

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
(НХТИ ФГБОУ ВО «КНИТУ»)



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по УР

Н.И. Никифорова

2022 г.

ФОНД ОЦЕНОЧНЫХ СРЕДСТВ

по дисциплине:

Б1.В.ДВ.02.02 Первичные процессы нефтепереработки

Направление подготовки:

18.03.01 «Химическая технология»

Профиль подготовки:

«Химическая технология органических веществ»

Квалификация:

бакалавр

Форма обучения:

очная

Нижнекамск 2022

Составитель ФОС:

Старший преподаватель кафедры НХС  Н.И. Мифтахова

ФОС рассмотрен и одобрен на заседании кафедры НХС, протокол от
06.04. 2022 г. № 8

Зав. кафедрой НХС



Р.З. Агзамов

Ответственный за ООП, разработчик



А.И. Новожилова

Перечень компетенций и индикаторов достижения компетенций с указанием этапов формирования в процессе освоения дисциплины

Компетенции:

ПК-5 Способен к проведению научно-исследовательских работ в области химии и технологии органических веществ

ПК-5.1 Знает химию и технологию органических веществ, новейшие достижения в этой области науки и техники, историю развития конкретной научной проблемы; современные методы исследования и средств исследования свойств и структур органических веществ; основные поисковые системы для работы с научно-технической информацией

ПК-5.2 Умеет осуществлять поиск, обработку, анализ и систематизацию научно-технической информации по теме исследования; формулировать цели и задачи исследования; определять объект и предмет исследования; проводить обоснование актуальности выбранной темы и характеристики современного состояния изучаемой проблемы; обрабатывать полученные результаты, планировать и проводить химические эксперименты, анализировать и представлять их в виде законченных научно-исследовательских разработок; формулировать и разрешать задачи, возникающие в ходе выполнения научно-исследовательской работы; выбирать необходимые методы исследования, исходя из задач конкретного исследования; составлять отчет о научных исследованиях; пользоваться физико-химическими методами установления строения органических веществ; пользоваться набором компьютерных программ для обработки полученных результатов

ПК-5.3 Владеет основными понятиями и знаниями в области химии и технологии органических веществ; современными информационными технологиями при проведении научных исследований, конкретными программными продуктами и информационными ресурсами; навыками проведения научных исследований и технических разработок; методами контроля технологических процессов и аналитической стандартизации качества органических продуктов с использованием физико-химических методов; навыками самостоятельной работы, способами проведения научных обсуждений, навыками выступлений с научными докладами; оценки полученных результатов

Индикаторы достижения компетенции	Этапы формирования в процессе освоения дисциплины (указать все темы из РПД)				Наименование оценочного средства
	Лекции	Практические занятия, лабора- торный практикум	Лабораторные занятия	Курсовой проект (работа)	
ПК-5.1	Темы 1-6	Тема 1-4	Тема 1-10	Не предусмотрены	Отчет по лаборатор- ным работам, коллок- виумы, экзамен
ПК-5.2	Темы 1-6	Тема 1-4	Тема 1-10	Не предусмотрены	Отчет по лаборатор- ным работам, коллок- виумы, экзамен
ПК-5.3	Темы 1-6	Тема 1-4	Тема 1-10	Не предусмотрены	Отчет по лаборатор- ным работам, коллок- виумы, экзамен

Перечень оценочных средств по дисциплине (модулю)

Оценивающие мероприятия	Кол-во	Баллы	
		min	max
5 семестр			
Лабораторная работа	6	36	60
Коллоквиум	2	24	40
ИТОГО		60	100
6 семестр			
Лабораторная работа	4	24	40
Коллоквиум	2	12	20
Экзамен	1	24	40
ИТОГО		60	100

Шкала оценивания

Цифровое выражение	Выражение в баллах:	Словесное выражение	Критерии оценки индикаторов достижения при форме контроля:
			экзамен / зачет с оценкой
5	87 - 100	Отлично (зачтено)	Оценка «отлично» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено полностью, без пробелов; исчерпывающе, последовательно, четко и логически стройно излагает материал; свободно справляется с задачами, вопросами и другими видами применения знаний; использует в ответе дополнительный материал все предусмотренные программой задания выполнены, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к максимальному; анализирует полученные результаты; проявляет самостоятельность при выполнении заданий
4	74 - 86	Хорошо (зачтено)	Оценка «хорошо» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено полностью, необходимые практические компетенции в основном сформированы, все предусмотренные программой обучения учебные задания выполнены, качество их выполнения достаточно высокое. Студент твердо знает материал, грамотно и по существу излагает его, не допуская существенных неточностей в ответе на вопрос.
3	60 - 73	Удовлетворительно (зачтено)	Оценка «удовлетворительно» выставляется студенту, если теоретическое содержание курса освоено частично, но пробелы не носят существенного характера, большинство предусмотренных программой заданий выполнено, но в них имеются ошибки, при ответе на поставленный вопрос студент допускает неточности, недостаточно правильные формулировки, наблюдаются нарушения логической последовательности в изложении программного материала.
2	Ниже 60	Неудовлетворительно (не зачтено)	Оценка «неудовлетворительно» выставляется студенту, если он не знает значительной части программного материала, допускает существенные ошибки, неуверенно, с большими затруднениями выполняет практические работы, необходимые практические компетенции не сформированы, большинство предусмотренных программой обучения учебных заданий не выполнено, качество их выполнения оценено числом баллов, близким к минимальному

Краткая характеристика оценочных средства

<i>№ п/п</i>	<i>Наименование оценочного сред- ства</i>	<i>Краткая характеристика оценочного средства</i>	<i>Представление оценочного средст- ва в фонде</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
1.	Лабораторная ра- бота	Это вид учебной работы, целью которой является изучение (исследование, измерение) характери- стик лабораторного объекта. Цель лабораторных занятий: освоение изучаемой учебной дисциплины; приобретение навыков практического применения знаний учебной дис- циплины (дисциплин) с использованием техниче- ских средств и (или) оборудования	Темы лабораторных работ, контрольные вопросы по теме ла- бораторной работы, вопросы к коллок- виуму
2.	Практическое за- нятие	В ходе практических работ студенты овладевают умениями пользоваться работать с нормативными документами и инструктивными материалами, справочниками, составлять техническую доку- ментацию; выполнять чертежи, схемы, таблицы, решать разного рода задачи, делать вычисления, определять характеристики различных веществ, объектов, явлений. Цель практических занятий заключается в выработке у студентов навыков применения полученных знаний для решения практических задач в процессе совместной дея- тельности с преподавателями.	Темы практических занятий; контроль- ные вопросы и зада- ния по теме практи- ческого занятия
3.	Коллоквиум	Средство контроля усвоения учебного материала темы, раздела или разделов дисциплины, органи- зованное как учебное занятие в виде собеседова- ния преподавателя с обучающимися.	Вопросы по те- мам/разделам дис- циплины

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»
Направление подготовки: 18.03.01 Химическая технология
Профиль подготовки: «Химическая технология органических веществ»

Перечень вопросов на экзамен
по дисциплине «Первичные процессы нефтепереработки»

1. Общие сведения о нефтяной и газовой промышленности. Добыча нефти и газа.
2. Гипотезы минерального и органического происхождения нефти.
3. Фракционный и химический состав нефти.
4. Химическая классификация нефти.
5. Технологическая классификация нефти.
6. Свойства нефти и нефтепродуктов: характеристические точки кипения нефтяных фракций, характеристический фактор, плотность.
7. Свойства нефти и нефтепродуктов: молекулярная масса, вязкость, температуры кристаллизации, помутнения и застывания.
8. Свойства нефти и нефтепродуктов: температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения, оптические свойства, октановое и цетановое числа.
9. Подготовка нефти к переработке.
10. Обессоливание нефти на НПЗ.
11. Подготовка природного газа к переработке.
12. Топливный вариант неглубокой переработки.
13. Топливный вариант глубокой переработки.
14. Топливо-масляный вариант переработки нефти.
15. Насадочные и тарельчатые колонны.
16. Ситчатые, ситчато-клапанные, клапанные, колпачковые тарелки.
17. Блок атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6.
18. Блок вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6.
19. Блок стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ-АВТ-6.

Критерии оценки:

Оценка «отлично» или 36-40 баллов – ответы на вопросы свидетельствуют об уверенных знаниях и умениях студента.

Оценка «хорошо» или 32-35 баллов – ответы на вопросы свидетельствуют о достаточных знаниях и умениях студента.

Оценка «удовлетворительно» или 25-31 баллов – ответы на вопросы свидетельствуют о недостаточных знаниях и ограниченном умении студента.

Оценка «неудовлетворительно» или 0-24 баллов – ответы на вопросы свидетельствуют о слабых знаниях и неумении студента.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Нижекамский химико-технологический институт (филиал) федерального
государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Содержание коллоквиумов
по дисциплине Б1.В.ДВ.02.02 Первичные процессы нефтепереработки

Коллоквиум 1 «Общая характеристика нефти и газа, свойства нефти и нефтепродуктов»

1. Гипотеза минерального происхождения нефти. Гипотеза органического происхождения нефти.
2. Фракционный и химический состав нефти. Химическая классификация. Технологическая классификация.
3. Характеристические точки кипения нефтяных фракций. Характеристический фактор. Плотность нефти. Молекулярная масса. Вязкость. Температура кристаллизации, помутнения, застывания. Температура вспышки, воспламенения, самовоспламенения. Оптические свойства. Октановое и цетановое числа.

