе с такими хроматограммами используют специальные приемы, опирающиеся, главным образом, на измерение высоты пиков.

Основными в количественной хроматографии являются методы: простой нормировки, нормировки с калибровочными коэффициентами, внутренней стандартизации и абсолютной калибровки.

Хроматографические параметры



t_M - время удерживания несорбируемого соединения; t_{R1} и t_{R2} - абсолютные времена удерживания компонентов 1 и 2.

Нулевая (базовая) линия хроматограммы - линия, соответствующая нулевой концентрации анализируемых веществ в элюате.

Шум - помехи, статистические флуктуации нулевой линии хроматограммы. Уровень шума складывается из статистических флуктуаций всех параметров, принимающих участие в образовании сигнала детектора.

Дрейф нулевой линии - постепенное смещение, регистрируемое на хроматограмме.

Хроматографический пик - участок хроматограммы, соответствующий площади, ограниченной функцией хроматограммы в момент выхода определяемого вещества из колонки и базовой линией.

Основание пика - продолжение нулевой линии, соединяющее начало и конец хроматографического пика.

Площадь пика, S - площадь хроматограммы, заключенная между пиком и его основанием. В первом приближении $S = hW_{1/2}$

Высота пика, h - расстояние от максимума пика до его основания, измеренное вдоль оси отклика детектора.

Ширина пика у основания, W - отрезок основания пика, отсекаемый двумя касательными, проведенными в точках перегибов восходящей и нисходящей ветвей хроматографического пика.

Ширина пика на полувысоте, $W_{1/2}$ - отсекаемый пиком отрезок линии, проведенной параллельно основанию пика на середине его высоты.

Геометрический объем колонки, V_c - внутреннее пространство пустой колонки.

Свободный объем, V_0 - часть объема колонки, не занятая сорбентом.

Объем удерживания вещества, V_R - объем подвижной фазы, затрачиваемой на элюирование пробы вещества. Объем удерживания определяют между точкой ввода пробы и точкой, при которой регистрируется максимум сигнала детектора.

Мертвый объем, V_M - объем подвижной фазы между точкой ввода пробы и точкой ее обнаружения (кюветой детектора). Мертвый объем включает в себя свободный объем

Приведенный объем удерживания, V_R' - объем удерживания вещества за вычетом мертвого объема:

$$V_R' = V_R - V_M$$

Абсолютное время удерживания вещества, t_R - время пребывания исследуемого вещества в хроматографе. Практически время удерживания определяют от момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимума соответствующего хроматографического пика.

Мертвое время, t_M - время пребывания несорбируемого вещества в хроматографе. На практике мертвое время определяют от момента ввода пробы несорбируемого вещества в хроматограф до момента регистрации максимума сигнала детектора.

Приведенное время удерживания, t_R' - абсолютное время удерживания за вычетом мертвого времени:

$$t_R' = t_R - t_M.$$

Эффективность хроматографической системы - количество ступеней установления равновесия между подвижной и неподвижной фазой в выбранных условиях для данного сорбата, способность к образованию узкой концентрационной зоны индивидуального компонента разделяемой смеси. Эффективность в численном выражении определяется значениями числа теоретических тарелок и высотой, эквивалентной теоретической тарелке.

Число теоретических тарелок, N - величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая по параметрам удерживания выбранного вещества по формуле

$$N = 16(t_R/W_{1/2})^2 = 5,545(t_R/W)^2,$$

где t_R - время удерживания пика, $W_{1/2}$ - ширина пика на его полувысоте, W - ширина пика у основания.

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, H - величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая как отношение длины колонки L к числу теоретических тарелок

$$H = L/N$$

Приведенное число теоретических тарелок N' - отношение числа реально полученных теоретических тарелок на колонке данной длины к условной колонке длиной 1 м.

$$N' = 100N/L,$$

где L - длина колонки в см.

Приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке

$$H' = H/d,$$

где d - средний (эффективный) диаметр частиц сорбента (мкм), она также является характеристикой эффективности колонки. Вполне удовлетворительным принято считать колонки со значением N равным $3-3,5d$. Очень хорошими считаются колонки с N равным $2d$.

Фактор удерживания (коэффициент емкости), k' - один из основополагающих параметров удерживания в жидкостной хроматографии, безразмерная величина, характеризующая удерживание вещества и равная отношению абсолютного объема удерживания к свободному объему колонки

$$k' = V_N/V_O,$$

а также отношению приведенного времени удерживания к мертвому времени $k' = t_R/t_M$.

Селективность (относительное удерживание, $\alpha_{R/cm}$, фактор разделения, α) хроматографической системы - избирательность, способность к специфическим взаимодействиям подвижной и неподвижной фазы с молекулами сорбата, обладающими определенными структурными признаками, приводящая к разной скорости перемещения концентрационных зон индивидуальных компонентов. Количественно селективность выражается как:

- безразмерная величина, равная отношению приведенного объема (времени) удерживания определенного вещества, взятого для сравнения (стандарта) и хроматографируемого в идентичных условиях

$$\alpha_{R/cm} = k_R/k_{cm} = t_R'/t_{cm}' = V_R'/V_{cm}'$$

- величина, которая пропорциональна отношению приведенных времен удерживания двух пиков

$$\alpha \sim (t_{R2} - t_M) / (t_{R1} - t_M)$$

- безразмерная величина, характеризующая разделительную способность колонки по отношению к веществам А и Б и численно равная отношению факторов удерживания или приведенных времен (объемов) удерживания

$$\alpha_{A/B} = k_A'/k_B' = t_A'/t_B' = V_A'/V_B'.$$

Селективность колонки зависит от многих факторов, варьируя которые можно подобрать оптимальные условия хроматографии интересующей экспериментатора смеси компонентов. Исходя из химической природы разделяемых компонентов, хроматографист должен выбрать подходящий состав растворителя (подвижную фазу) и соответствующий по химической природе сорбент. Определенное влияние на селективность имеют и такие термодинамические факторы, как температура и давление в колонке, изменяющие коэффициенты распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами.

Коэффициент асимметрии A_s - отношение двух отрезков, образуемых на горизонтальной линии, проведенной на высоте 10 % от основания пика, при ее пересечении с вертикалью, опущенной из вершины пика. При этом берется отношение "тыльного" отрезка к "фронтальному"

$$A_s = A/B$$

Разрешение пиков, R_s - расстояние между максимумами выбранных соседних пиков, деленное на полусумму их ширин у основания (выраженных в одних и тех же единицах измерения)

$$R_s = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (W_{b1} + W_{b2})$$

Разрешение как параметр, характеризующий разделение пиков, увеличивается по мере возрастания селективности, отражаемой ростом числителя, и роста эффективности, отражаемой снижением значения знаменателя из-за уменьшения ширины пиков.

Экстраколоночное расширение пика (ЭКР) - размывание хроматографической зоны, происходящее в инжекторе, соединительных капиллярах, в ячейке детектора.

Эффективность колонки - характеристика качества колонки, определяемая числом теоретических тарелок и высотой теоретической тарелки. Эффективность колонки тем выше, чем уже ширина пика при том же времени удерживания. Эффективность колонки измеряется числом теоретических тарелок N . Чем выше эффективность, тем больше величина N , тем меньше расширение первоначально узкой концентрационной зоны по мере прохождения ее через колонку, а значит, уже пик на выходе из колонки.

Реактивы и материалы

Используют реактивы, степень чистоты которых соответствует требованиям, предъявляемым при аналитических исследованиях.

1 Газ-носитель.

Водород, гелий или азот, не содержащие углеводородов.

Предупреждение - Водород при смешивании с воздухом в концентрации от 4 % об. до 75 % об. взрывоопасен. Все соединения и трубопроводы с водородом должны быть газонепроницаемыми, чтобы предотвратить утечку водорода в замкнутом объеме.

2 Реактивы для приготовления калибровочных образцов.

Предупреждение - Калибровочные образцы представляют собой смесь бензола, растворителя и внутреннего стандарта.

2.1 Бензол, с содержанием основного вещества не менее 99,0 % масс.

Предупреждение - Бензол является токсичным и канцерогенным веществом.

2.2 Растворитель.

Растворитель не должен содержать бензол или внутренний стандарт, например гептан.

3 Внутренний стандарт.

Реактив, который не содержится в испытуемом образце.

Примечание - Предпочтительно использовать в качестве внутреннего стандарта изобутилметил-кетон.

Хроматографическое оборудование в соответствии с ГОСТ Р 52714 - 2007:

- хроматограф газовый серии GC-2014,
- детектор ПИД
- капиллярный испаритель,
- высокоэффективная капиллярная колонка типа HP-1 (DB-1) 50м x 0,21мм x 0,5мкм.
- детектор ФИД,
- делитель потока,
- высокоэффективная капиллярная колонка типа HP-1 (DB-1) 100м x 0,25мм x 0,5мкм.

Техника безопасности:

1. Лабораторную работу студенты проводят в присутствии преподавателя или лаборанта небольшими группами по 2-4 человека на постоянном рабочем месте (часть химического стола).

2. Студентам при выполнении работы рекомендуется быть в рабочих халатах. Во время проведения работы на рабочем месте необходимо соблюдать чистоту и порядок. Беспорядок и небрежность часто мешают качественному выполнению работы и могут привести к несчастным случаям.

3. При работе следует бережно и аккуратно обращаться со стеклянной посудой, приборами и оборудованием. По окончании опытов рабочее место необходимо привести в порядок.

4. К лабораторной работе студент допускается, предварительно ознакомившись с ее содержанием и законспектировав ее ход в рабочую тетрадь.

5. Каждый опыт проводят не торопясь, следуя конспекту рабочей тетради, обратив особое внимание на последовательность работы. Если есть неясность в проведении опыта, обязательно перед началом работы выяснить все вопросы с преподавателем или лаборантом.

6. При проведении опытов с легковоспламеняющимися жидкостями ЛВЖ (этиловый спирт, ацетон, эфир, бензол, бензин и др.) необходимо использовать небольшие количества вещества. При попадании на кожу промыть водой.

Выполнение работы

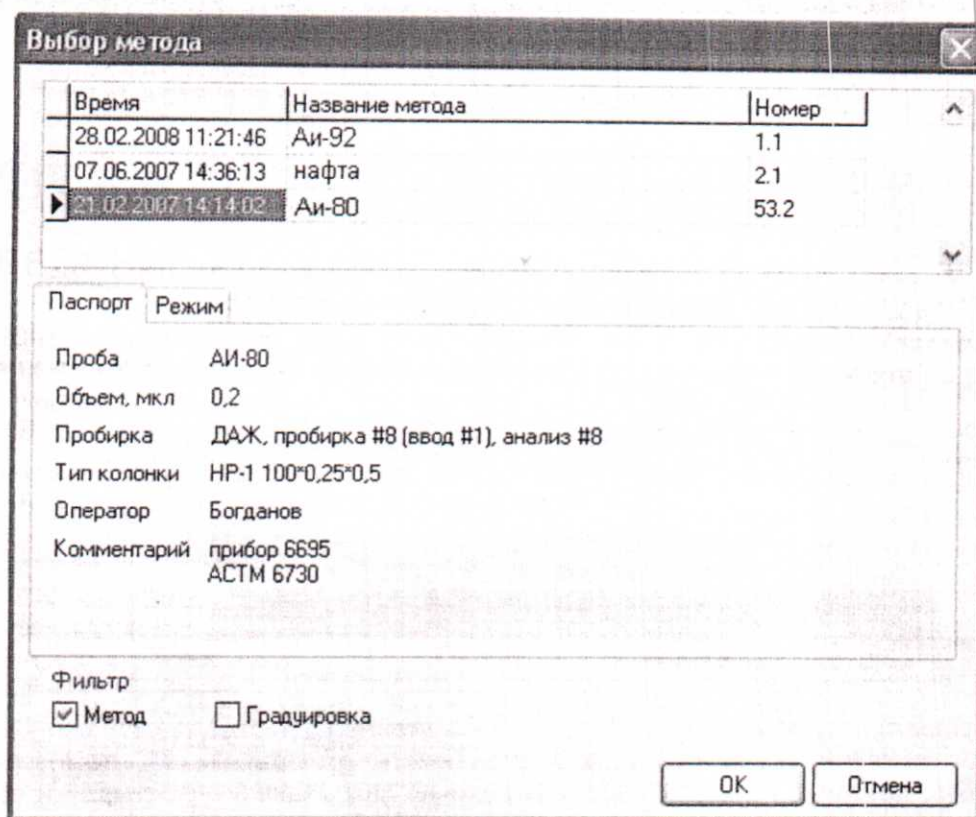
Отбор проб бензина

Отбор проб осуществляют согласно ГОСТ 2517-80 в контейнер для отбора проб по ГОСТ 24676 -81. При отборе контейнер должен быть захлажден (иметь температуру ниже температуры Отбираемой пробы). Контейнер должен иметь герметично закрывающуюся крышку и обеспечивать неизменность состава пробы при доставке от точки отбора до хроматографа и хранении. Отобранные пробы рекомендуется хранить при пониженной температуре, особенно если требуется длительное хранение образца.