Коллоквиум 2 «Основные направления переработки нефти»

1. Топливное направление переработки нефти.
2. Топливо-масляное направление нефти.
3. Нефтехимическое или комплексное направление переработки нефти.

Коллоквиум 3 «Классификация установок первичной переработки и их аппаратное оформление»

1. Технологические схемы установок первичной переработки нефти для топливного варианта переработки нефти.
2. Технологические схемы установок первичной переработки нефти для топливно-масляного варианта переработки нефти.

Коллоквиум 4 «Современные промышленные установки перегонки нефти и газа»

1. Блок атмосферной перегонки нефти установки ЭЛОУ-АВТ-6.
2. Блок вакуумной перегонки мазута установки ЭЛОУ-АВТ-6.
3. Блок стабилизации и вторичной перегонки бензина установки ЭЛОУ-АВТ-6.

Критерии оценки:

5 семестр:

Максимально 20 баллов (за 1 коллоквиум) - за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы.

Минимально 12 баллов (за 1 коллоквиум) – за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений

6 семестр:

Максимально 10 баллов (за 1 коллоквиум) - за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы.

Минимально 6 баллов (за 1 коллоквиум) – за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений

Комплект заданий для лабораторных работ
по дисциплине Б1.В.ДВ.02.02 Первичные процессы нефтепереработки

Лабораторная работа №1 «Определение плотности нефтяных фракций и
нефтепродуктов»

Плотность характеризует идентичность, частоту и концентрацию вещества. Для многих веществ установлена зависимость между плотностью и концентрацией.

Плотность нефтепродукта в сочетании с другими физико-химическими показателями характеризует свойство и качество нефтепродуктов. Так более высокая плотность указывает на большее содержание ароматических компонентов, а более низкая – на содержание предельных углеводородов.

Плотность может быть определена ареометрическим методом с точностью до 0,001 кг/м³.

Плотность необходима для расчёта массы нефтей и нефтепродуктов при их приёме, отпуске и учёте, поскольку учёт количества нефтей и нефтепродуктов в объёмных величинах неудобен, так как объём жидких нефтепродуктов зависит от температуры, которая изменяется в довольно широких пределах. Величина плотности входит составной частью во многие формулы, используемые при технологических и механических расчётах. Кроме того, плотность является нормируемым показателем для многих товарных нефтепродуктов. Плотности нефтей и нефтепродуктов находятся в следующих пределах:

- нефти 720-1070, чаще 800-900 кг/м³
- бензиновые фракции – 650-760 кг/м³
- керосиновые фракции – 775-850 кг/м³
- дизельные фракции – 810-890 кг/м³
- вакуумные газойли – 820-930 кг/м³
- масляные дистилляты – 880-940 кг/м³
- гудроны – 970-985 кг/м³.

Плотность, как показатель качества, предусмотрена стандартами для тарных нефтей, моторных топлив, мазутов, газотурбинных топлив, топлива маловязкого судового, осветительного керосина и смазочных масел.

Для товарных нефтей плотность является одним из показателей, в зависимости от величины которого нефти подразделяются на следующие типы:

- особо легкая 830,0 кг/м³
- легкая нефть 850,0 кг/м³
- средняя нефть 850,1-870,0 кг/м³
- нефть битуминозная выше 895,0 кг/м³.

Основными методами измерения плотности являются ареометрический и пикнометрический методы. Наиболее точным является пикнометрический метод. Ареометры являются наиболее распространенными средствами измерения плотности, так как они просты и удобны в работе. С помощью ареометров определяют плотность светлых и темных нефтепродуктов и масел, имеющих вязкость при 50⁰С не более 200 сантистокс (сСт).

Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемый продукт, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20⁰С.

Ареометр (рис. 5) представляет собой стеклянный запаянный цилиндр (поплавок), заканчивающийся в верхней части стержнем, снабженным градуированной шкалой плотности. Нижняя часть поплавка заполнена балластом постоянной массы.

Для повышения точности измерения пользуются набором ареометров, шкалы которых охватывают определенный диапазон плотностей.

Градуировку ареометров производят при температуре 20°C и относят к плотности воды при 4°C . Поэтому с показаний шкалы снимают значения относительной плотности ρ_4^{20} .

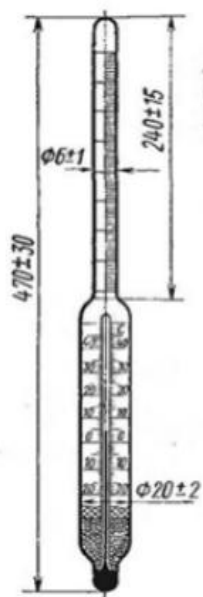


Рисунок 5 – Ареометр

Метод определения плотности с помощью пикнометра основан на сравнении массы испытуемого нефтепродукта определенного объема при определённой температуре с массой воды того же объема при той же температуре.

Данный метод незаменим в тех случаях, когда исследуемое вещество имеется в небольшом количестве, и применим для любых нефтепродуктов, включая битумы.

Пикнометрический метод самый точный (точность $0,0002 \text{ г/см}^3$), но более длительный.

Пикнометр представляет собой стеклянный сосуд с кольцевой меткой на шейке (рис. 6) объемом от 1 до 100 мл.

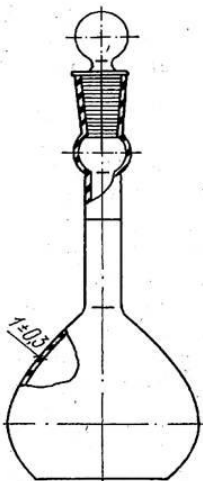


Рисунок 6 – Пикнометр

Методика определения плотности ареометрическим методом:

Пробу испытуемого нефтепродукта наливают в цилиндр емкостью 200 мл на 2-3 см ниже верхнего края. Цилиндр должен быть установлен на ровной поверхности. Чтобы не

образовывалась пена на поверхности цилиндра, продукт наливают не прямо на дно цилиндра, а по стеклянной палочке или по стенкам цилиндра. Если пена все же образовалась, то в случае маловязкого продукта достаточно хлопнуть ладонью по верху цилиндра, а в случае высоковязкого продукта ее надо снять фильтровальной бумагой.

Необходимо, чтобы температуры цилиндра и испытуемой пробы были одинаковыми. Температуру пробы измеряют термометром с ценой деления 1°C до и после измерения плотности. Температура при проведении испытаний должна оставаться постоянной.

Чистый и сухой ареометр осторожно опускают в цилиндр, не допуская смачивания части стержня, расположенной выше уровня погружения.

Когда после установки колебания ареометра прекратятся, отсчитывают показания по верхнему краю мениска, при этом глаз находится на уровне мениска. Отсчет по шкале ареометра соответствует плотности нефтепродукта при температуре испытания t в г/см^3 .

Измеренное значение плотности (ρ_t) приводят к плотности при 20°C (ρ_{20}) по формуле

$$\rho_{20} = \rho_t + \gamma \cdot (t - 20)$$

Температурную поправку γ определяют по таблице 1, приведенной ниже, в зависимости от диапазона плотности, в котором лежит измеренное значение.

Таблица 7 - Средние значения температурных поправок плотности нефтепродуктов

Плотность	Температурная поправка на 1°C	Плотность	Температурная поправка на 1°C
0,8000-0,8099	0,000765	0,8600-0,8699	0,000686
0,8100-0,8199	0,000752	0,8700-0,8799	0,000673
0,8200-0,8299	0,000738	0,8800-0,8899	0,000660
0,8300-0,8399	0,000725	0,8900-0,8999	0,000647
0,8400-0,8499	0,000712	0,9000-0,9099	0,000633
0,8500-0,8599	0,000699	0,9100-0,9199	0,000620

Методика определения плотности пикнометрическим методом:

Пикнометр последовательно промывают дистиллированной водой, а затем спиртом и высушивают в сушильном шкафу, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Затем заполняют дистиллированной водой до метки и взвешивают.

Объем пикнометра определяют по формуле:

$$v = \frac{m_2 - m_1}{0,99823},$$

где m_1 – масса пустого пикнометра;

m_2 – среднее значение массы пикнометра с водой;

0,99823- масса 1 мл воды при 20°C .

Далее пикнометр заполняют испытуемым продуктом по метку и помещают в термостат при 20°C на 30 минут. Затем взвешивают пикнометр.

Расчет плотности нефтепродукта осуществляют по формуле:

$$\rho_4^{20} = \frac{m_2 - m_1}{v},$$

где m_2 – масса пикнометра с анализируемым веществом;

m_1 - масса пустого пикнометра;

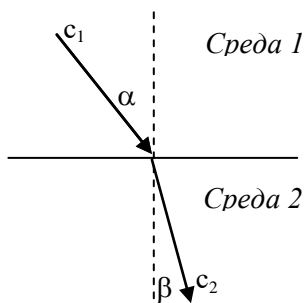
v - объем пикнометра.

Лабораторная работа №2 «Определение показателя преломления»

Если монохроматический свет проходит через границу раздела двух различных сред, то он отклоняется по закону Снеллиуса

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} = n,$$

где c_1 и c_2 – скорость света в средах 1 и 2. Наиболее часто первоначальной средой является воздух.



Показатель преломления сильно зависит от температуры. У органических жидкостей с ростом температуры на 1°C он падает на $4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$. Показатель преломления определяют с помощью рефрактометров. Для измерения необходимо лишь несколько капель жидкости, точность измерения составляет $\pm 0,0001$.

Методика определения показателя преломления

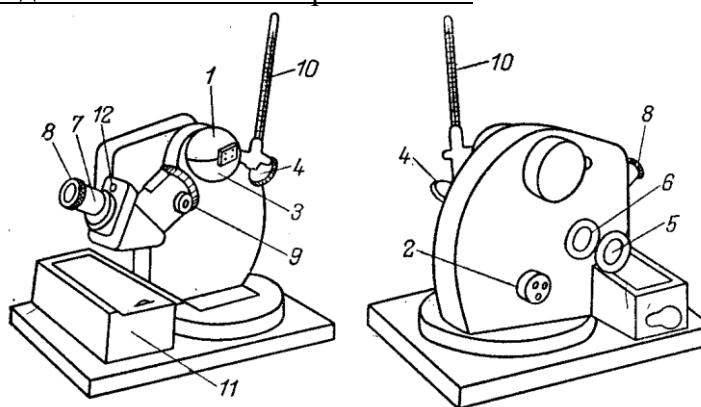


Рисунок 7 – Общий вид рефрактометра

- 1 – верхнее полушарие измерительной головки; 2,9 – маховички;
3 – нижнее полушарие измерительной головки;
4 – осветительное зеркало; 5 – зеркало для освещения шкалы;
6 – окошко; 7 – зрительная труба; 8 – окуляр; 10 – термометр;
11 – ящик; 12 – гнездо для ключа

Очистить лицевые стороны призмы хлопковой ватой с подходящим летучим растворителем. Приложить анализируемую порцию к поверхности рефракционной призмы с помощью стеклянной палочки с закругленным концом или с помощью пипетки таким образом, чтобы область между призмами была полностью заполнена.

Настроить источник света таким образом, чтобы падающий свет проходил через освещаемые призмы. Двигать оптическую трубку прибора до тех пор, пока не станет видно деление поля. Настроить компенсационные призмы таким образом, чтобы поле состояло из светлой и темной части, и не было цветной бахромы на границе раздела.

Вращать винт тонкой настройки и совмещать границу раздела поля с перекрестием оптической трубки. Считывать показатель преломления через микроскоп с градуированной шкалой, оценивая четыре десятичных знака.

Лабораторная работа №3 «Определение вязкости нефти и нефтепродуктов»

Вязкость является важнейшей характеристикой нефтей, которая используется при подсчете запасов нефти, проектировании и разработке нефтяных месторождений, выборе способа транспорта и схемы переработки нефти.

Вязкостью называется свойство жидкостей (газов) оказывать сопротивление перемещению одной части жидкости относительно другой под усилием сдвига.

Факторы, влияющие на вязкость нефти:

- температура;

- давление;
- количество растворенного газа;
- содержание и состояние асфальто-смолистых веществ;
- содержание и состояние высокомолекулярных парафиновых углеводородов;
- структурно-групповой состав;
- полярность компонентов;
- молекулярная масса углеводородов.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью обладают алифатические углеводороды. Наибольшая вязкость у ароматических углеводородов. Для различных групп углеводородов вязкость растет в ряду:

н-алканы → н-алкены → изоалканы → изоалкены → алкилциклопентаны → алкилцилогексаны → алкилбензолы → алкилнафталины

Многие нефти, а также некоторые масла при охлаждении до определенной температуры образуют коллоидные системы в результате кристаллизации или коагуляции части входящих в них компонентов. В этом случае течение жидкости перестает быть пропорциональным приложенной нагрузке (не подчиняется закону Ньютона) из-за появившихся внутри жидкости структурных образований. Чаще всего это асфальтены, парафины, церезины и некоторые другие. Вязкость таких систем носит название *структурной*. Для разрушения возникших структур требуется определенное усилие, которое называется *пределом упругости*. После разрушения структур жидкость приобретает свойства ньютоновских жидкостей.

Вязкость нефтепродуктов имеет большое практическое значение. От вязкости масла зависит ряд эксплуатационных свойств: износ трущихся деталей, отвод тепла от них и расход масла. С повышением температуры вязкость уменьшается и сильно возрастает при ее понижении. Эти изменения численно характеризуются индексом вязкости, представляющим собой температурный коэффициент вязкости. По индексу вязкости оценивают пригодность масел для данных условий работы механизмов. Для определения индекса вязкости сопоставляют вязкость масла при различных температурах, обычно при 50 и 100°C. Чем меньше вязкость зависит от температуры, тем выше индекс. Различают три вида вязкости: динамическую, кинематическую и относительную.

Динамическую, или абсолютную, вязкость определяют как силу в динах, которая необходима для взаимного перемещения со скоростью 1 см/с двух слоев жидкости с поверхностью 1 см², находящихся на расстоянии 1 см друг от друга. Единица динамической вязкости в технической системе называется *пуазом (Пз)*. Размерность пуаза – г/см×с; 0,01 Пз называется *сантипуазом*. В Международной системе (СИ) единица динамической вязкости – паскаль-секунда – Па·с.

Величина, обратная динамической вязкости, называется *текучестью*.

Кинематической вязкостью ν_t называют отношение динамической вязкости η_t при данной температуре к плотности ρ_t при той же температуре:

$$\nu_t = \frac{\eta_t}{\rho_t}$$

Единицу кинематической вязкости называют *стоксом (Ст)*, 1 Ст = 100 сСт (сантистокс). Размерность кинематической вязкости выражается в см²/с. Практической единицей измерения кинематической вязкости является сантистокс. Единица кинематической вязкости в СИ имеет размерность м²/сек.

Условная вязкость представляет собой отношение времени истечения определенного объема исследуемого продукта ко времени истечения такого же объема стандартной жидкости при определенно установленной температуре. В качестве стандартной жидкости используют дистиллированную воду при температуре +20°C. Условную вязкость выражают условными единицами, градусами или секундами. В различных странах, в зависимости

от выбора стандартной аппаратуры для определения условной вязкости, приняты различные единицы условной вязкости. Чаще всего условная вязкость выражается градусами Энглера – отношением времени истечения из вискозиметра Энглера 200 мл испытуемого продукта при данной температуре ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20°C. Ее обозначают знаком ВУ или Е. Для пересчета кинематической вязкости в условную и обратно используют специальные таблицы или эмпирические формулы.

Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (через трубку с диаметром отверстия 5 мм) под влиянием силы тяжести. Условную вязкость определяют для нефтяных топлив (мазатов).

С понижением температуры высоковязкие нефти, природные битумы и остаточные нефтепродукты (мазут, гудрон) могут проявлять аномальную вязкость, называемую *структурной вязкостью*. 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.

Методика определения кинематической вязкости нефтепродуктов

Вискозиметр представляет собой U-образную трубку, в колено 1 которой впаян капилляр 5. В верхней части капилляр имеет двойное расширение 4 с метками M_1 и M_2 . При измерении вязкости жидкость из расширения течет по капилляру в резервуар 6.

Заполнение вискозиметра производят следующим образом. На отводную трубку 3 надевают резиновый шланг. Зажав пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтепродуктом и засасывают ее с помощью груши до метки M_2 , следя за тем, чтобы в жидкости не образовались пузырьки воздуха. Когда уровень жидкости достигнет уровня M_2 , вискозиметр вынимают из сосуда и быстро переворачивают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны колена 1 избыток жидкости и надевают на него резиновую трубку.

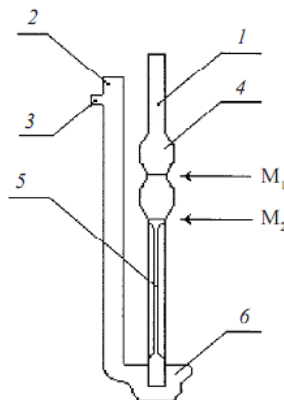


Рисунок 8 – Вискозиметр ВПЖ-2:

1 – колено, 2 – колено, 3 – отводная трубка, 4 – расширение,
5 – капилляр, 6 – резервуар

Вискозиметр устанавливают вертикально в жидкостном термостате так, чтобы расширение 4 было ниже уровня жидкости. После выдержки в термостате не менее 15 минут при заданной температуре засасывают жидкость в колено 1 примерно до 1/3 высоты расширения 4.

Сообщают колено 1 с атмосферой и определяют время опускания мениска жидкости от отметки M_1 до отметки M_2 . Определение производят не менее трех раз. Результаты трех последовательных измерений не должны отличаться более чем на 0,2%. В противном случае определения необходимо повторить.

Расчет кинематической вязкости производится по формуле

$$\nu = c \cdot t, (\text{мм}^2/\text{с})$$

где c – постоянная вискозиметра, $\text{мм}^2/\text{с}^2$; t – среднее арифметическое время истечения из результатов последовательных измерений, с.

По измеренному значению кинематической вязкости вычисляют динамическую вязкость

$$\eta = \nu \cdot \rho, (\text{мПа}\cdot\text{с})$$

где ν – кинематическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$; ρ – плотность при температуре, при которой определялась вязкость, $\text{г}/\text{см}^3$.