Проведение хроматографического анализа

• Включают хроматограф, компьютер, запускают программы Панель Управления и GCsolution, выбрав ярлык необходимого соединения с прибором на рабочем столе Windows.

- Кнопкой выбирают из списка метод, содержащий хроматограмму и список компонентов анализируемой пробы. Нажимают ОК.



При запуске из выбранного метода в последующие хроматограммы будет копироваться список компонентов, порядок и настройка процессов обработки, частично копирует паспорт хроматограммы, в том числе мёртвое время.

После выхода хроматографа на режим готовность автоматическим дозатором или предварительно захлажденным микрошприцем объёмом 1мкл, отбирают 0,2 - 0,5 мкл бензина и вводят в испаритель. Проба отбирается из захлажденных пробоотборников или из предварительно, перед заполнением, захлажденных и герметично закрытых виал.

В программе хроматографа может быть заложен алгоритм предстарта, В этом случае на этапе подготовка хроматограф поддерживает минимальный расход газа по каналу сброса пробы с испарителя (в целях экономии газа-носителя). После окончания этапа подготовка хроматограф переходит на этап «Ожидание готовности». Для выхода на этап «готовность» необходимо нажать клавишу «Старт» на панели прибора.

Нажимают кнопку СТАРТ на панели прибора и записывают хроматограмму, заполнив паспорт.

Обработку результатов хроматографического анализа можно проводить непосредственно в том же окне программы, где происходит запись хроматограммы, и во время записи. Можно открыть ещё окно программы GCsolution и там провести обработку. Для этого на панели инструментов нажимают значок Щ открывается окно программы GCsolution с последней (снимаемой в данный момент) хроматограммой.

- Проводят обработку хроматограммы, выполняя операцию в строке меню, Обработка -Расчет хроматограммы. Выполняются интегрирование, идентификация и количественный расчет.

Следует внимательно проверять правильность автоматической разметки пиков, при необходимости провести коррекцию разметки и повторить обработку хроматограммы. Подробнее о ручной корректировке пиков см. в разделе справки 5.5.9.

Наиболее трудоемким и требовательным к квалификации оператора является этап идентификации пиков компонентов на полученной хроматограмме.

Идентификация пиков происходит в программе GCsolution по временам и индексам удерживания, приведенным в базе компонентов.

Сначала проводят идентификация опорных пиков. Опорные пики идентифицируются по времени удерживания. Пик присваивается название компонента, если время выхода пика попадает в окно времени, указанное для данного компонента. Индексы удерживания, указанные для опорных пиков, программа считает стандартными и автоматически присваивает соответствующему пик.

Для обычных пиков предусмотрена возможность идентификации как по времени, так и по индексам (линейному или логарифмическому) удерживания либо по всем трем параметрам сразу. Для всех обнаруженных на хроматограмме пиков рассчитывается их реальное время удерживания, а также индексы удерживания (кроме опорных пиков). При идентификации по времени ожидаемое время обычного пика корректируется с учётом сдвига реальных времён удерживания опорных пиков относительно ожидаемых времён удерживания опорных пиков (т.е. по опорным пикам линейно натягивается резиновая лента времени). Идентификация производится по скорректированному времени. При идентификации по индексам удерживания рассчитанный индекс пика сравнивается с заданными в базе компонентов.

После интегрирования хроматограммы программой необходимо убедиться в правильности идентификации пиков, в первую очередь опорных.

При обнаружении ошибки, в идентификации опорного пика нужно изменяя время либо окно поиска добиться правильной идентификации.

После внесения изменений в списке компонентов или разметке не забывать проводить перерасчёт хроматограммы.

Далее приступают к проверке правильности идентификации обычных пиков. При идентификации по индексам удерживания сравнивают рассчитанный программой индекс с табличным в окне компонентов. При работе по временам удерживания сверяется время удерживания пика и соответствующего ему компонента. Из-за сдвига времен их значения на хроматограмме и в базе данных могут не совпадать, но их разница должна соответствовать разнице времен удерживания реального и табличного для соседних опорных пиков.

Если имеются сомнения в правильности определения принадлежности пика тому или иному компоненту, определяют, какой компонент должен соответствовать этому пик. По времени или индексу удерживания выбирают из базы данных наиболее подходящий для данного пика компонент.

Если программа неправильно идентифицировала пик, уменьшают окно поиска для компонента, который был присвоен данному пик до тех пор, пока пик не перестанет идентифицироваться. Далее увеличивают окно поиска для компонента, которому принадлежит данный пик.

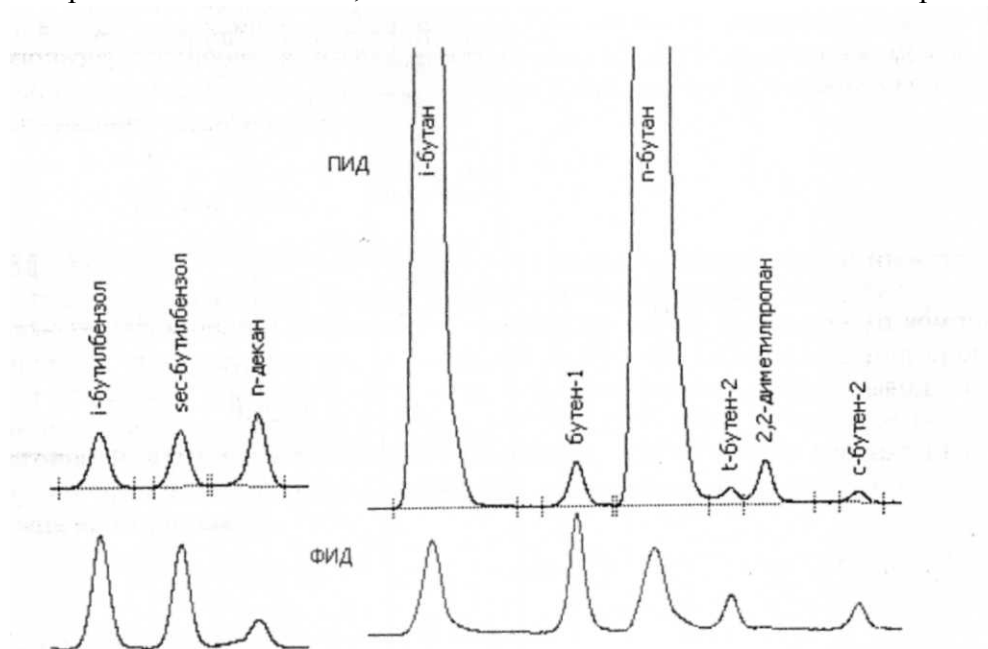
Особое внимание нужно обращать на близко расположенные пики, здесь наиболее часто возникают ошибки в идентификации.

Незначительные флуктуационные изменения времен удерживания не приводят к неправильной идентификации пиков

Использование при анализе бензина двух параллельно работающих детекторов упрощает идентификацию пиков. Фотоионизационный детектор является селективным. Его чувствительность растет в ряду н-парафины - изо-парафины - нафтенны - олефины - ароматика. Таким образом, используя соотношение откликов компонента по двум детекторам, можно с большой степенью уверенности определить класс этого соединения, а по индексу удерживания (или времени удерживания) идентифицировать его.

Например: одновременно с проверкой времен или индексов удерживания (при параллельной работе детекторов) производится проверка правильности идентификации по

соотношению откликов на разных детекторах. Сравнивается отношение высот пиков одного компонента. Например, компонент имеет отношение высот пиков ПИД/ФИД характерное для ароматических соединений, а программа идентифицировала его как изопарафин, делаем вывод, что пик идентифицирован неправильно. Следует заметить, что отношение высот откликов не является величиной постоянной внутри одного класса соединений. Эта величина зависит от длины цепи атомов углерода, её разветвленное, наличия и строения заместителей, но она близка для веществ схожих по строению.



Задание

Провести анализ предложенной пробы бензиновой фракции.

Контрольные вопросы

1. Понятие хроматографии и области ее применения.
2. Охарактеризовать газовую хроматографию.
3. Описать хроматограмму вещества.
4. Описать газовый хроматограф и привести его характеристики.
5. Сущность качественного хроматографического анализа.
6. Сущность количественного хроматографического анализа.
7. Перечислить хроматографические параметры

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Хроматографическое определение состава керосиновой фракции

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки определения углеводородного состава нефтепродуктов методом газовой хроматографии.

Теоретическая часть

Хроматография (от греч. chroma, родительный падеж chromatōs — цвет, краска) - физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную фазу.

Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматографическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают чистым, однородным (без примесей).

Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является ***возможность разделения близких по свойствам веществ.***

Широкое распространение хроматографические методы получили благодаря своим достоинствам: эффективности, простоте эксперимента, селективности, экспрессности, возможности автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Отличительная особенность хроматографических методов – их универсальность, т.е. возможность использования для разделения и определения твердых, жидких и газообразных неорганических и органических соединений в широком интервале концентраций. Ценность хроматографических методов состоит в том, что они позволяют эффективно проводить разделение соединений с близкими свойствами.

Хроматография дает возможность проводить **качественный и количественный анализ** исследуемых объектов, изучать физико-химические свойства веществ, осуществлять контроль и автоматическое регулирование технологических процессов. В последнее время хроматография – один из основных методов контроля окружающей среды.

Хроматографические методы разделения веществ **основаны на сорбционных процессах**. Под сорбцией понимают поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). **Сорбция** – общее понятие, которое включает в себя **адсорбцию** (поглощение на поверхности фазы) и **абсорбцию** (поглощение в объеме фазы).

Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что **разделяемые вещества перемещаются через слой неподвижного сорбента (неподвижной фазы) вместе с подвижной фазой (жидкой или газообразной) с разной скоростью вследствие различной сорбируемости**. В процессе хроматографирования много раз повторяются процессы сорбции и десорбции компонентов в новых слоях сорбента, что обеспечивает высокую эффективность разделения.

Любой сорбционный процесс характеризуется константой распределения ($K_{\text{распред}}$), которая представляет собой отношение равновесной концентрации вещества в неподвижной фазе (c_1) к его концентрации в подвижной фазе (c_2).

$$K_{\text{распред}} = c_1 / c_2$$

Константа распределения зависит от природы определяемого вещества; природы подвижной и неподвижной фаз; температуры; pH; концентрации и ионной силы раствора (в случае жидкостной хроматографии).

Адсорбционная хроматография основана на различии сорбируемости разделяемых веществ адсорбентом (твёрдое тело с развитой поверхностью); **распределительная** хроматография - на разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе (высококипящая жидкость, нанесённая на твёрдый макропористый носитель) и элюенте; **ионообменная** хроматография — на различии констант

ионообменного равновесия между неподвижной фазой (ионитом) и компонентами разделяемой смеси; **эксклюзионная** (молекулярно-ситовая) хроматография - на разной проницаемости молекул компонентов в неподвижную фазу (высокопористый неионогенный гель). **Осадочная** хроматография основана на различной способности разделяемых компонентов выпадать в осадок на твёрдой неподвижной фазе.

В соответствии с агрегатным состоянием элюента различают:

- газовую хроматографию ГХ (GC)
- жидкостную хроматографию ВЭЖХ (HPLC).

Газовая хроматография ГХ (GC) применяется для разделения газов, определения примесей вредных веществ в воздухе, воде, почве, состава продуктов основного органического и нефтехимического синтеза, выхлопных газов, лекарственных препаратов, а также в криминалистике и т.д.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография ГХ (GC) бывает газо-адсорбционной (неподвижная фаза - твёрдый адсорбент) и газожидкостной (неподвижная фаза - жидкость). Различают **колоночную** и **плоскостную** хроматографию. В колоночной хроматографии сорбентом заполняют специальные трубки — колонки, а подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления.

Разновидность колоночной хроматографии — **капиллярная**, когда тонкий слой сорбента наносится на внутренние стенки капиллярной трубки. **Плоскостная (планарная) хроматография** подразделяется на **тонкослойную** и **бумажную**. В тонкослойной хроматографии тонкий слой гранулированного сорбента или пористая плёнка наносится на стеклянную или металлическую пластинки. В случае бумажной хроматографии используют специальную хроматографическую бумагу. Тонкослойная (ТСХ) и бумажная хроматография используются для анализа жиров, углеводов, белков и других природных веществ и неорганических соединений.

Ряд видов хроматографии осуществляется с помощью приборов, называемых **хроматографами**, в большинстве из которых реализуется проявительный вариант хроматографии. **Хроматографы** используют для анализа и для препаративного (в т. ч. промышленного) разделения смесей веществ. При анализе разделённые в хроматографической колонке вещества вместе с элюентом попадают в установленное на выходе из колонки специальное устройство — детектор, регистрирующее их концентрации во времени.