Лабораторная работа №4 «Определение температуры вспышки»

Температурой вспышки называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в нее внешнего источника воспламенения (пламени, электрической искры и т.п.).

Вспышка представляет собой слабый взрыв, который возможен в строго определенных концентрационных пределах в смеси углеводородов с воздухом. Различают *верхний* и *нижний концентрационный предел распространения пламени*. *Верхний предел* характеризуется максимальной концентрацией паров органического вещества в смеси с воздухом, выше которой воспламенение и горение при внесении внешнего источника воспламенения невозможно из-за недостатка кислорода. *Нижний предел* находится при минимальной концентрации органического вещества в воздухе, ниже которой количество теплоты, выделившееся в месте локального воспламенения, недостаточно для протекания реакции во всем объеме.

Как всякая условная характеристика, температура вспышки зависит от конструкции прибора и условий определения. Кроме того, на ее значение влияют внешние условия – атмосферное давление и влажность воздуха. Температура вспышки возрастает с увеличением атмосферного давления.

Существуют два метода определения температуры вспышки – в приборах закрытого и открытого типа. Значения температуры вспышки одного и того же нефтепродукта, определенные в приборах различного типа, заметно различаются.

Методика определения температуры вспышки в закрытом тигле Сущность метода заключается в определении самой низкой температуры топлива, при которой в условиях испытания над его поверхностью образуется смесь паров с воздухом, которая вспыхивает при поднесении пламени, но не способна к дальнейшему горению.

Если испытуемый нефтепродукт содержит более 0,05% воды, его обезвоживают. Тигель прибора промывают бензином Б-70 и тщательно высушивают. Нефтепродукт и тигель должны иметь температуру не менее чем на 20°C ниже предполагаемой температуры вспышки.

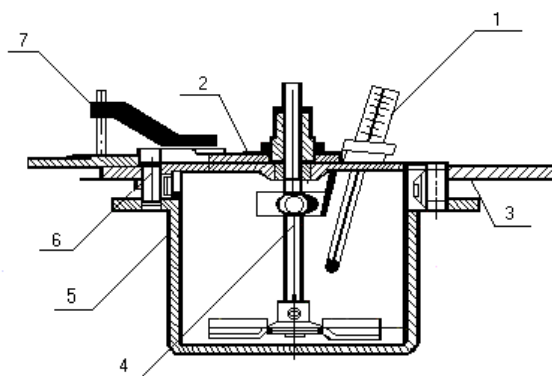


Рисунок 9 – Аппарат для определения температуры вспышки в закрытом тигле

1 - термометр, 2 – заслонка, 3- крышка, 4- мешалка, 5- тигель, 6- штифт крышки, 7- пружинный механизм

Нефтепродукт наливают в тигель до метки, закрывают крышкой вставляют термометр и помещают тигель в нагревательную баню. При анализе нефтепродуктов с темпера-

турой вспышки до 50°C нагревательная баня должна быть предварительно охлаждена до комнатной температуры (20±5°C).

Прибор помещают в таком месте, где нет заметного движения воздуха и где свет настолько затемнен, что вспышка хорошо видна. Для лучшей защиты от движения воздуха и влияния света прибор окружают щитом из листовой кровельной стали, окрашенной с внутренней стороны черной краской. Перед определением записывают барометрическое давление.

Аппарат для определения температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле показан на рисунке 5. Тигель 5, крышка 3, заслонки 2 и мешалки 4 аппарата изготовлены из латуни. На крышке расположен пружинный механизм 7 перемещения заслонки, и термометр 4. В комплект аппарата входят воздушная баня. Тигель из гнезда бани вынимают с помощью ухвата. На внутренней стороне тигля выполнен круговой уступ, указывающий уровень испытуемого дизельного топлива. Три отверстия трапециевидальной формы в крышке закрывают заслонкой 2. При вращении заслонки рукояткой. Отверстие открывается, к нему подносится лучина. В первоначальное положение заслонка возвращается под действием принудительного механизма, расположенного в рукоятке перемещения заслонки. Дизельное топливо перемешивается мешалкой с лопастями, приводимой во вращение механическим приводом от руки испытателя; частота вращения мешалки 90..120 мин⁻¹. Аппарат снабжен регулятором скорости нагревания.

Для контроля вспышки дизельного топлива используют стеклянный термометр типа ТН-1 № 1 со шкалой от 0°C до +170°C.

Нефтепродукт в собранном приборе нагревают следующим образом: при анализе нефтепродуктов с температурой вспышки до (50°C температуру повышают со скоростью 1°C в 1 мин при непрерывном перемешивании с начала и до конца определения; при анализе нефтепродуктов с температурой вспышки от 50°C до 150°C начальный нагрев ведут со скоростью 5-8°C, а при анализе нефтепродуктов с температурой вспышки выше 150°C - со скоростью 10-12°C в 1 мин при периодическом перемешивании.

Когда нефтепродукт нагревается до температуры на 20°C ниже предполагаемой температуры вспышки, нагрев ведут так, чтобы температура повышалась на 1°C в 1 мин.

При температуре на 10°C ниже ожидаемой температуры вспышки начинают проводить испытание на вспышку через 1°C для нефтепродуктов с температурой вспышки до 50°C и через 2°C – для нефтепродуктов с температурой вспышки выше 50°C. При этом нефтепродукт непрерывно перемешивают вращением мешалки. Только в момент испытания на вспышку перемешивание прекращают. Поворотом пружинного рычага открывают окно крышки тигля, и подносят зажженную лучину к отверстию. Окно крышки отрывают на 1 сек. Если вспышка не произошла, то продукт вновь перемешивают, повторяя операцию через 1-2°C.

За температуру вспышки принимают температуру, показываемую термометром при появлении первого синего пламени над поверхностью нефтепродукта. Расхождение между параллельными определениями температуры вспышки в закрытом тигле не должны превышать следующих величин: при температуре вспышки до 50°C - ±1°C; при температуре вспышки выше 50 С - ±2°C.

При давлении выше или ниже 101,325 кПа (760 мм. рт.ст.) вводят поправку на стандартное давление. Ее определяют по формуле:

$$\Delta t = 0,0362 \cdot (760 - p_1)$$

где p_1 – фактическое барометрическое давление, мм.рт.ст.

Температуру вспышки с поправкой вычисляют алгебраическим сложением найденной температуры и поправки. За результат испытаний принимают среднее арифметическое двух последовательных определений.

Лабораторная работа №5 «Определение содержания воды в нефтепродуктах»

Вода может содержаться в нефти и нефтепродуктах или в виде простой взвеси, которая легко отстаивается при хранении, или в виде эмульсии. Наличие воды в нефтепродуктах нежелательно, в особенности в нефтепродуктах, применяемых при очень низких температурах. При этих температурах растворенная влага начинает выпадать в виде кристаллов льда, что может вызвать серьезные осложнения при применении таких нефтепродуктов. Максимальная растворимость воды в граммах на 100 г нефтепродукта приведена в таблице 10:

Таблица 10 – Растворимость воды в нефтепродуктах при различных температурах

Температура, °С	Растворимость воды, г на 100 г		
	бензола	бензина	трансформаторного масла
5	0,034	0,003	0,011
25	0,072	0,007	0,024
50	0,161	0,025	0,054
75	0,318	0,057	0,105

Приборы, реактивы, материалы: колбонагреватель или электроплитка, приемник-ловушка, обратный холодильник, колба круглодонная вместимостью 250 мл, мерный цилиндр, кипелки, нефтепродукт.

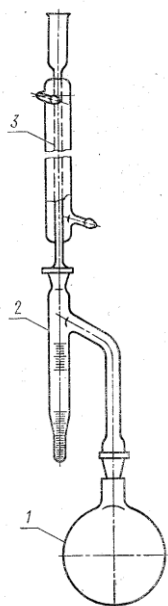


Рисунок 11 - Прибор Дина и Старка:

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

Подготовка к анализу. Пробу нефти тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие нефти и нефтепродукты предварительно нагревают до 40-50°С. Из перемешанной пробы нефти или нефтепродукта берут 30 мл мерным цилиндром в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 1 (рис.6). 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 ватой.

Проведение анализа. Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или на электрической плитке. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2-4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают.

Объемную долю воды X , %, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{V \cdot 100}{V_1},$$

где V - объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке мл; V_1 - объем нефти или нефтепродукта, взятый для испытания, мл.

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

Лабораторная работа №6 «Определение фракционного состава нефти»

Разделение нефти и нефтепродуктов методом перегонки

Первичными методами переработки нефти и нефтепродуктов являются перегонка (при атмосферном и пониженном давлениях) и ректификация. С помощью данных методов определяют фракционный состав нефти и нефтепродукта.

Перегонка (дистилляция) – это физический метод разделения, основанный на испарении жидкости и конденсации паров, обогащенных легколетучим компонентом. Термин «дистилляция» означает «разделение по каплям» или «стекание по каплям».

Перегонку можно проводить периодически и непрерывно. При периодической перегонке содержимое перегонного аппарата частично или полностью отгоняется. В этом процессе происходит непрерывное изменение состава паровой и жидкой фаз, а также температуры отбора паров. При непрерывной перегонке продукт непрерывно вводят в перегонный аппарат. При этом обычно разделение паровой и жидкой фаз происходит однократно, поэтому такой процесс называется однократной перегонкой или однократным испарением. В этом процессе образующаяся паровая фаза остается в равновесии в смеси с жидкой до установления конечной (заданной) температуры. Фазы разделяются после установления этой температуры.