Полученную в результате этого выходную кривую называют **хроматограммой**. Для качественного хроматографического анализа определяют время от момента ввода пробы до выхода каждого компонента из колонки при данной температуре и при использовании определённого элюента. Для количественного анализа определяют высоты или площади **хроматографических пиков** с учётом коэффициентов чувствительности используемого детектирующего устройства к анализируемым веществам.

Газовая хроматография

Газовая хроматография -универсальный метод разделения смесей разнообразных веществ, испаряющихся без разложения. При этом компоненты разделяемой смеси перемещаются по хроматографической колонке с потоком газаносителя. По мере движения разделяемая смесь многократно распределяется между газомносителем (подвижной фазой) и нелетучей неподвижной жидкой фазой, нанесенной на инертный материал (твёрдый сорбент). Неподвижной фазой (НЖФ) является высокомолекулярная жидкость, закрепленная на пористый носитель или на стенки длинной капиллярной трубки.

Принципиальная схема газового хроматографа

Газовый хроматограф представляет собой прибор, использующий принцип хроматографии в системах газ — адсорбент или газ — жидкость. В аппаратном

оформлении это совокупность нескольких самостоятельных, параллельно функционирующих систем:

- источник газа-носителя и блок подготовки газов,
- испаритель, термостат колонок
- хроматографическая колонка,
- детектор,
- система регистрации и обработки данных.

Система подготовки газов служит для установки, стабилизации и очистки потоков газа-носителя и дополнительных газов. Она включает блок регулировки расходов газов, обеспечивающий очистку, подачу и стабилизацию скорости и расхода газа-носителя в колонку, а также других газов, необходимых для работы детектора, например, воздуха и водорода для пламенно-ионизационного детектора.

Система дозирования позволяет вводить в поток газа-носителя определенное количество анализируемой смеси в газообразном или

Газовая хроматография -наиболее разработанный в аппаратном оформлении хроматографический метод. Схема установки наиболее простого газового хроматографа приведена на рис. 1. Она состоит из газового баллона, содержащего подвижную инертную фазу (газ-носитель), чаще всего гелий, азот, аргон и др. С помощью редуктора, уменьшающего давление газа до необходимого, газ-носитель поступает в колонку, представляющую собой трубку, заполненную сорбентом или другим хроматографическим материалом, играющим роль неподвижной фазы.

Газ-носитель подается из баллона под определенным постоянным давлением, которое устанавливается при помощи специальных клапанов. Скорость потока в зависимости от размера колонки, как правило, составляет $20-50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Пробу перед вводом в колонку дозируют. Жидкие пробы вводят специальными инъекционными шприцами (0,5—20,0мкл) в поток газа-носителя (в испаритель) через мембрану из силиконовой самоуплотняющейся резины. Для введения твердых проб используют специальные приспособления. Проба должна испаряться практически мгновенно, иначе пики на хроматограмме расширяются и точность анализа снижается. Поэтому дозирующее устройство хроматографа снабжено нагревателем, что позволяет поддерживать температуру дозатора примерно на 50°C выше, чем температура колонки.

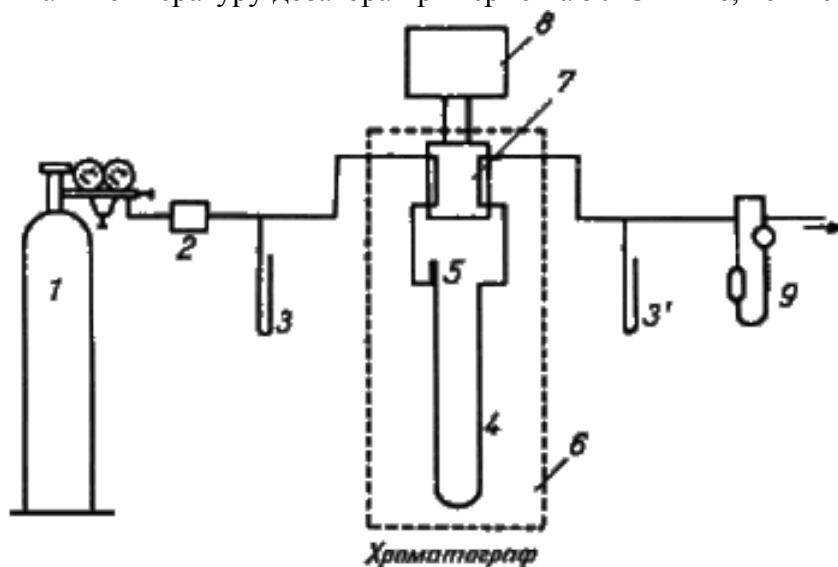


Рис.1 Схема газового хроматографа:

1 – баллон высокого давления с газом-носителем; 2 – стабилизатор потока; 3 и 3' – манометры; 4 – хроматографическая колонка; 5 – устройство для ввода пробы; 6 – термостат; 7 – детектор; 8 – самописец; 9 – расходомер

Качественный анализ

Качественный состав вещества может быть установлен с помощью хроматографической методики по характеристикам полученной хроматограммы или по результатам анализа компонентов смеси после прохождения хроматографической колонки подходящим химическим или физико-химическим методом. Типичная хроматограмма приведена на рисунке. Как видно, хроматографическое разделение смеси компонентов проведено вполне успешно. Каждому компоненту смеси отвечает свой пик и последовательность появления пиков на хроматограмме.

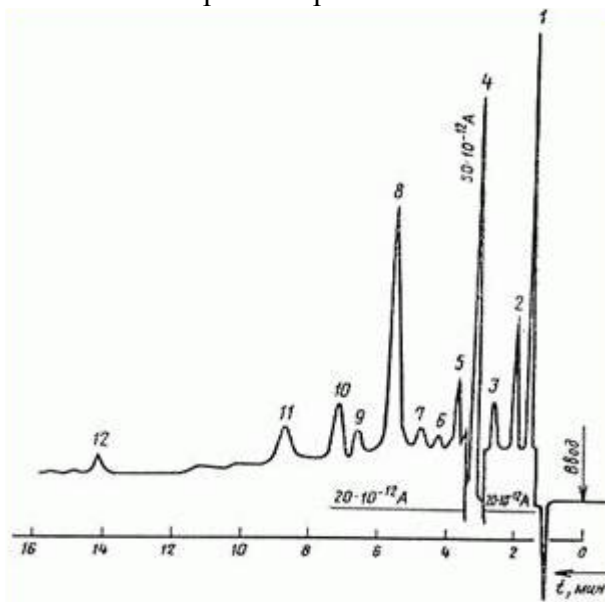


Рис.2 Хроматограмма смеси углеводородов

1-гексен-1; 2-четырёххлористый углерод; 3-2-этилгексен; 4-хлороформ; 5-бензол; 6, 7, 9, 10 - не идентифицированы; 8-толуол; 11-этилбензол; 12-мезитилен

Собственно хроматографический качественный анализ основан на использовании характеристик удерживания – времени удерживания или пропорционального ему удерживаемого объема и индексов удерживания. Идентификация исследуемых веществ по его хроматограмме может быть выполнена также методом тестеров, когда сравнивают объём или время удержания компонента анализируемой смеси и эталона, найденные в одних и тех же условиях опыта. В газожидкостной хроматографии для качественного анализа используют индексы удерживания Ковача I .

$$I = 100 \frac{\lg(t_{r,i}^{\setminus} / t_{r,n}^{\setminus})}{\lg(t_{r,(n+1)}^{\setminus} / t_{r,n}^{\setminus})} + 100n$$

Где $t_r^{\setminus}$ - приведенное время удержания, n – число атомов углерода в алкане, I – определяемое вещество.

Количественный анализ

Количественный хроматографический анализ основан на измерении различных параметров пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ – высоты, ширины, площади и удерживаемого объема – или произведения удерживаемого объема на высоту пика. При достаточной стабильности условий хроматографирования и детектирования определяющим параметром пика можно считать его высоту. Расчет по площади пика позволяет несколько снизить требования к стабильности условий хроматографирования по сравнению с расчетом по высоте пика, однако само изменение площади вызывает появление новых источников ошибок. В случае узких пиков некоторые преимущества имеет измерение произведения удерживаемого объема на высоту пика. При неполном разделении пиков ошибки возрастают из-за наложения и искажения контуров

Объем удерживания вещества, V_R - объем подвижной фазы, затрачиваемой на элюирование пробы вещества. Объем удерживания определяют между точкой ввода пробы и точкой, при которой регистрируется максимум сигнала детектора.

Мертвый объем, V_M - объем подвижной фазы между точкой ввода пробы и точкой ее обнаружения (кюветой детектора). Мертвый объем включает в себя свободный объем

Приведенный объем удерживания, V_R' - объем удерживания вещества за вычетом мертвого объема:

$$V_R' = V_R - V_M$$

Абсолютное время удерживания вещества, t_R - время пребывания исследуемого вещества в хроматографе. Практически время удерживания определяют от момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимума соответствующего хроматографического пика.

Мертвое время, t_M - время пребывания несорбируемого вещества в хроматографе. На практике мертвое время определяют от момента ввода пробы несорбируемого вещества в хроматограф до момента регистрации максимума сигнала детектора.

Приведенное время удерживания, t_R' - абсолютное время удерживания за вычетом мертвого времени:

$$t_R' = t_R - t_M.$$

Эффективность хроматографической системы - количество ступеней установления равновесия между подвижной и неподвижной фазой в выбранных условиях для данного сорбата, способность к образованию узкой концентрационной зоны индивидуального компонента разделяемой смеси. Эффективность в численном выражении определяется значениями числа теоретических тарелок и высотой, эквивалентной теоретической тарелке.

Число теоретических тарелок, N - величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая по параметрам удерживания выбранного вещества по формуле

$$N = 16(t_R/W_{1/2})^2 = 5,545(t_R/W)^2,$$

где t_R - время удерживания пика, $W_{1/2}$ - ширина пика на его полувысоте, W - ширина пика у основания.

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, H - величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая как отношение длины колонки L к числу теоретических тарелок

$$H = L/N$$

Приведенное число теоретических тарелок N' - отношение числа реально полученных теоретических тарелок на колонке данной длины к условной колонке длиной 1 м.

$$N' = 100N/L,$$

где L - длина колонки в см.

Приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке

$$H' = H/d,$$

где d - средний (эффективный) диаметр частиц сорбента (мкм), она также является характеристикой эффективности колонки. Вполне удовлетворительным принято считать колонки со значением N равным $3-3,5d$. Очень хорошими считаются колонки с N равным $2d$.

Фактор удерживания (коэффициент емкости), k' - один из основополагающих параметров удерживания в жидкостной хроматографии, безразмерная величина, характеризующая удерживание вещества и равная отношению абсолютного объема удерживания к свободному объему колонки

$$k' = V_N/V_O,$$

а также отношению приведенного времени удерживания к мертвому времени $k' = t_R/t_M$.

Селективность (относительное удерживание, $\alpha_{R/cm}$, фактор разделения, α) хроматографической системы - избирательность, способность к специфическим взаимодействиям подвижной и неподвижной фазы с молекулами сорбата, обладающими определенными структурными признаками, приводящая к разной скорости перемещения концентрационных зон индивидуальных компонентов. Количественно селективность выражается как:

- безразмерная величина, равная отношению приведенного объема (времени) удерживания определенного вещества, взятого для сравнения (стандарта) и хроматографируемого в идентичных условиях

$$\alpha_{R/cm} = k_R/k_{cm} = t_R'/t_{cm}' = V_R'/V_{cm}'$$

- величина, которая пропорциональна отношению приведенных времен удерживания двух пиков

$$\alpha \sim (t_{R2} - t_M) / (t_{R1} - t_M)$$

- безразмерная величина, характеризующая разделительную способность колонки по отношению к веществам А и Б и численно равная отношению факторов удерживания или приведенных времен (объемов) удерживания

$$\alpha_{A/B} = k_A'/k_B' = t_A'/t_B' = V_A'/V_B'.$$

Селективность колонки зависит от многих факторов, варьируя которые можно подобрать оптимальные условия хроматографии интересующей экспериментатора смеси компонентов. Исходя из химической природы разделяемых компонентов, хроматографист должен выбрать подходящий состав растворителя (подвижную фазу) и соответствующий по химической природе сорбент. Определенное влияние на селективность имеют и такие термодинамические факторы, как температура и давление в колонке, изменяющие коэффициенты распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами.