Прямой перегонкой можно разделить до определенной степени смесь компонентов, температуры кипения которых отличаются более, чем на 50⁰С.

Прямая перегонка нефти

Обычно процесс простой перегонки проводят периодически; в принципе этот процесс можно организовать и непрерывным.

При периодической перегонке жидкость постепенно испаряется, и образующиеся при этом пары непрерывно удаляются из системы и конденсируются с получением дистиллята (иногда этот процесс называют простой дистилляцией). При этом содержание низкокипящей фракции (НК) в исходной жидкости уменьшается, что приводит к снижению содержания НК в дистилляте – в начале перегонки содержание НК максимально, а в конце процесса – минимально.

Простую перегонку можно проводить при атмосферном давлении или под вакуумом (для снижения температуры перегонки). Для получения нужных фракций (или разного состава дистиллята) применяют фракционную, или дробную, перегонку.

Основные фракции и продукты, которые получают при прямой перегонке нефти:

1. Бензиновая фракция (от начала кипения до 180⁰С) – смесь легких метановых (C₅-C₉), ароматических и нафтеновых углеводородов.
2. Керосиновая фракция (180-270⁰С) – содержит углеводороды C₁₀-C₁₅, используется в качестве компонента моторного топлива для реактивных и дизельных двигателей, для бытовых нужд (осветительный керосин).
3. Газойлевая фракция (270-350⁰С) содержит углеводороды C₁₆-C₂₀, может быть использована в качестве компонента дизельного топлива, а также в качестве сырья для крекинга.
4. Мазут – нефтяной остаток, кипящий выше 350⁰С. Разгонка мазута на фракции осуществляется в вакууме для предотвращения его термического разложения. При этом получают технические масла: соляровое, трансформаторное, веретенное, машинное и др.

Порядок выполнения работы

Приборы, реактивы, материалы: нефть, колба Вюрца, насадка Вюрца, прямой холодильник, приемники, термометр на 250°C , кипелки, электронагревательный прибор.

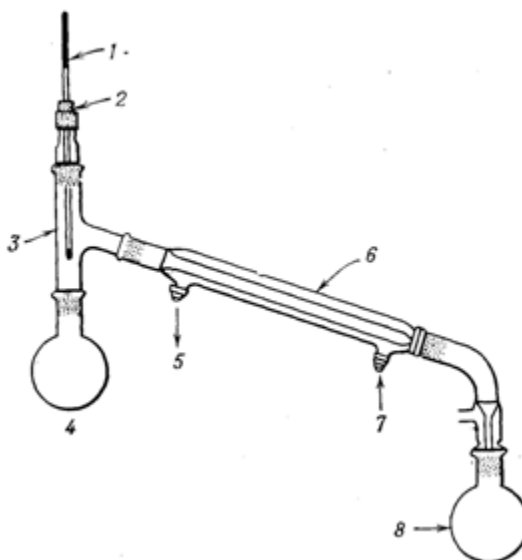


Рисунок 10 – Установка для перегонки

1-термометр, 2 – шлиф или резиновая муфта, 3 – насадка Вюрца,
4 – колба Вюрца, 5 – слив охлаждающей воды, 6 – холодильник,
7 – подача охлаждающей воды, 8 – приемник

Собирают установку для перегонки (рис. 10). Во взвешенную колбу помещают отфильтрованный нефтепродукт и снова взвешивают для определения массы нефтепродукта. В колбу помещают кипелки. При простой перегонке термометр следует помещать так, чтобы верхняя граница ртутного шарика находилась на уровне нижнего края отверстия отводной трубки. После того, как установка для перегонки полностью собрана, подставляют нагревательный прибор. Каждую фракцию отгоняют в отдельный приемник. По окончании перегонки, остывшую колбу взвешивают для определения массы кубового остатка.

Обработка результатов

1. Определение температур кипения фракций. В ходе разгонки определяется температура начала кипения и окончания отбора фракции. Рассчитывается средняя температура кипения как среднее арифметическое. Результаты оформляются в виде таблицы 8:

Таблица 8 - Результаты фракционирования

Фракция	Температура, $^{\circ}\text{C}$		Количество фракции	
	начала отбора	окончания отбора	г	мл
Исходный объем				
1				
2				
3				
Остаток				
Потери				
Всего				

2. По значениям средней температуры рассчитывается средний молекулярный вес фракции по формуле

$$M_{\text{ср}} = 60 + 0,3 \cdot t_{\text{ср}} + 0,001 \cdot t_{\text{ср}}^2$$

3. Определение плотности фракций пикнометрическим методом.

Взвешивается пустая колба; затем в неё вносится с помощью пипетки или цилиндра измеренный объём фракции, закрывается пробкой и взвешивается. По разности находится вес жидкости. Плотность рассчитывается по формуле

$$\rho_4^t = \frac{\text{масса жидкости}}{\text{объём жидкости}}$$

Приведение значения плотности к температуре 20°C, если температура измерения существенно (на 5-8°C и более) отличается от 20°C, по формуле

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

4. Оценка состава фракции по плотности и молекулярной массе.

Для разных классов соединений известны следующие формулы:

$$\text{Алканы: } \rho = 0,8513 - \frac{18,374}{M+9,5};$$

$$\text{Алкилциклопентаны: } \rho = 0,8513 - \frac{8,393}{M};$$

$$\text{Алкилциклогексаны: } \rho = 0,8513 - \frac{7,361}{M};$$

$$\text{Алкилбензолы: } \rho = 0,8513 - \frac{0,750}{M-50,1}.$$

Используя полученные в п.2 значения средней молекулярной массы, рассчитывают плотность фракций и сравнивают с рассчитанной по приведенным для разных классов углеводородов формулам. Делают предварительный вывод о составе фракций (о преобладании углеводородов определенного строения).

5. Определение показателя преломления фракции.

Определение проводится на рефрактометре, записывается значение n_D^t и температура измерения. Если температура измерения сильно отличается от 20°C, вводим поправку по формуле:

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

6. Оценка состава фракции по показателю преломления и молекулярной массе.

Для разных классов соединений известны следующие формулы:

$$\text{Алканы: } n_D^{20} = 1,4752 - \frac{9,591}{M+9,5};$$

$$\text{Алкилциклопентаны: } n_D^{20} = 1,4752 - \frac{5,498}{M};$$

$$\text{Алкилциклогексаны: } n_D^{20} = 1,4752 - \frac{4,822}{M};$$

$$\text{Алкилбензолы: } n_D^{20} = 1,4752 - \frac{1,578}{M-26,2}.$$

7. Расчет удельной и молекулярной рефракции по формулам

$$r = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}, \quad Mr_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

8. Расчет рефрактометрической разности (интерцепт рефракции) по формуле

$$Ri = n_D^{20} - \frac{\rho_4^{20}}{2}.$$

9. Оценка состава фракции по интерцепту рефракции.

Проводится по значениям: алканы: Ri = 1,0461; нафтенy моноциклические 1,0400; нафтенy полициклические 1,0285; моноциклические арены 1,0627.

10. Результаты оформляются в виде таблицы:

Таблица 9 - Свойства продуктов фракционирования

№ фракции	$t_{\text{ср}}, ^\circ\text{C}$	n_D^{20}	ρ_4^{20}	$M_{\text{ср}}$	Ri	Масса фракции, г	Массовая доля фракции, %
1							
2							
3							

11. Построить графические зависимости: молекулярной массы, показателя преломления, плотности от массы фракции, считая точкой на оси X среднюю точку для данной фракции.

Сделать вывод о примерном составе фракций.

Лабораторная работа №7 «Определение серы в нефтях и нефтепродуктах»

В сырых нефтях сера содержится главным образом в виде органических сернистых соединений, а в дистиллятах и в готовых нефтепродуктах она присутствует как в чистом виде, так и в виде сероводорода и органических соединений. Появление сероводорода и серы в нефтепродуктах объясняется частичным разложением органических сернистых соединений при термическом воздействии в процессе переработки, причем основную массу продуктов распада составляет сероводород, в результате окисления которого образуется сера.

В нефтепродуктах могут содержаться сернистые соединения, появляющиеся в результате очистки нефтяных дистиллятов. К ним относят кислые и средние эфиры серной кислоты и сульфокислот. Сернистые соединения являются нежелательными компонентами нефти; в результате их распада выделяется элементарная сера, сильно корродирующая и разрушающая аппаратуру. Сернистые соединения нежелательны и в готовых нефтепродуктах, так как некоторые из них обладают высокой корродирующей способностью даже при низких температурах. Поэтому необходимо проводить систематический контроль нефтепродуктов на содержание серы.

Способы анализа нефти и нефтепродуктов на содержание сернистых соединений можно разбить на три группы: качественные способы определения содержания активных сернистых соединений, количественные способы определения суммарного содержания сернистых соединений, количественные способы определения отдельных классов сернистых соединений. Качественные способы определения активных сернистых соединений широко используют в практике производства и применения нефтепродуктов. Наиболее распространенными способами качественного определения активных соединений серы являются проба на медную пластинку и ртутная проба.

Количественные способы определения серы делят на две группы. Способы первой группы служат для определения содержания серы в светлых нефтепродуктах: бензине, лигроине, керосине, реактивных и дизельных топливах. Способы второй группы служат для определения содержания серы в смазочных маслах, котельных топливах, гудронах и других нефтепродуктах.

Приборы, реактивы, материалы: термостат, щипцы, медные пластинки, стеклянные пробирки.

Содержание серы нормируется для всех видов топлива, их компонентов, осветительных керосинов, бензинов-растворителей и некоторых нефтяных масел. Наиболее жесткие нормы по содержанию серы установлены для карбюраторных и реактивных топлив и бензинов-растворителей (0,02–0,1%). Среднее положение по этому показателю занимают тракторные керосины и дизельные топлива (0,2–1%). Наибольшее содержание серы допускается в котельном топливе (0,5–3,5%); поэтому сжигание сернистых мазутов проводят по специальным инструкциям во избежание отравления персонала дымовыми газами. Следует отметить, что для некоторых специальных масел (трансформаторные, для гипoidных передач, для коробок передач и рулевого управления) и для смазочно-охлаждающей жидкости сульфозфрезол нормируется не высший, а низший предел содержания серы (не менее 0,9–1,7%), так как присутствие серы в этих нефтепродуктах улучшает их специфические свойства (липкость, маслянистость).

Содержание сероводорода - качественная проба. Отсутствие сероводорода нормируется для реактивных, дизельных и котельных топлив. Содержание меркаптановой серы для разных сортов реактивных топлив должно быть не более 0,001 – 0,005%, а для дизельных топлив - не более 0,01%.

Испытание на медную пластинку - качественная проба на свободную серу и активные серосодержащие соединения. Это испытание на коррозию медной пластинки должны выдерживать карбюраторные, реактивные и дизельные топлива.

Для испытания применяют отшлифованные пластинки из электролитной меди размером 40×10×2 мм. Пластинки промывают спиртом или эфиром и высушивают на фильтровальной бумаге. Нефильтрованный испытуемый нефтепродукт наливают в пробирку высотой 140 – 150 мм и диаметром 15 – 20 мм примерно до половины ее высоты и туда же щипцами опускают подготовленную медную пластинку. Пробирку закрывают пробкой и помещают в водяную баню, нагретую до 50°С. Уровень воды в бане должен быть выше уровня топлива и пробирках. Через 3 часа пластинки вынимают и промывают в стаканчике подогретым ацетоном или спиртобензольной смесью.

Для каждого образца нефтепродукта проводят два параллельных испытания. Если после опыта медная пластинка хотя бы в одной из параллельных проб покрылась черными, темно-коричневыми или серо-стальными налетами и пятнами, то нефтепродукт считается не выдержавшим испытания и бракуется.

Лабораторная работа №8 «Определение минеральных кислот и щелочей»

Кислотность нефтепродуктов почти всегда обусловлена присутствием серной кислоты или ее производных (сульфокислоты, кислые эфиры серной кислоты). Щелочность в основном обуславливается присутствием NaOH и Na₂CO₃.

Свободные кислоты и щелочи могут образоваться и при применении нефтепродуктов. Если в нефтепродукте содержатся соли сульфокислот, кислых эфиров, нафтеновых кислот и подобных соединений, то при действии высоких температур или влаги (гидролиз) могут образоваться кислые и щелочные вещества минерального характера. Кислоты, щелочи и минеральные соли в нефтепродуктах являются нежелательными примесями, так как они вызывают коррозию аппаратуры. Поэтому нефтепродукты должны периодически контролироваться на содержание кислот, щелочей и солей.

Количественное содержание в нефтепродуктах кислот характеризуется кислотным числом, а щелочей – щелочным числом.

Кислотное число. Для количественной характеристики смеси кислот, имеющих незначительную разницу в физических и химических свойствах, а также в тех случаях, когда неизвестен точный молекулярный вес определяемой кислоты, применяют условный химический показатель – кислотное число (к.ч.). Этот показатель иногда называют числом нейтрализации или коэффициентом нейтральности.

Кислотным числом называют количество миллиграммов едкого кали, необходимое для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Кислотное число обычно определяют для жиров, масел, смол и других веществ и оно служит характеристикой качества готовой продукции.

Приборы, реактивы, материалы: делительная воронка, электроплитка, бензин, керосин, лигроин, дистиллированная вода, индикатор – метиловый оранжевый, индикатор – фенолфталеин (рис. 12).

Сущность определения водорастворимых кислот и щелочей заключается в извлечении их из испытуемого нефтепродукта в водную вытяжку и в проверке ее индикаторами.

Перед определением испытуемый нефтепродукт тщательно взбалтывают в течение 3 мин в склянке, заполненной не более чем на $\frac{3}{4}$ ее объема. Вязкие и парафинистые продукты предварительно нагревают до 40-50°С.

В делительную воронку наливают 50 мл испытуемого продукта, подогретого до 70-80°С, и 50 мл дистиллированной воды, подогретой до 70-80°С и проверенной на нейтральность. При определении водорастворимых кислот и щелочей в бензине, лигроине, керосине и топливе для реактивных двигателей эти нефтепродукты не подогревают. Содержимое делительной воронки в течение 5 минут интенсивно взбалтывают и затем смеси дают отстояться. После отстоя водную вытяжку наливают в две пробирки, по 1-2 мл в каждую.

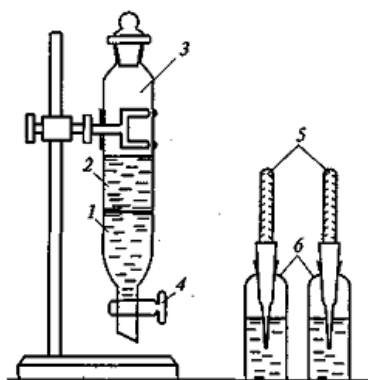


Рисунок 12 – Прибор для определения содержания в бензине водорастворимых кислот и щелочей:

1 – водная вытяжка, 2 – бензин, 3 – делительная воронка, 4 – кран,
5 – пипетки, 6 – пробирки

В одну пробирку прибавляют 2-3 капли раствора метилового оранжевого и сравнивают цвет испытуемой водной вытяжки с цветом дистиллированной воды такого же объема, налитой в третью пробирку, в которую также добавлены 2-3 капли метилового оранжевого.

Окрашивание испытуемой водной вытяжки в розовый или оранжево-красный цвет указывает на наличие в нефтепродукте водорастворимых кислот.

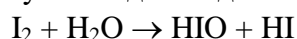
Если кислот в нефтепродукте не обнаружено, производят испытание на наличие водорастворимых щелочей. Для этого во вторую пробирку добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина. Окрашивание водной вытяжки в розовый (фиолетово-розовый) и малиново-красный цвет указывает на щелочную реакцию. При отсутствии щелочей водная вытяжка цвета не изменит или слегка побелеет.

Лабораторная работа №9 «Определение йодного и бромного чисел»

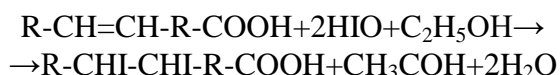
Наличие ненасыщенных соединений в нефти незначительно, но в продуктах нефтепереработки может быть значительным. Содержание ненасыщенных соединений в жирах и смолах является одним из важнейших показателей их качества. Ненасыщенность характеризуется йодным или бромным числами.

Йодное число. Йодное число показывает, сколько граммов галоида в пересчете на йод может присоединиться к 100 г данного вещества. Определение йодного числа основано на том, что ненасыщенные алифатические соединения легко присоединяют по месту разрыва двойной связи молекулу галоида. При этом хлор и бром частично вступают в реакцию замещения. Йод же вступает в реакцию присоединения очень медленно. Поэтому для определения степени ненасыщенности применяют смесь галоидов: хлор – йод, бром – йод или йодноватистую кислоту.

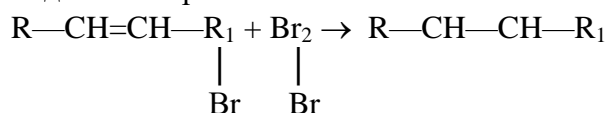
Спиртовой раствор йода образует с водой йодноватистую кислоту:



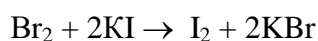
Йодноватистая кислота вступает в реакцию с непредельными кислотами быстрее, чем свободный йод:

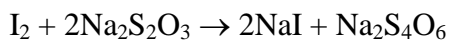


Бромное число. Для определения двойных связей в непредельных соединениях используют реакцию присоединения брома:



К испытуемому веществу приливают определенное количество раствора брома и по окончании реакции определяют остаток брома йодометрическим титрованием по реакциям





По количеству брома, затраченному на бромирование, вычисляют содержание непредельного соединения. Для смеси нескольких непредельных соединений или смеси неизвестного состава и молекулярного веса результаты выражают в виде условной величины - бромного числа.

Бромное число - это количество граммов брома, которое присоединяется к 100 г вещества. Так как чистый бром легколетучий и частично вступает в реакцию замещения, то для бромирования применяют бромид-броматный раствор ($5\text{KBr} + \text{KBrO}_3$) или раствор брома в метиловом спирте, насыщенном бромистым натрием. В этом растворе бром находится в виде молекулярного соединения с бромистым натрием ($\text{NaBr} \cdot \text{Br}_2$) и поэтому не вызывает никаких побочных реакций замещения или окисления, наблюдающихся для растворов свободного брома.