Коэффициент асимметрии A_s - отношение двух отрезков, образуемых на горизонтальной линии, проведенной на высоте 10 % от основания пика, при ее пересечении с вертикалью, опущенной из вершины пика. При этом берется отношение "тыльного" отрезка к "фронтальному"

$$A_s = A/B$$

Разрешение пиков, R_s - расстояние между максимумами выбранных соседних пиков, деленное на полусумму их ширин у основания (выраженных в одних и тех же единицах измерения)

$$R_s = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (W_{b1} + W_{b2})$$

Разрешение как параметр, характеризующий разделение пиков, увеличивается по мере возрастания селективности, отражаемой ростом числителя, и роста эффективности, отражаемой снижением значения знаменателя из-за уменьшения ширины пиков.

Экстраколоночное расширение пика (ЭКР) - размывание хроматографической зоны, происходящее в инжекторе, соединительных капиллярах, в ячейке детектора.

Эффективность колонки - характеристика качества колонки, определяемая числом теоретических тарелок и высотой теоретической тарелки. Эффективность колонки тем выше, чем уже ширина пика при том же времени удерживания. Эффективность колонки измеряется числом теоретических тарелок N . Чем выше эффективность, тем больше величина N , тем меньше расширение первоначально узкой концентрационной зоны по мере прохождения ее через колонку, а значит, уже пик на выходе из колонки.

Реактивы и материалы

Используют реактивы, степень чистоты которых соответствует требованиям, предъявляемым при аналитических исследованиях.

1 Газ-носитель.

Водород, гелий или азот, не содержащие углеводородов.

Предупреждение - Водород при смешивании с воздухом в концентрации от 4 % об. до 75 % об. взрывоопасен. Все соединения и трубопроводы с водородом должны быть газонепроницаемыми, чтобы предотвратить утечку водорода в замкнутом объеме.

2 Реактивы для приготовления калибровочных образцов.

Предупреждение - Калибровочные образцы представляют собой смесь бензола, растворителя и внутреннего стандарта.

2.1 Бензол, с содержанием основного вещества не менее 99,0 % масс.

Предупреждение - Бензол является токсичным и канцерогенным веществом.

2.2 Растворитель.

Растворитель не должен содержать бензол или внутренний стандарт, например гептан.

3 Внутренний стандарт.

Реактив, который не содержится в испытуемом образце.

Примечание - Предпочтительно использовать в качестве внутреннего стандарта изобутилметил-кетон.

Хроматографическое оборудование в соответствии с ГОСТ Р 52714 - 2007:

- хроматограф газовый серии GC-2014,
- детектор ПИД
- капиллярный испаритель,
- высокоэффективная капиллярная колонка типа HP-1 (DB-1) 50м x 0,21мм x 0,5мкм.
- детектор ФИД,
- делитель потока,
- высокоэффективная капиллярная колонка типа HP-1 (DB-1) 100м x 0,25мм x 0,5мкм.

Техника безопасности:

1. Лабораторную работу студенты проводят в присутствии преподавателя или лаборанта небольшими группами по 2-4 человека на постоянном рабочем месте (часть химического стола).

2. Студентам при выполнении работы рекомендуется быть в рабочих халатах. Во время проведения работы на рабочем месте необходимо соблюдать чистоту и порядок. Беспорядок и небрежность часто мешают качественному выполнению работы и могут привести к несчастным случаям.

3. При работе следует бережно и аккуратно обращаться со стеклянной посудой, приборами и оборудованием. По окончании опытов рабочее место необходимо привести в порядок.

4. К лабораторной работе студент допускается, предварительно ознакомившись с ее содержанием и законспектировав ее ход в рабочую тетрадь.

5. Каждый опыт проводят не торопясь, следуя конспекту рабочей тетради, обратив особое внимание на последовательность работы. Если есть неясность в проведении опыта, обязательно перед началом работы выяснить все вопросы с преподавателем или лаборантом.

6. При проведении опытов с легковоспламеняющимися жидкостями ЛВЖ (этиловый спирт, ацетон, эфир, бензол, бензин и др.) необходимо использовать небольшие количества вещества. При попадании на кожу промыть водой.

Выполнение работы

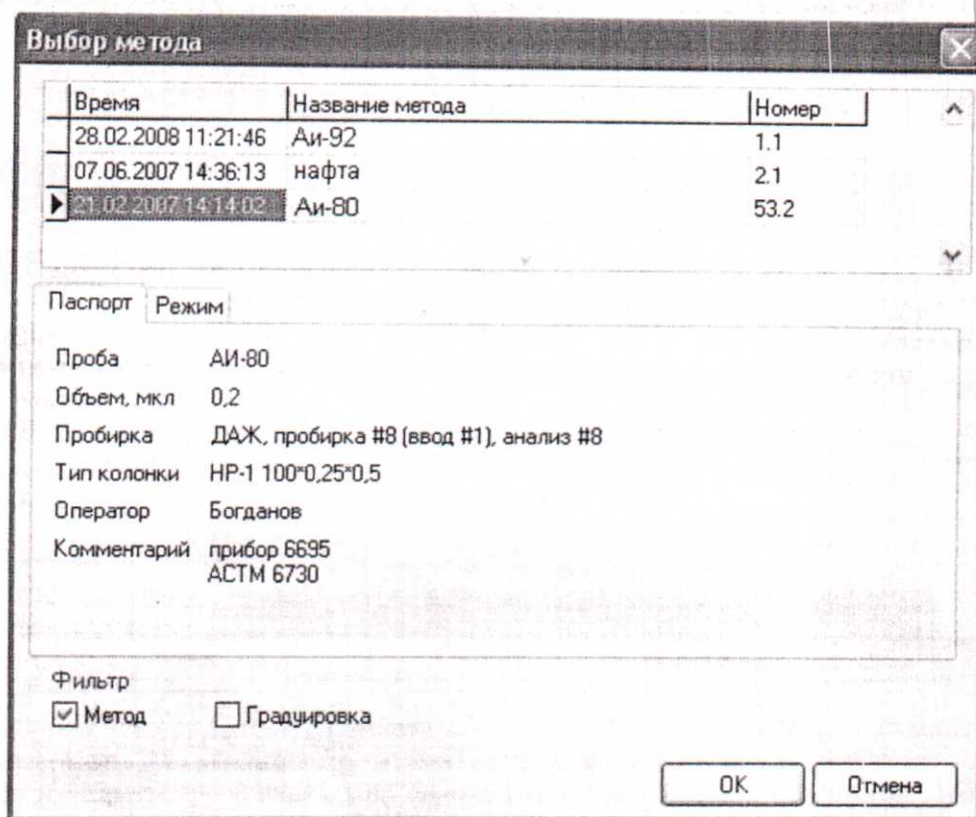
Отбор проб керосина

Отбор проб осуществляют согласно ГОСТ 2517-80 в контейнер для отбора проб по ГОСТ 24676 -81. При отборе контейнер должен быть захлажден (иметь температуру ниже температуры Отбираемой пробы). Контейнер должен иметь герметично закрывающуюся крышку и обеспечивать неизменность состава пробы при доставке от точки отбора до хроматографа и хранении. Отобранные пробы рекомендуется хранить при пониженной температуре, особенно если требуется длительное хранение образца.

Проведение хроматографического анализа

• Включают хроматограф, компьютер, запускают программы Панель Управления и GCsolution, выбрав ярлык необходимого соединения с прибором на рабочем столе Windows.

- Кнопкой выбирают из списка метод, содержащий хроматограмму и список компонентов анализируемой пробы. Нажимают ОК.



При запуске из выбранного метода в последующие хроматограммы будет копироваться список компонентов, порядок и настройка процессов обработки, частично копирует паспорт хроматограммы, в том числе мёртвое время.

После выхода хроматографа на режим готовность автоматическим дозатором или предварительно захлажденным микрошприцем объёмом 1мкл, отбирают 0,2 - 0,5 мкл бензина и вводят в испаритель. Проба отбирается из захлажденных пробоотборников или из предварительно, перед заполнением, захлажденных и герметично закрытых виал.

В программе хроматографа может быть заложен алгоритм предстарта. В этом случае на этапе подготовка хроматограф поддерживает минимальный расход газа по каналу сброса пробы с испарителя (в целях экономии газа-носителя). После окончания этапа подготовка хроматограф переходит на этап «Ожидание готовности». Для выхода на этап «готовность» необходимо нажать клавишу «Старт» на панели прибора.

Нажимают кнопку СТАРТ на панели прибора и записывают хроматограмму, заполнив паспорт.

Обработку результатов хроматографического анализа можно проводить непосредственно в том же окне программы, где происходит запись хроматограммы, и во время записи. Можно открыть ещё окно программы GCsolution и там провести обработку. Для этого на панели инструментов нажимают значок Щ открывается окно программы GCsolution с последней (снимаемой в данный момент) хроматограммой.

- Проводят обработку хроматограммы, выполняя операцию в строке меню, Обработка -Расчет хроматограммы. Выполняются интегрирование, идентификация и количественный расчет.

Следует внимательно проверять правильность автоматической разметки пиков, при необходимости провести коррекцию разметки и повторить обработку хроматограммы. Подробнее о ручной корректировке пиков см. в разделе справки 5.5.9.

Наиболее трудоемким и требовательным к квалификации оператора является этап идентификации пиков компонентов на полученной хроматограмме.

Идентификация пиков происходит в программе GCsolution по временам и индексам удерживания, приведенным в базе компонентов.

Сначала проводят идентификация опорных пиков. Опорные пики идентифицируются по времени удерживания. Пик присваивается название компонента, если время выхода пика попадает в окно времени, указанное для данного компонента. Индексы удерживания, указанные для опорных пиков, программа считает стандартными и автоматически присваивает соответствующему пик.

Для обычных пиков предусмотрена возможность идентификации как по времени, так и по индексам (линейному или логарифмическому) удерживания либо по всем трем параметрам сразу. Для всех обнаруженных на хроматограмме пиков рассчитывается их реальное время удерживания, а также индексы удерживания (кроме опорных пиков). При идентификации по времени ожидаемое время обычного пика корректируется с учётом сдвига реальных времён удерживания опорных пиков относительно ожидаемых времён удерживания опорных пиков (т.е. по опорным пикам линейно натягивается резиновая лента времени). Идентификация производится по скорректированному времени. При идентификации по индексам удерживания рассчитанный индекс пика сравнивается с заданными в базе компонентов.

После интегрирования хроматограммы программой необходимо убедиться в правильности идентификации пиков, в первую очередь опорных.

При обнаружении ошибки, в идентификации опорного пика нужно изменяя время либо окно поиска добиться правильной идентификации.

После внесения изменений в списке компонентов или разметке не забывать проводить перерасчёт хроматограммы.

Далее приступают к проверке правильности идентификации обычных пиков. При идентификации по индексам удерживания сравнивают рассчитанный программой индекс с табличным в окне компонентов. При работе по временам удерживания сверяется время удерживания пика и соответствующего ему компонента. Из-за сдвига времен их значения на хроматограмме и в базе данных могут не совпадать, но их разница должна соответствовать разнице времен удерживания реального и табличного для соседних опорных пиков.

Если имеются сомнения в правильности определения принадлежности пика тому или иному компоненту, определяют, какой компонент должен соответствовать этому пик. По времени или индексу удерживания выбирают из базы данных наиболее подходящий для данного пика компонент.

Если программа неправильно идентифицировала пик, уменьшают окно поиска для компонента, который был присвоен данному пик до тех пор, пока пик не перестанет идентифицироваться. Далее увеличивают окно поиска для компонента, которому принадлежит данный пик.

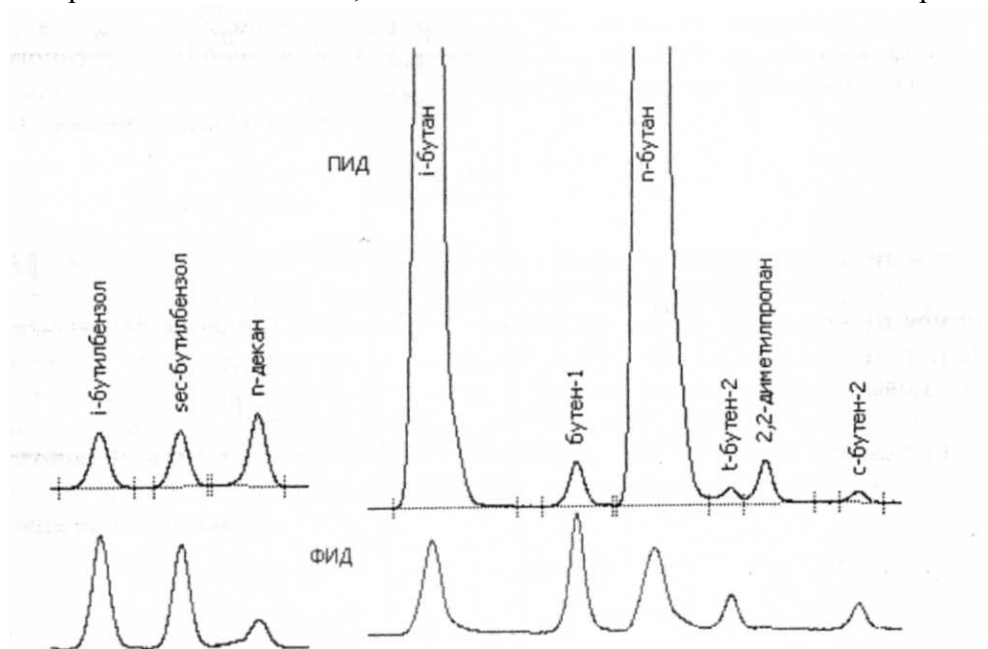
Особое внимание нужно обращать на близко расположенные пики, здесь наиболее часто возникают ошибки в идентификации.