Приборы, реактивы, материалы: спирто-эфирная смесь (1:1 по объему), йод (0,2 н. раствор в спирте, тиосульфат натрия (0,1 н. раствор), индикатор крахмал.

Навеску вещества около 0,1-0,2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в сухую коническую колбу емкостью 500 мл с притертой стеклянной пробкой или хорошо подогнанной резиновой. В колбу вносят 10 мл спирто-эфирной смеси и слегка перемешивают до полного растворения вещества. После растворения вещества добавляют 20 мл 0,2 н. спиртового раствора йода, перемешивают и быстро вливают 250 мл дистиллированной воды, колбу плотно закрывают пробкой и, придерживая ее рукой, энергично встряхивают, и сразу же титруют избыточный йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Первые 10-15 мл раствора тиосульфата натрия титруют быстро, а затем с обычной для тиосульфата скоростью. Под конец титрования прибавляют 2-3 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют при энергичном встряхивании до полного исчезновения синей окраски. Параллельно ставят контрольный опыт с теми же реактивами и в тех же условиях, что и основной опыт, но без анализируемого вещества. Затем вычисляют йодное число:

$$\text{ЙЧ} = \frac{(v_1 - v_2) \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2} \cdot 100}{g},$$

где v_1 - количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование контрольного опыта, мл; v_2 - количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование основного опыта, мл; $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2}$ - титр тиосульфата натрия по йоду, г; g - навеска исследуемого вещества, г.

Определение бромного числа

Приборы, реактивы, материалы: бром (0,1 н. раствор), тиосульфат натрия (0,1 н. раствор), йодистый калий (10%-ный раствор (свежеприготовленный), крахмал.

Навеску исследуемого вещества около 0,1-0,2 г, взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу с притертой пробкой, приливают пипеткой 25 мл 0,1 н. раствора брома, плотно закрывают пробкой и оставляют в темном месте на 30 мин. Затем добавляют 10 мл 10%-ного раствора йодистого калия, перемешивают и титруют выделившийся йод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Перед окончанием титрования добавляют раствор крахмала и титруют до исчезновения синей окраски раствора. Параллельно ставят контрольный опыт. Бромное число (БЧ) вычисляют по формуле

$$\text{БЧ} = \frac{(v_1 - v_2) \cdot T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Br}_2} \cdot 100}{g},$$

где v_1 - количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование контрольного опыта, мл; v_2 - количество 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование основного опыта, мл; $T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{Br}_2}$ - титр тиосульфата натрия по бром, г; g - навеска исследуемого вещества, г.

Лабораторная работа №10 «Методы получения и химические свойства углеводов нефти»

1. Свойства жидких метановых углеводов

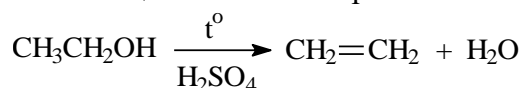
В качестве примера жидких метановых углеводородов берут н-гексан и наблюдают, как он реагирует при обычных условиях с галогенами, кислотами и окислителями.

В четыре пробирки наливают по 1 мл н-гексана. В первую пробирку к н-гексану прибавляют 0,5 мл бромной воды. Обесцвечивания не происходит, т.е. в обычных условиях н-гексан с бромом не реагирует. Во вторую пробирку к н-гексану приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты, а в третью – 0,5 мл концентрированной азотной кислоты. Содержимое пробирок встряхивают. Наблюдения показывают, что н-гексан не изменяет окраску, не происходит смешения слоев и разогрева. Таким образом, можно сделать вывод, что н-гексан при нормальных условиях не реагирует с концентрированными кислотами.

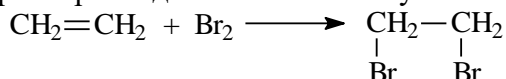
В четвертую пробирку к 1 мл н-гексана приливают 1 мл раствора перманганата калия. После встряхивания содержимого пробирки отмечают, что изменений не происходит, раствор не обесцвечивается, т.е. реакция не идет.

2. Получение и свойства этилена

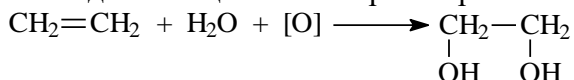
В пробирку с газоотводной трубкой помещают 1 мл этилового спирта и, осторожно взбалтывая, приливают 4 мл концентрированной серной кислоты. В разогревшуюся смесь бросают кипелку и начинают медленно и осторожно нагревать пробирку до начала равномерного выделения газа. Реакционная смесь при этом темнеет:



Заранее готовят две пробирки, заполненные на 2/3 объема бромной водой и раствором перманганата калия. Как только из газоотводной трубки начинает выделяться этилен, опускают поочередно газоотводную трубку в эти пробирки. Непредельный характер этилена проявляется в быстрой его бромировании и окислении. Бромная вода обесцвечивается, так как бром присоединяется к этилену:

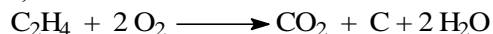


При окислении этилена раствором перманганата калия образуется этиленгликоль, в результате чего также происходит обесцвечивание раствора:



Эти две реакции (обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия) используют как качественные реакции, позволяющие обнаруживать непредельные углеводороды в нефтепродуктах.

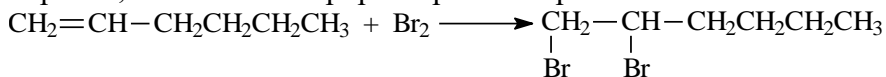
Затем, не прекращая нагревания пробирки со смесью спирта и кислоты, газоотводную трубку поворачивают отверстием вверх и поджигают выделяющийся этилен. Этилен горит более ярким пламенем, чем метан.



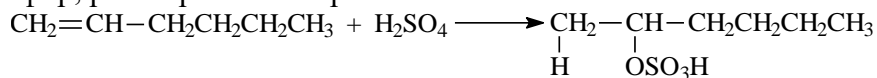
3. Свойства жидких алкенов

Для исследования свойств жидких алкенов возьмем гексен-1 и посмотрим, как он реагирует с кислотами и галогенами.

В две пробирки наливают по 1 мл гексена-1. В первую пробирку добавляют 1 мл бромной воды и встряхивают содержимое пробирки, при этом наблюдается исчезновение окраски, т.е. гексен-1 прореагировал с бромом:

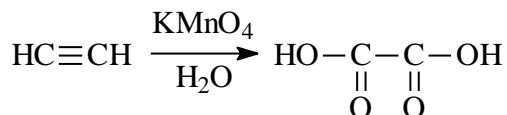
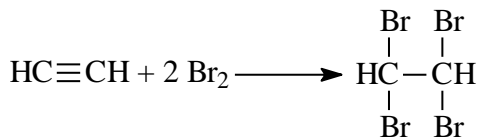
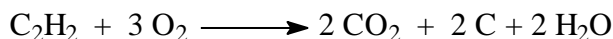
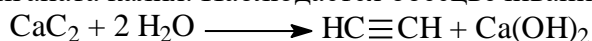


Во вторую пробирку к гексену-1 добавляют 1 мл конц. H_2SO_4 и осторожно встряхивают. Наблюдается разогревание смеси в пробирке и полное смешение слоев. Получается алкилсерный эфир, растворимый в серной кислоте.



4. Получение и свойства ацетилена

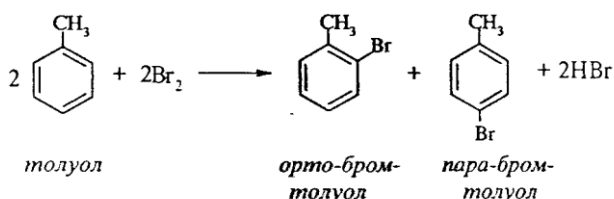
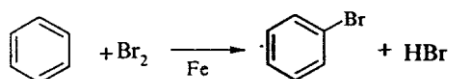
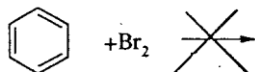
В сухую пробирку помещают кусочки карбида кальция, затем прикапывают несколько капель воды и быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. В пробирке наблюдается вспенивание за счет выделения газа. Повернув газоотводную трубку вверх, подожгите выделяющийся газ. Ацетилен на воздухе горит коптящим пламенем. Затем опустите газоотводную трубку в пробирки с заранее приготовленными растворами бромной воды и перманганата калия. Наблюдается обесцвечивание растворов:



5. Химические свойства аренов

1) Бромирование бензола и толуола

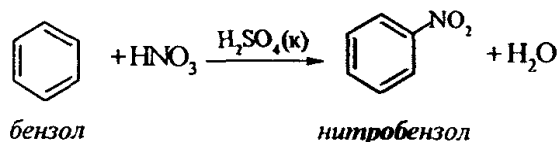
В одну пробирку помещают 1 мл бензола, в другую – 1 мл толуола. В каждую из пробирок добавляют по 1 мл раствора брома в хлороформе и встряхивают. Пробирки нагревают на водяной бане. Бромирования бензола в этих условиях не происходит, а толуол бромруется - происходит исчезновение окраски брома. Бромирование бензола происходит только в присутствии катализатора (железные опилки). Если в первую пробирку добавить железных опилок, встряхнуть и нагреть на водяной бане, то произойдет исчезновение окраски, следовательно, бензол бромруется.