Незначительные флуктуационные изменения времен удерживания не приводят к неправильной идентификации пиков

Использование при анализе бензина двух параллельно работающих детекторов упрощает идентификацию пиков. Фотоионизационный детектор является селективным. Его чувствительность растет в ряду н-парафины - изо-парафины - нафтены - олефины - ароматика. Таким образом, используя соотношение откликов компонента по двум детекторам, можно с большой степенью уверенности определить класс этого соединения, а по индексу удерживания (или времени удерживания) идентифицировать его.

Например: одновременно с проверкой времен или индексов удерживания (при параллельной работе детекторов) производится проверка правильности идентификации по

соотношению откликов на разных детекторах. Сравнивается отношение высот пиков одного компонента. Например, компонент имеет отношение высот пиков ПИД/ФИД характерное для ароматических соединений, а программа идентифицировала его как изопарафин, делаем вывод, что пик идентифицирован неправильно. Следует заметить, что отношение высот откликов не является величиной постоянной внутри одного класса соединений. Эта величина зависит от длины цепи атомов углерода, её разветвленное, наличия и строения заместителей, но она близка для веществ схожих по строению.



Задание

Провести анализ предложенной пробы керосиновой фракции

Контрольные вопросы

8. Понятие хроматографии и области ее применения.
9. Охарактеризовать газовую хроматографию.
10. Описать хроматограмму вещества.
11. Описать газовый хроматограф и привести его характеристики.
12. Сущность качественного хроматографического анализа.
13. Сущность количественного хроматографического анализа.
14. Перечислить хроматографические параметры

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Лабораторная работа. Хроматографическое определение состава дизельной фракции

Цель и содержание лабораторной работы: приобрести практические навыки определения углеводородного состава нефтепродуктов методом газовой хроматографии.

Теоретическая часть

Хроматография (от греч. chroma, родительный падеж chromatós — цвет, краска) - физико-химический метод разделения и анализа смесей веществ, основанный на распределении компонентов смеси между двумя фазами — неподвижной и подвижной (элюент), протекающей через неподвижную фазу.

Хроматографический анализ является критерием однородности вещества: если каким-либо хроматографическим способом анализируемое вещество не разделилось, то его считают чистым, однородным (без примесей).

Принципиальным отличием хроматографических методов от других физико-химических методов анализа является **возможность разделения близких по свойствам веществ**.

Широкое распространение хроматографические методы получили благодаря своим достоинствам: эффективности, простоте эксперимента, селективности, экспрессности, возможности автоматизации в сочетании с другими физико-химическими методами. Отличительная особенность хроматографических методов – их универсальность, т.е. возможность использования для разделения и определения твердых, жидких и газообразных неорганических и органических соединений в широком интервале концентраций. Ценность хроматографических методов состоит в том, что они позволяют эффективно проводить разделение соединений с близкими свойствами.

Хроматография дает возможность проводить **качественный и количественный анализ** исследуемых объектов, изучать физико-химические свойства веществ, осуществлять контроль и автоматическое регулирование технологических процессов. В последнее время хроматография – один из основных методов контроля окружающей среды.

Хроматографические методы разделения веществ **основаны на сорбционных процессах**. Под сорбцией понимают поглощение газов, паров или растворенных веществ твердыми или жидкими поглотителями (сорбентами). **Сорбция** – общее понятие, которое включает в себя **адсорбцию** (поглощение на поверхности фазы) и **абсорбцию** (поглощение в объеме фазы).

Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что **разделяемые вещества перемещаются через слой неподвижного сорбента (неподвижной фазы) вместе с подвижной фазой (жидкой или газообразной) с разной скоростью вследствие различной сорбируемости**. В процессе хроматографирования много раз повторяются процессы сорбции и десорбции компонентов в новых слоях сорбента, что обеспечивает высокую эффективность разделения.

Любой сорбционный процесс характеризуется константой распределения ($K_{\text{распред}}$), которая представляет собой отношение равновесной концентрации вещества в неподвижной фазе (c_1) к его концентрации в подвижной фазе (c_2).

$$K_{\text{распред}} = c_1 / c_2$$

Константа распределения зависит от природы определяемого вещества; природы подвижной и неподвижной фаз; температуры; pH; концентрации и ионной силы раствора (в случае жидкостной хроматографии).

Адсорбционная хроматография основана на различии сорбируемости разделяемых веществ адсорбентом (твёрдое тело с развитой поверхностью); **распределительная** хроматография - на разной растворимости компонентов смеси в неподвижной фазе (высококипящая жидкость, нанесённая на твёрдый макропористый носитель) и элюенте; **ионообменная** хроматография — на различии констант ионообменного равновесия между неподвижной фазой (ионитом) и компонентами

разделяемой смеси; **эксклюзионная** (молекулярно-ситовая) хроматография - на разной проницаемости молекул компонентов в неподвижную фазу (высокопористый неионогенный гель). **Осадочная** хроматография основана на различной способности разделяемых компонентов выпадать в осадок на твёрдой неподвижной фазе.

В соответствии с агрегатным состоянием элюента различают:

- газовую хроматографию ГХ (GC)
- жидкостную хроматографию ВЭЖХ (HPLC).

Газовая хроматография ГХ (GC) применяется для разделения газов, определения примесей вредных веществ в воздухе, воде, почве, состава продуктов основного органического и нефтехимического синтеза, выхлопных газов, лекарственных препаратов, а также в криминалистике и т.д.

В зависимости от агрегатного состояния неподвижной фазы газовая хроматография ГХ (GC) бывает газо-адсорбционной (неподвижная фаза - твёрдый адсорбент) и газожидкостной (неподвижная фаза - жидкость). Различают **колоночную** и **плоскостную** хроматографию. В колоночной хроматографии сорбентом заполняют специальные трубки — колонки, а подвижная фаза движется внутри колонки благодаря перепаду давления.

Разновидность колоночной хроматографии — **капиллярная**, когда тонкий слой сорбента наносится на внутренние стенки капиллярной трубки. **Плоскостная (планарная) хроматография** подразделяется на **тонкослойную** и **бумажную**. В тонкослойной хроматографии тонкий слой гранулированного сорбента или пористая плёнка наносится на стеклянную или металлическую пластинки. В случае бумажной хроматографии используют специальную хроматографическую бумагу. Тонкослойная (ТСХ) и бумажная хроматография используются для анализа жиров, углеводов, белков и других природных веществ и неорганических соединений.

Ряд видов хроматографии осуществляется с помощью приборов, называемых **хроматографами**, в большинстве из которых реализуется проявительный вариант хроматографии. **Хроматографы** используют для анализа и для препаративного (в т. ч. промышленного) разделения смесей веществ. При анализе разделённые в хроматографической колонке вещества вместе с элюентом попадают в установленное на выходе из колонки специальное устройство — детектор, регистрирующее их концентрации во времени.

Полученную в результате этого выходную кривую называют **хроматограммой**. Для качественного хроматографического анализа определяют время от момента ввода пробы до выхода каждого компонента из колонки при данной температуре и при использовании определённого элюента. Для количественного анализа определяют высоты или площади **хроматографических пиков** с учётом коэффициентов чувствительности используемого детектирующего устройства к анализируемым веществам.

Газовая хроматография

Газовая хроматография -универсальный метод разделения смесей разнообразных веществ, испаряющихся без разложения. При этом компоненты разделяемой смеси перемещаются по хроматографической колонке с потоком газаносителя. По мере движения разделяемая смесь многократно распределяется между газом-носителем (подвижной фазой) и нелетучей неподвижной жидкой фазой, нанесенной на инертный материал (твёрдый сорбент). Неподвижной фазой (НЖФ) является высокомолекулярная жидкость, закрепленная на пористый носитель или на стенки длинной капиллярной трубки.

Принципиальная схема газового хроматографа

Газовый хроматограф представляет собой прибор, использующий принцип хроматографии в системах газ — адсорбент или газ — жидкость. В аппаратном оформлении это совокупность нескольких самостоятельных, параллельно функционирующих систем:

- источник газа-носителя и блок подготовки газов,
- испаритель, термостат колонок
- хроматографическая колонка,
- детектор,
- система регистрации и обработки данных.

Система подготовки газов служит для установки, стабилизации и очистки потоков газа-носителя и дополнительных газов. Она включает блок регулировки расходов газов, обеспечивающий очистку, подачу и стабилизацию скорости и расхода газа-носителя в колонку, а также других газов, необходимых для работы детектора, например, воздуха и водорода для пламенно-ионизационного детектора.

Система дозирования позволяет вводить в поток газа-носителя определенное количество анализируемой смеси в газообразном или

Газовая хроматография -наиболее разработанный в аппаратурном оформлении хроматографический метод. Схема установки наиболее простого газового хроматографа приведена на рис. 1. Она состоит из газового баллона, содержащего подвижную инертную фазу (газ-носитель), чаще всего гелий, азот, аргон и др. С помощью редуктора, уменьшающего давление газа до необходимого, газ-носитель поступает в колонку, представляющую собой трубку, заполненную сорбентом или другим хроматографическим материалом, играющим роль неподвижной фазы.

Газ-носитель подается из баллона под определенным постоянным давлением, которое устанавливается при помощи специальных клапанов. Скорость потока в зависимости от размера колонки, как правило, составляет $20-50 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Пробу перед вводом в колонку дозируют. Жидкие пробы вводят специальными инъекционными шприцами (0,5—20,0 мкл) в поток газа-носителя (в испаритель) через мембрану из силиконовой самоуплотняющейся резины. Для введения твердых проб используют специальные приспособления. Проба должна испаряться практически мгновенно, иначе пики на хроматограмме расширяются и точность анализа снижается. Поэтому дозирующее устройство хроматографа снабжено нагревателем, что позволяет поддерживать температуру дозатора примерно на 50°C выше, чем температура колонки.

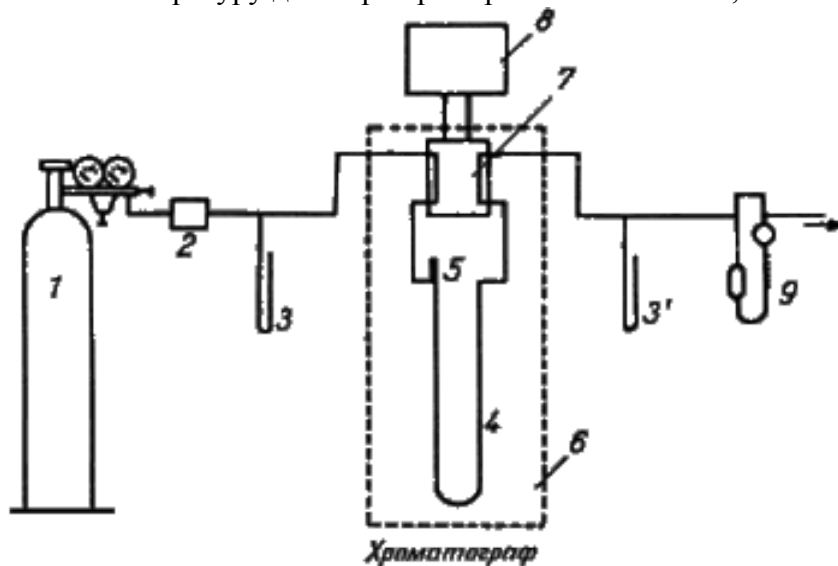


Рис.1 Схема газового хроматографа:

1 – баллон высокого давления с газом-носителем; 2 – стабилизатор потока; 3 и 3' – манометры; 4 – хроматографическая колонка; 5 – устройство для ввода пробы; 6 – термостат; 7 – детектор; 8 – самописец; 9 – расходомер

Качественный анализ

Качественный состав вещества может быть установлен с помощью хроматографической методики по характеристикам полученной хроматограммы или по результатам анализа компонентов смеси после прохождения хроматографической колонки подходящим химическим или физико-химическим методом. Типичная хроматограмма приведена на рисунке. Как видно, хроматографическое разделение смеси компонентов проведено вполне успешно. Каждому компоненту смеси отвечает свой пик и последовательность появления пиков на хроматограмме.

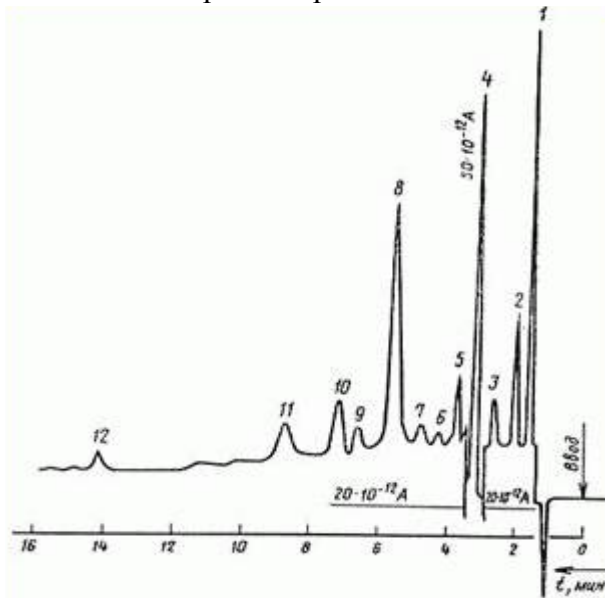


Рис.2 Хроматограмма смеси углеводородов

1-гексен-1; 2-четырёххлористый углерод; 3-2-этилгексен; 4-хлороформ; 5-бензол; 6, 7, 9, 10 - не идентифицированы; 8-толуол; 11-этилбензол; 12-мезитилен

Собственно хроматографический качественный анализ основан на использовании характеристик удерживания – времени удерживания или пропорционального ему удерживаемого объема и индексов удерживания. Идентификация исследуемых веществ по его хроматограмме может быть выполнена также методом тестеров, когда сравнивают объем или время удерживания компонента анализируемой смеси и эталона, найденные в одних и тех же условиях опыта. В газожидкостной хроматографии для качественного анализа используют индексы удерживания Ковача I .

$$I = 100 \frac{\lg(t_{r,i}^{\lambda} / t_{r,n}^{\lambda})}{\lg(t_{r,(n+1)}^{\lambda} / t_{r,n}^{\lambda})} + 100n$$

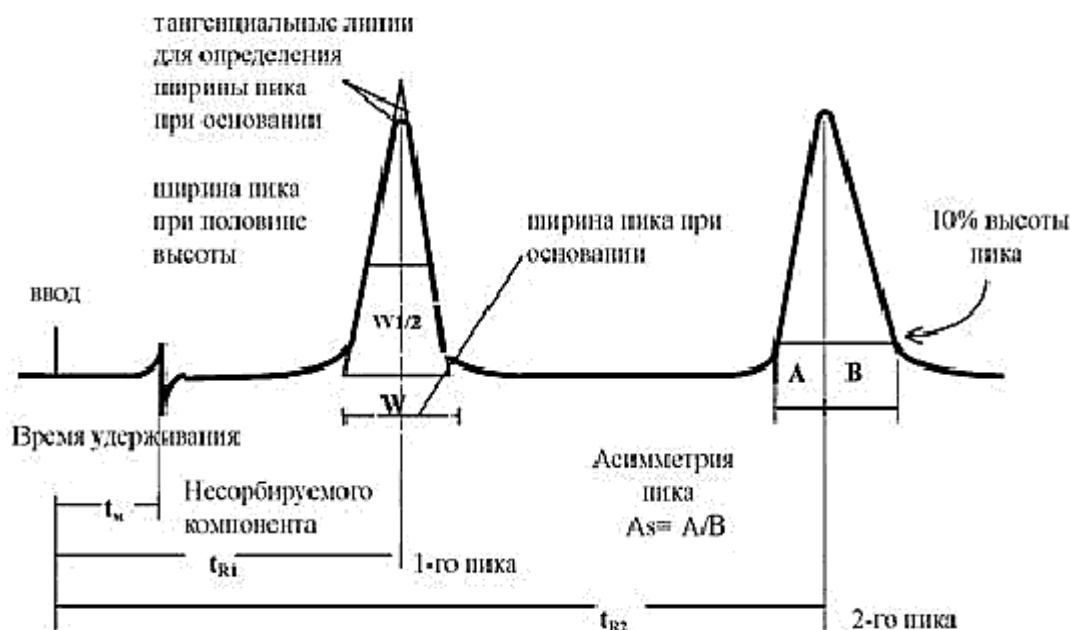
Где t_r^{λ} - приведенное время удерживания, n – число атомов углерода в алкане, I – определяемое вещество.

Количественный анализ

Количественный хроматографический анализ основан на измерении различных параметров пика, зависящих от концентрации хроматографируемых веществ – высоты, ширины, площади и удерживаемого объема – или произведения удерживаемого объема на высоту пика. При достаточной стабильности условий хроматографирования и детектирования определяющим параметром пика можно считать его высоту. Расчет по площади пика позволяет несколько снизить требования к стабильности условий хроматографирования по сравнению с расчетом по высоте пика, однако само изменение площади вызывает появление новых источников ошибок. В случае узких пиков некоторые преимущества имеет измерение произведения удерживаемого объема на высоту пика. При неполном разделении пиков ошибки возрастают из-за наложения и искажения контуров пика. При работе с такими хроматограммами используют специальные приемы, опирающиеся, главным образом, на измерение высоты пиков.

Основными в количественной хроматографии являются методы: простой нормировки, нормировки с калибровочными коэффициентами, внутренней стандартизации и абсолютной калибровки.

Хроматографические параметры



t_M - время удерживания несорбируемого соединения; t_{R1} и t_{R2} - абсолютные времена удерживания компонентов 1 и 2.

Нулевая (базовая) линия хроматограммы - линия, соответствующая нулевой концентрации анализируемых веществ в элюате.

Шум - помехи, статистические флуктуации нулевой линии хроматограммы. Уровень шума складывается из статистических флуктуаций всех параметров, принимающих участие в образовании сигнала детектора.

Дрейф нулевой линии - постепенное смещение, регистрируемое на хроматограмме.

Хроматографический пик - участок хроматограммы, соответствующий площади, ограниченной функцией хроматограммы в момент выхода определяемого вещества из колонки и базовой линией.

Основание пика - продолжение нулевой линии, соединяющее начало и конец хроматографического пика.

Площадь пика, S - площадь хроматограммы, заключенная между пиком и его основанием. В первом приближении $S = hW_{1/2}$

Высота пика, h - расстояние от максимума пика до его основания, измеренное вдоль оси отклика детектора.

Ширина пика у основания, W - отрезок основания пика, отсекаемый двумя касательными, проведенными в точках перегибов восходящей и нисходящей ветвей хроматографического пика.

Ширина пика на полувывоте, $W_{1/2}$ - отсекаемый пиком отрезок линии, проведенной параллельно основанию пика на середине его высоты.

Геометрический объем колонки, V_c - внутреннее пространство пустой колонки.

Свободный объем, V_o - часть объема колонки, не занятая сорбентом.

Объем удерживания вещества, V_R - объем подвижной фазы, затрачиваемой на элюирование пробы вещества. Объем удерживания определяют между точкой ввода пробы и точкой, при которой регистрируется максимум сигнала детектора.

Мертвый объем, V_M - объем подвижной фазы между точкой ввода пробы и точкой ее обнаружения (кюветой детектора). Мертвый объем включает в себя свободный объем

Приведенный объем удерживания, V_R' - объем удерживания вещества за вычетом мертвого объема:

$$V_R' = V_R - V_M$$

Абсолютное время удерживания вещества, t_R - время пребывания исследуемого вещества в хроматографе. Практически время удерживания определяют от момента ввода пробы вещества в хроматограф до момента регистрации максимума соответствующего хроматографического пика.

Мертвое время, t_M - время пребывания несорбируемого вещества в хроматографе. На практике мертвое время определяют от момента ввода пробы несорбируемого вещества в хроматограф до момента регистрации максимума сигнала детектора.

Приведенное время удерживания, t_R' - абсолютное время удерживания за вычетом мертвого времени:

$$t_R' = t_R - t_M$$

Эффективность хроматографической системы - количество ступеней установления равновесия между подвижной и неподвижной фазой в выбранных условиях для данного сорбата, способность к образованию узкой концентрационной зоны индивидуального компонента разделяемой смеси. Эффективность в численном выражении определяется значениями числа теоретических тарелок и высотой, эквивалентной теоретической тарелке.

Число теоретических тарелок, N - величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая по параметрам удерживания выбранного вещества по формуле

$$N = 16(t_R/W_{1/2})^2 = 5,545(t_R/W)^2,$$

где t_R - время удерживания пика, $W_{1/2}$ - ширина пика на его полувывоте, W - ширина пика у основания.

Высота, эквивалентная теоретической тарелке, H - величина, характеризующая качество колонки и рассчитываемая как отношение длины колонки L к числу теоретических тарелок

$$H = L/N$$

Приведенное число теоретических тарелок N' - отношение числа реально полученных теоретических тарелок на колонке данной длины к условной колонке длиной 1 м.

$$N' = 100N/L,$$

где L - длина колонки в см.

Приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке

$$H' = H/d,$$

где d - средний (эффективный) диаметр частиц сорбента (мкм), она также является характеристикой эффективности колонки. Вполне удовлетворительным принято считать колонки со значением N равным $3-3,5d$. Очень хорошими считаются колонки с N равным $2d$.

Фактор удерживания (коэффициент емкости), k' - один из основополагающих параметров удерживания в жидкостной хроматографии, безразмерная величина, характеризующая удерживание вещества и равная отношению абсолютного объема удерживания к свободному объему колонки

$$k' = V_N/V_O,$$

а также отношению приведенного времени удерживания к мертвому времени $k' = t_R/t_M$.

Селективность (относительное удерживание, $\alpha_{R/cm}$, фактор разделения, α) хроматографической системы - избирательность, способность к специфическим

взаимодействиям подвижной и неподвижной фазы с молекулами сорбата, обладающими определенными структурными признаками, приводящая к разной скорости перемещения концентрационных зон индивидуальных компонентов. Количественно селективность выражается как:

- безразмерная величина, равная отношению приведенного объема (времени) удерживания определенного вещества, взятого для сравнения (стандарта) и хроматографируемого в идентичных условиях

$$\alpha_{R/cm} = k_R/k_{cm} = t_R'/t_{cm}' = V_R'/V_{cm}'$$

- величина, которая пропорциональна отношению приведенных времен удерживания двух пиков

$$\alpha \sim (t_{R2} - t_M) / (t_{R1} - t_M)$$

- безразмерная величина, характеризующая разделительную способность колонки по отношению к веществам А и Б и численно равная отношению факторов удерживания или приведенных времен (объемов) удерживания

$$\alpha_{A/B} = k_A'/k_B' = t_A'/t_B' = V_A'/V_B'.$$

Селективность колонки зависит от многих факторов, варьируя которые можно подобрать оптимальные условия хроматографии интересующей экспериментатора смеси компонентов. Исходя из химической природы разделяемых компонентов, хроматографист должен выбрать подходящий состав растворителя (подвижную фазу) и соответствующий по химической природе сорбент. Определенное влияние на селективность имеют и такие термодинамические факторы, как температура и давление в колонке, изменяющие коэффициенты распределения веществ между подвижной и неподвижной фазами.

Коэффициент асимметрии A_s - отношение двух отрезков, образуемых на горизонтальной линии, проведенной на высоте 10 % от основания пика, при ее пересечении с вертикалью, опущенной из вершины пика. При этом берется отношение "тыльного" отрезка к "фронтальному"

$$A_s = A/B$$

Разрешение пиков, R_s - расстояние между максимумами выбранных соседних пиков, деленное на полусумму их ширин у основания (выраженных в одних и тех же единицах измерения)

$$R_s = 2(t_{R2} - t_{R1}) / (W_{b1} + W_{b2})$$

Разрешение как параметр, характеризующий разделение пиков, увеличивается по мере возрастания селективности, отражаемой ростом числителя, и роста эффективности, отражаемой снижением значения знаменателя из-за уменьшения ширины пиков.

Экстраколоночное расширение пика (ЭКР) - размывание хроматографической зоны, происходящее в инжекторе, соединительных капиллярах, в ячейке детектора.

Эффективность колонки - характеристика качества колонки, определяемая числом теоретических тарелок и высотой теоретической тарелки. Эффективность колонки тем выше, чем уже ширина пика при том же времени удерживания. Эффективность колонки измеряется числом теоретических тарелок N . Чем выше эффективность, тем больше величина N , тем меньше расширение первоначально узкой концентрационной зоны по мере прохождения ее через колонку, а значит, уже пик на выходе из колонки.

Реактивы и материалы

Используют реактивы, степень чистоты которых соответствует требованиям, предъявляемым при аналитических исследованиях.

1 Газ-носитель.

Водород, гелий или азот, не содержащие углеводородов.

Предупреждение - Водород при смешивании с воздухом в концентрации от 4 % об. до 75 % об. взрывоопасен. Все соединения и трубопроводы с водородом должны быть газонепроницаемыми, чтобы предотвратить утечку водорода в замкнутом объеме.

2 Реактивы для приготовления калибровочных образцов.

Предупреждение - Калибровочные образцы представляют собой смесь бензола, растворителя и внутреннего стандарта.

2.1 Бензол, с содержанием основного вещества не менее 99,0 % масс.

Предупреждение - Бензол является токсичным и канцерогенным веществом.

2.2 Растворитель.

Растворитель не должен содержать бензол или внутренний стандарт, например гептан.

3 Внутренний стандарт.

Реактив, который не содержится в испытуемом образце.

Примечание - Предпочтительно использовать в качестве внутреннего стандарта изобутилметил-кетон.

Хроматографическое оборудование в соответствии с ГОСТ Р 52714 - 2007:

- хроматограф газовый серии GC-2014,
- детектор ПИД
- капиллярный испаритель,
- высокоэффективная капиллярная колонка типа HP-1 (DB-1) 50м x 0,21мм x 0,5мкм.
- детектор ФИД,
- делитель потока,
- высокоэффективная капиллярная колонка типа HP-1 (DB-1) 100м x 0,25мм x 0,5мкм.

Техника безопасности:

1. Лабораторную работу студенты проводят в присутствии преподавателя или лаборанта небольшими группами по 2-4 человека на постоянном рабочем месте (часть химического стола).

2. Студентам при выполнении работы рекомендуется быть в рабочих халатах. Во время проведения работы на рабочем месте необходимо соблюдать чистоту и порядок. Беспорядок и небрежность часто мешают качественному выполнению работы и могут привести к несчастным случаям.

3. При работе следует бережно и аккуратно обращаться со стеклянной посудой, приборами и оборудованием. По окончании опытов рабочее место необходимо привести в порядок.

4. К лабораторной работе студент допускается, предварительно ознакомившись с ее содержанием и законспектировав ее ход в рабочую тетрадь.

5. Каждый опыт проводят не торопясь, следуя конспекту рабочей тетради, обратив особое внимание на последовательность работы. Если есть неясность в проведении опыта, обязательно перед началом работы выяснить все вопросы с преподавателем или лаборантом.

6. При проведении опытов с легковоспламеняющимися жидкостями ЛВЖ (этиловый спирт, ацетон, эфир, бензол, бензин и др.) необходимо использовать небольшие количества вещества. При попадании на кожу промыть водой.

Выполнение работы

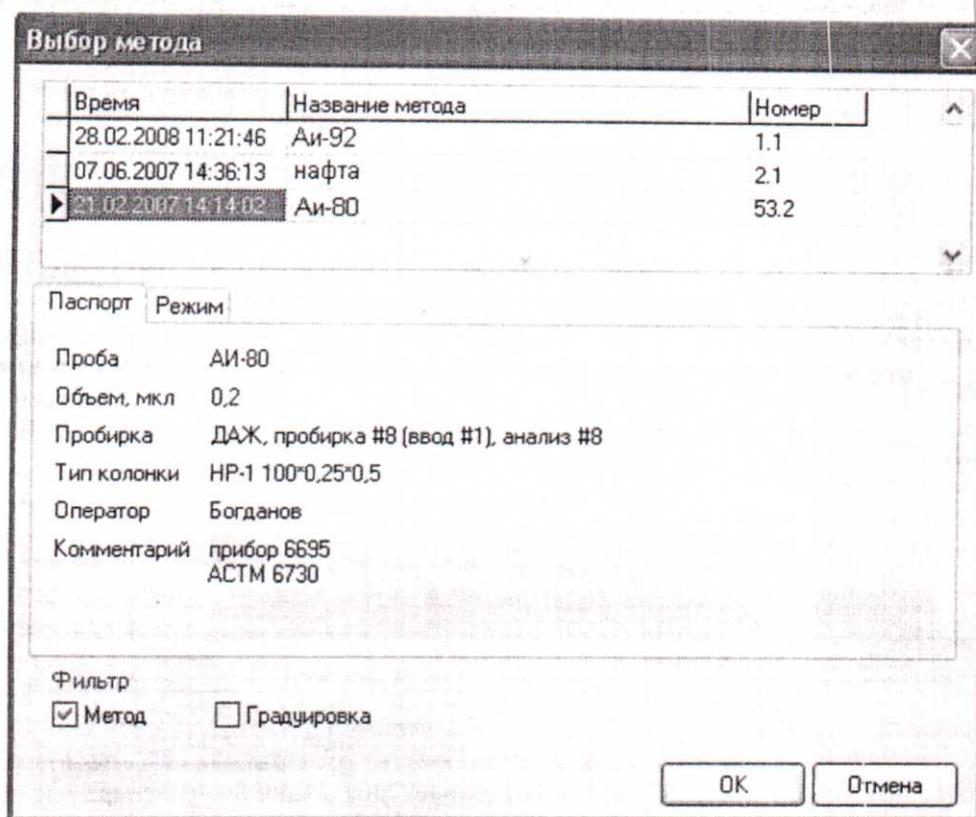
Отбор проб дизельного топлива

Отбор проб осуществляют согласно ГОСТ 2517-80 в контейнер для отбора проб по ГОСТ 24676 -81. При отборе контейнер должен быть захоложен (иметь температуру ниже температуры Отбираемой пробы). Контейнер должен иметь герметично закрывающуюся крышку и обеспечивать неизменность состава пробы при доставке от точки отбора до хроматографа и хранении. Отобранные пробы рекомендуется хранить при пониженной температуре, особенно если требуется длительное хранение образца.

Проведение хроматографического анализа

• Включают хроматограф, компьютер, запускают программы Панель Управления и GCsolution, выбрав ярлык необходимого соединения с прибором на рабочем столе Windows.

- Кнопкой выбирают из списка метод, содержащий хроматограмму и список компонентов анализируемой пробы. Нажимают ОК.



При запуске из выбранного метода в последующие хроматограммы будет копироваться список компонентов, порядок и настройка процессов обработки, частично копирует паспорт хроматограммы, в том числе мёртвое время.

После выхода хроматографа на режим готовность автоматическим дозатором или предварительно захлажденным микрошприцем, объемом 1мкл, отбирают 0,2 - 0,5 мкл бензина и вводят в испаритель. Проба отбирается из захлажденных пробоотборников или из предварительно, перед заполнением, захлажденных и герметично закрытых виал.

В программе хроматографа может быть заложен алгоритм предстарта. В этом случае на этапе подготовка хроматограф поддерживает минимальный расход газа по каналу сброса пробы с испарителя (в целях экономии газа-носителя). После окончания этапа подготовка хроматограф переходит на этап «Ожидание готовности». Для выхода на этап «готовность» необходимо нажать клавишу «Старт» на панели прибора.

Нажимают кнопку СТАРТ на панели прибора и записывают хроматограмму, заполнив паспорт.

Обработку результатов хроматографического анализа можно проводить непосредственно в том же окне программы, где происходит запись хроматограммы, и во время записи. Можно открыть ещё окно программы GCsolution и там провести обработку. Для этого на панели инструментов нажимают значок Щ открывается окно программы GCsolution с последней (снимаемой в данный момент) хроматограммой

- Проводят обработку хроматограммы, выполняя операцию в строке меню, Обработка -Расчет хроматограммы. Выполняются интегрирование, идентификация и количественный расчет.

Следует внимательно проверять правильность автоматической разметки пиков, при необходимости провести коррекцию разметки и повторить обработку хроматограммы. Подробнее о ручной корректировке пиков см. в разделе справки 5.5.9.

Наиболее трудоемким и требовательным к квалификации оператора является этап идентификации пиков компонентов на полученной хроматограмме.

Идентификация пиков происходит в программе GCsolution по временам и индексам удерживания, приведенным в базе компонентов.

Сначала проводят идентификация опорных пиков. Опорные пики идентифицируются по времени удерживания. Пик присваивается название компонента, если время выхода пика попадает в окно времени, указанное для данного компонента. Индексы удерживания, указанные для опорных пиков, программа считает стандартными и автоматически присваивает соответствующему пику.

Для обычных пиков предусмотрена возможность идентификации как по времени, так и по индексам (линейному или логарифмическому) удерживания либо по всем трем параметрам сразу. Для всех обнаруженных на хроматограмме пиков рассчитывается их реальное время удерживания, а также индексы удерживания (кроме опорных пиков). При идентификации по времени ожидаемое время обычного пика корректируется с учётом сдвига реальных времён удерживания опорных пиков относительно ожидаемых времён удерживания опорных пиков (т.е. по опорным пикам линейно натягивается резиновая лента времени). Идентификация производится по скорректированному времени. При идентификации по индексам удерживания рассчитанный индекс пика сравнивается с заданными в базе компонентов.

После интегрирования хроматограммы программой необходимо убедиться в правильности идентификации пиков, в первую очередь опорных.

При обнаружении ошибки, в идентификации опорного пика нужно изменяя время либо окно поиска добиться правильной идентификации.

После внесения изменений в списке компонентов или разметке не забывать проводить перерасчёт хроматограммы.

Далее приступают к проверке правильности идентификации обычных пиков. При идентификации по индексам удерживания сравнивают рассчитанный программой индекс с табличным в окне компонентов. При работе по временам удерживания сверяется время удерживания пика и соответствующего ему компонента. Из-за сдвига времен их значения на хроматограмме и в базе данных могут не совпадать, но их разница должна соответствовать разнице времен удерживания реального и табличного для соседних опорных пиков.

Если имеются сомнения в правильности определения принадлежности пика тому или иному компоненту, определяют, какой компонент должен соответствовать этому пику. По времени или индексу удерживания выбирают из базы данных наиболее подходящий для данного пика компонент.

Если программа неправильно идентифицировала пик, уменьшают окно поиска для компонента, который был присвоен данному пику до тех пор, пока пик не перестанет идентифицироваться. Далее увеличивают окно поиска для компонента, которому принадлежит данный пик.

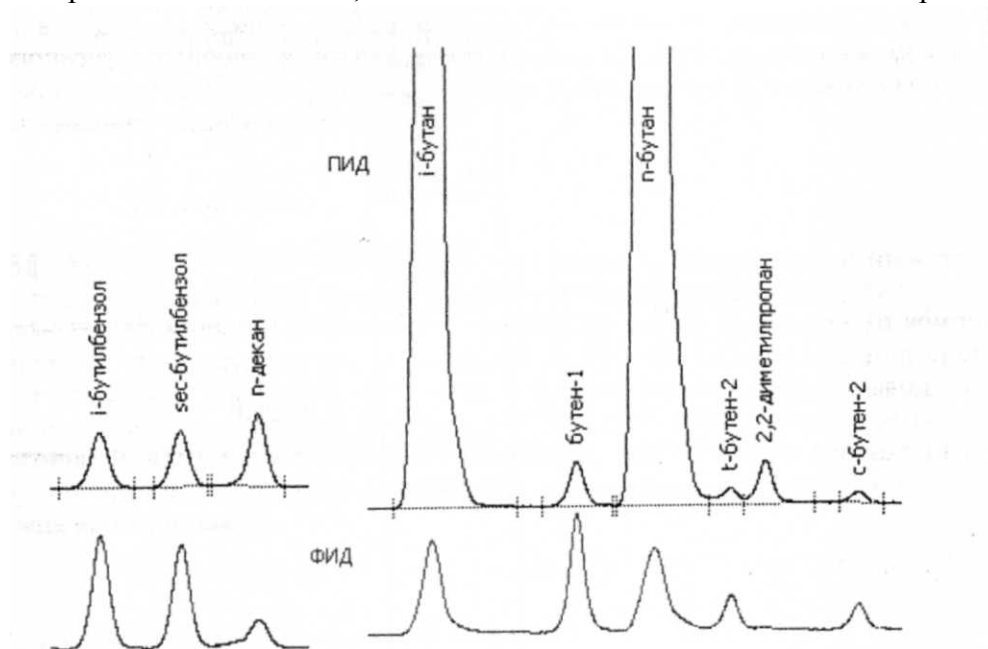
Особое внимание нужно обращать на близко расположенные пики, здесь наиболее часто возникают ошибки в идентификации.

Незначительные флуктуационные изменения времен удерживания не приводят к неправильной идентификации пиков

Использование при анализе бензина двух параллельно работающих детекторов упрощает идентификацию пиков. Фотоионизационный детектор является селективным. Его чувствительность растет в ряду н-парафины - изо-парафины - нафтены - олефины - ароматика. Таким образом, используя соотношение откликов компонента по двум детекторам, можно с большой степенью уверенности определить класс этого соединения, а по индексу удерживания (или времени удерживания) идентифицировать его.

Например: одновременно с проверкой времен или индексов удерживания (при параллельной работе детекторов) производится проверка правильности идентификации по

соотношению откликов на разных детекторах. Сравнивается отношение высот пиков одного компонента. Например, компонент имеет отношение высот пиков ПИД/ФИД характерное для ароматических соединений, а программа идентифицировала его как изопарафин, делаем вывод, что пик идентифицирован неправильно. Следует заметить, что отношение высот откликов не является величиной постоянной внутри одного класса соединений. Эта величина зависит от длины цепи атомов углерода, её разветвленное, наличия и строения заместителей, но она близка для веществ схожих по строению.



Задание

Провести анализ предложенной пробы дизельной фракции

Контрольные вопросы

15. Понятие хроматографии и области ее применения.
16. Охарактеризовать газовую хроматографию.
17. Описать хроматограмму вещества.
18. Описать газовый хроматограф и привести его характеристики.
19. Сущность качественного хроматографического анализа.
20. Сущность количественного хроматографического анализа.
21. Перечислить хроматографические параметры

Список литературы

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Дополнительная литература:

1. Спейт, Дж. Анализ нефти / Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. Л.Г. Нехамкиной, Е.А. Новикова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 480 с. : ил. – ISBN 978-0-471-36167-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-014-6.
2. Ранд, С. Дж. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и определение / С. Дж. Ранд ; [пер. с англ.] ; под ред. Е.А. Новикова, Л.Г. Нехамкиной. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 664 с. : ил. – ISBN 978-0-8031-7001-8 (англ.). – ISBN 978-5-91884-044-3.
3. Хроматографический анализ нефтяных газов : учебное пособие / А. И. Лахова, Д. А. Ибрагимова, С. М. Петров, Л. Р. Байбекова. – Казань : КНИТУ, 2020. – 88 с. – ISBN 978-5-7882-2830-3. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/121082.html>.
4. Шарифуллин, А.В. Анализ качества нефти, нефтепродуктов и метрологическая оценка средств измерений : лабораторный практикум [Электронный ресурс] / А.В. Шарифуллин, Н.А. Терентьева. – Казань : КГТУ, 2010. – 141 с. – ISBN 978-5-7882-0964-7. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=258976>.

Интернет-ресурсы:

1. <http://www.iprbookshop.ru> – Цифровой образовательный ресурс IPR SMART.
2. [http:// biblioclub.ru](http://biblioclub.ru) – Университетская библиотека-онлайн.
3. <http://e.lanbook.com> – Издательство «Лань».
4. <http://edu-online.su> – единый образовательный портал.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ»**

для студентов направления подготовки 18.04.01 Химическая технология
направленность (профиль) «Технология переработки нефти»

Ставрополь, 2026

СОДЕРЖАНИЕ

<u>ВВЕДЕНИЕ.....</u>	<u>137</u>
<u>ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ.....</u>	<u>138</u>
<u>ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ.....</u>	<u>138</u>
<u>САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА.....</u>	<u>139</u>
<u>САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ.....</u>	<u>139</u>
<u>ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ</u>	<u>139</u>
<u>КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ.....</u>	<u>139</u>
<u>КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ.....</u>	<u>140</u>
<u>СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....</u>	<u>140</u>

ВВЕДЕНИЕ

Целью изучения дисциплины «Современные методы исследования состава углеводородного сырья» является формирование набора профессиональных компетенций ПК-2, ПК-5, ПК-6 выпускника магистратуры по направлению подготовки 18.04.01 Химическая технология направленность (профиль) «Технология переработки нефти».

Основные задачи изучения дисциплины:

- развитие знаний о составе и свойствах нефти, газа и получаемых из них продуктов;
- ознакомление с современными аналитическими приборами и методами определения физико-химических характеристик углеводородного сырья.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Реализация образовательной программы подготовки студентов должна обеспечиваться доступом каждого к библиотечным фондам и базам данных, формируемым по полному перечню дисциплин образовательной программы. Библиотека вуза должна иметь достаточное количество современных учебников и учебных пособий по всем циклам дисциплин и постоянно пополняться научной литературой и периодическими изданиями экологического профиля. Во время самостоятельной подготовки обучающиеся должны быть обеспечены доступом к сети Интернет.

Объем времени, отведенный на внеаудиторную самостоятельную работу, находит отражение:

- в рабочем учебном плане – в целом по образовательной программе, по каждому блоку, по дисциплине (модулю);
- в рабочих программах учебных дисциплин (модулей) с распределением по разделам или конкретным темам.

Под самостоятельной работой студентов понимается планируемая учебная, учебно-исследовательская, а также научно-исследовательская работа, которая выполняется во внеаудиторное время по инициативе магистра или по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

Самостоятельная работа проводится с целью:

- систематизации и закрепления полученных теоретических знаний и практических умений;
- углубления и расширения теоретических знаний;
- формирования умений использовать нормативную, правовую, справочную документацию и специальную литературу;
- развития познавательных способностей и активности: творческой инициативы, самостоятельности, ответственности, организованности;
- формирования практических умений и навыков;
- развития исследовательских умений.

Задачи самостоятельной работы:

- овладение теоретическими знаниями о современных научно-технических и практических проблемах промышленной экологии;
- формирование опыта собственной поисковой, творческой, научно-исследовательской деятельности.

Самостоятельная работа способствует развитию ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального (в том числе научного) уровня.

ВИДЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

Основными видами самостоятельной учебной деятельности студентов являются:

- 1) предварительная подготовка к аудиторным занятиям, в том числе к тем, на которых будет изучаться новый, незнакомый материал;
- 2) своевременная доработка конспектов лекций;
- 3) подбор, изучение, анализ и, при необходимости, конспектирование рекомендованных литературных источников;
- 4) выяснение наиболее сложных, непонятных вопросов и их уточнение во время консультаций;
- 5) подготовка к зачету или экзамену;
- 6) выполнение собственных научных исследований, либо участие в научных исследованиях, проводимых на кафедре;
- 7) систематическое изучение периодической печати, научных монографий, поиск и анализ дополнительной информации по учебным дисциплинам.

Виды самостоятельной работы могут быть разделены на основные (аудиторные) и дополнительные (внеаудиторные).

Основные виды самостоятельной работы выполняются в обязательном порядке с последующим контролем результатов преподавателем, который проводит практические занятия.

Дополнительные (внеаудиторные) виды самостоятельной работы выполняются по выбору магистра и заданию преподавателя без его непосредственного участия. Дополнительные виды самостоятельной работы по дисциплине рекомендуются тем магистрам, которые наиболее заинтересованы в изучении дисциплины.

К основным (обязательным) видам самостоятельной работы студентов относятся:

а) самостоятельное изучение теоретического материала;

Дополнительными видами самостоятельной работы являются:

а) подготовка докладов и сообщений для выступления на семинарах;

б) участие в ежегодной научно-технической конференции;

Дополнительные виды самостоятельной работы не являются обязательными и выполняются магистрами по собственной инициативе с предварительным согласованием с преподавателем, либо при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

Самостоятельное изучение теоретического материала предусмотрено на всём протяжении курса. Такая работа сопровождает лабораторные работы, текущий контроль и промежуточную аттестацию, и в то же время является отдельным видом самостоятельной работы.

Источники для самостоятельного изучения теоретического материала:

- учебники по предмету;
- учебные пособия по отдельным темам;
- научные статьи в периодической печати и рекомендованных сборниках;
- научные монографии.

Умение студентов быстро и правильно подобрать литературу, необходимую для выполнения учебных заданий и научной работы, является залогом успешного обучения. Самостоятельный подбор литературы осуществляется при подготовке к практическим занятиям, при написании научных рефератов.

Выполнение самостоятельной работы на занятиях с проверкой результатов преподавателем позволяет магистрам усваивать изучаемый материал более глубоко.

САМОСТОЯТЕЛЬНОЕ ВЫПОЛНЕНИЕ ЗАДАНИЙ

Задания для самостоятельной работы преимущественно содержатся в учебно-методическом комплексе дисциплины (практикум). Сдача выполненного задания производится преподавателю, ведущему практические занятия, в установленные сроки.

ИНЫЕ ФОРМЫ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

К иным формам самостоятельной работы студентов относятся: подготовка сообщений, докладов, выступлений на «круглых столах», семинарах, конференциях. Если преподаватель поручил студенту подготовить доклад, сообщение или иное выступление, то самостоятельная работа по их написанию может проходить в следующей последовательности.

1. Нужно подобрать литературу, проконсультироваться у преподавателя по содержанию предстоящего доклада (выступления).
2. Необходимо изучить литературу, сгруппировать материал и составить подробный план доклада (выступления).
3. Следует написать полный текст доклада (выступления). Для выступления с докладом обычно отводится 10-12 минут, поэтому все содержание доклада должно быть не более 7-10 страниц.
4. Магистру рекомендуется продумать методику чтения доклада. При возможности следует подготовить доклад с презентацией или раздаточным материалом.
5. Важно потренироваться в чтении доклада.

КОНТРОЛЬ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ПРЕПОДАВАТЕЛЯМИ

Оценка самостоятельной работы магистра влияет на итоговую оценку по дисциплине следующим образом: во-первых, оценка самостоятельной работы учитывается в такой форме текущего контроля, как опрос на занятиях; во-вторых, самостоятельная работа по предмету поощряется, и преподаватель может использовать (и, как правило, использует) оценку самостоятельной работы в качестве поощрительной составляющей на зачете или экзамене; в спорных моментах оценка самостоятельной работы может разрешить ситуацию в пользу обучающегося.

Контроль самостоятельной работы студентов предусматривает:

- соотнесение содержания контроля с целями обучения;
- объективность контроля;

- валидность контроля (соответствие предъявляемых заданий тому, что предполагается проверить);
- дифференциацию контрольно-измерительных материалов.

Основными формами контроля самостоятельной работы магистра преподавателями являются:

1. просмотр и проверка продукта самостоятельной работы преподавателем;
2. самопроверка, взаимопроверка выполненного задания в группе;
3. обсуждение результатов выполненной работы на занятии;
4. письменный опрос;
5. индивидуальное собеседование;

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТОВ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Независимо от вида самостоятельной работы критериями оценки самостоятельной работы могут считаться:

- уровень освоения магистром учебного материала;
- умение магистра использовать теоретические знания при выполнении практических задач;
- умение магистра активно использовать электронные образовательные ресурсы, находить информацию, изучать ее и применять на практике;
- умение ориентироваться в потоке информации, выделять главное;
- обоснованность и четкость изложения материала;
- оформление материала в соответствии с требованиями.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература:

1. Власов, В. Г. Физико-химические свойства нефтей и нефтепродуктов : учебное пособие / В. Г. Власов. – Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2021. – 216 с. – ISBN 978-5-9729-0620-8. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/114991.html>.
2. Костромин, Р. Н. Химический состав нефти : учебное пособие / Р. Н. Костромин, Д. А. Ибрагимова, Н. Л. Солодова. – Казань : КНИТУ, 2018. – 160 с. – ISBN 978-5-7882-2420-6. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/95063.html>.
3. Волкова, К. В. Химия нефти и моторного топлива. Лабораторный практикум : учебное пособие / К. В. Волкова, М. В. Успенская, Е. Н. Глазачева. – Санкт-Петербург : Университет ИТМО, 2015. – 90 с. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/65367.html>.

Дополнительная литература:

1. Спейт, Дж. Анализ нефти / Дж. Спейт ; [пер. с англ.] ; под ред. Л.Г. Нехамкиной, Е.А. Новикова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 480 с. : ил. – ISBN 978-0-471-36167-1 (англ.). – ISBN 978-5-91884-014-6.
2. Ранд, С. Дж. Анализ нефтепродуктов. Методы, их назначение и определение / С. Дж. Ранд ; [пер. с англ.] ; под ред. Е.А. Новикова, Л.Г. Нехамкиной. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 664 с. : ил. – ISBN 978-0-8031-7001-8 (англ.). – ISBN 978-5-91884-044-3.
3. Хроматографический анализ нефтяных газов : учебное пособие / А. И. Лахова, Д. А. Ибрагимова, С. М. Петров, Л. Р. Байбекова. – Казань : КНИТУ, 2020. – 88 с. – ISBN 978-5-7882-2830-3. – Текст : электронный // Цифровой образовательный ресурс IPR SMART : [сайт]. – URL: <https://www.iprbookshop.ru/121082.html>.
4. Шарифуллин, А.В. Анализ качества нефти, нефтепродуктов и метрологическая оценка средств измерений : лабораторный практикум [Электронный ресурс] / А.В. Шарифуллин, Н.А. Терентьева. – Казань : КГТУ, 2010. – 141 с. – ISBN 978-5-7882-0964-7. – URL: <http://biblioclub.ru/index.php?page=book&id=258976>.