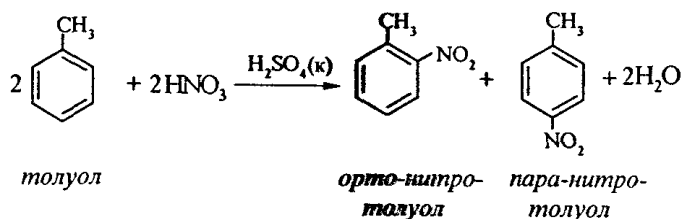
В молекуле толуола к ароматическому кольцу присоединена группа $-\text{CH}_3$. Это заместитель I рода, он облегчает введение следующего заместителя в ароматическое кольцо и направляет его в орто- и пара-положения.

2) Нитрование ароматических углеводов

Сначала в пробирке готовят нитрующую смесь из 1,5 мл концентрированной азотной и 2 мл концентрированной серной кислот. Разогревающую смесь охлаждают водой. Затем в полученную нитрующую смесь постепенно добавляют 1 мл бензола при сильном, но осторожном встряхивании и охлаждении в воде. Постоянное встряхивание заставляет отделяющийся верхний слой вновь эмульгировать в нижнем. Через 5 мин реакционную смесь выливают в стаканчик с 20-30 мл воды и дают отстояться. Нитробензол выделяется в виде тяжелого желтоватого масла с запахом горького миндаля.



Готовят нитрующую смесь, как в предыдущем опыте. В нее при охлаждении и встряхивании по каплям добавляют 1 мл толуола. Затем содержимое пробирки выливают в стаканчик с холодной водой. Выделяется маслообразная жидкость, которая является смесью орто- и пара-нитротолуолов.



3) Качественная реакция на ароматические углеводороды (формолитовая реакция)

Ароматические углеводороды образуют с формалином в присутствии серной кислоты ярко окрашенные продукты конденсации. Это свойство используют как качественную реакцию на присутствие ароматических углеводородов в нефтепродуктах.

В фарфоровую чашечку капают 4-6 капель концентрированной серной кислоты, затем прибавляют 3-4 капли формалина и 2-3 капли исследуемого вещества. При отсутствии ароматических углеводородов смесь остается бесцветной. Появление яркого красновато-бурого окрашивания свидетельствует о наличии ароматических углеводородов в испытуемом продукте. Вместо формалина можно использовать параформ.

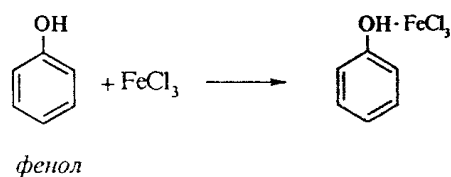
6. Свойства фенола

1) Растворимость фенола в воде

В пробирку помещают 0,5 г фенола и 5 мл воды. Смесь встряхивают и дают отстояться. Наблюдается расслоение смеси, фенол полностью в воде не растворяется. Затем смесь встряхивают и нагревают на горячей водяной бане. Образующийся раствор разливают в три пробирки.

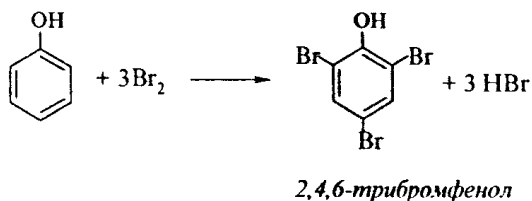
2) Качественная реакция на фенол

В пробирку с раствором фенола добавляют 2-3 капли раствора хлорного железа (FeCl_3). Появляется фиолетовое окрашивание за счет образования комплексной соли:



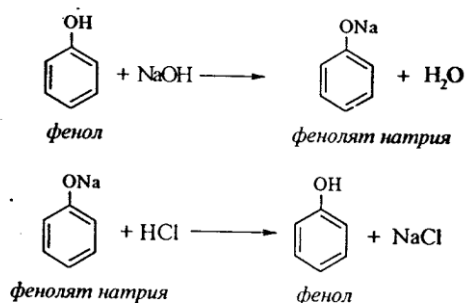
3) Получение трибромфенола

К 1 мл водного раствора фенола по каплям добавляют бромную воду. Образующееся сначала помутнение раствора при встряхивании исчезает, однако при дальнейшем прибавлении бромной воды (3-4 мл) выделяется обильный хлопьевидный белый осадок трибромфенола:



4) Получение фенолята натрия

В пробирку с несколькими кристаллами фенола добавляют 1-1,5 мл воды и их содержимое встряхивают. Образуется эмульсия фенола в воде. К образовавшейся эмульсии добавляют разбавленный раствор гидроксида натрия до полного исчезновения эмульсии. К полученному раствору добавляют по каплям разбавленную соляную кислоту, снова появляется эмульсия - вновь образовавшийся фенол выделяется в осадок.

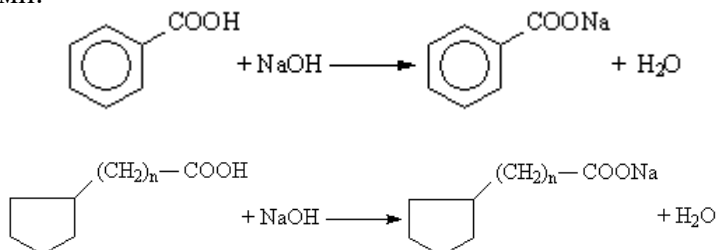


7. Свойства карбоновых кислот

1) Растворимость в воде различных кислот. В три пробирки помещают небольшое количество уксусной кислоты, бензойной кислоты и смесь нефтяных кислот. В каждую пробирку добавляют по 5 мл воды. При этом уксусная кислота быстро растворяется в воде. Бензойная кислота растворяется в воде только при нагревании. Нефтяные кислоты в воде не растворяются.

2) Взаимодействие кислот со щелочами

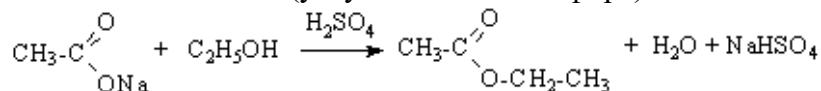
В одну пробирку помещают небольшое количество бензойной кислоты, в другую – 1 мл смеси нефтяных кислот. Затем в каждую пробирку добавляют по 3-4 капли раствора NaOH. Содержимое пробирок встряхивают, при этом кристаллы бензойной кислоты и смесь нефтяных кислот растворяются в щелочном слое. Образуются соли кислот, которые хорошо растворимы в воде. Если хорошо перемешать водный раствор щелочных солей нефтяных кислот, образуется обильная пена. Эти соли обладают моющими свойствами, т.е. являются мылами.



Если на водные растворы солей карбоновых кислот подействовать минеральной кислотой (например, HCl), выделяются снова карбоновые кислоты, в данном случае бензойная и нефтяные кислоты.

3) Получение сложных эфиров карбоновых кислот

В пробирку помещают небольшое количество уксуснокислого натрия и три капли этилового спирта. В реакционную смесь добавляют две капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают на горячей водяной бане. Через некоторое время появляется характерный запах этилацетата (уксусноэтилового эфира):



8. Химические свойства органических соединений азота и серы

1) Растворимость в воде

Поместите в пробирку 1 каплю пиридина, обратите внимание на его характерный запах. Добавьте 1 каплю воды – сразу получается прозрачный раствор. Добавьте еще 4 капли воды. Убедитесь, что пиридин очень хорошо растворим в воде и смешивается с ней во всех отношениях. Сохраните раствор для следующего опыта. Прodelайте аналогичные опыты с хинолином и карбазолом.

2) Основной характер пиридина и хинолина

Нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги каплю раствора пиридина. Можно отметить лишь слабое потемнение бумаги, соответствующее значению pH около 7,6. Пиридин проявляет слабые основные свойства. Прodelайте аналогичное определение с раствором хинолина и запишите значение pH раствора. Какое соединение азота яв-

ляется более сильным основанием? Запишите уравнения реакций взаимодействия с водой пиридина, хинолина, изохинолина, акридина.

3) Осаждение гидроксидов металлов водными растворами пиридина, хинолина

Поместите в пробирку 2 капли водного раствора пиридина и добавьте каплю 0,1 н раствора хлорида железа (III). Немедленно выпадают бурые хлопья гидроксида железа (III), при этом образуется хлорид пиридиния. Проведите аналогичный опыт с раствором хлорида магния. Напишите уравнение реакции. Объясните, почему реакция протекает с солью железа, но не с солью магния.

Проведите аналогичные опыты с раствором хинолина. Запишите ваши наблюдения. Сделайте вывод о силе оснований пиридина и хинолина.

4) Растворение гидроксида меди (II) в водном растворе пиридина и хинолина

К водному раствору пиридина осторожно добавьте по стенкам пробирки 1 каплю 0,02 н раствора сульфата меди. Образующийся вначале голубой осадок гидроксида меди немедленно растворяется. Появляется синее окрашивание вследствие образования растворимого в воде комплексного медного соединения с пиридином подобно комплексному соединению иона меди с аммиаком. Запишите уравнение реакции, считая координационное число меди равным 4.

Проведите аналогичный опыт с раствором хинолина. Какой комплексный ион меди более стабилен?

5) Реакция тиолов с нитратом свинца

К нескольким каплям раствора тиола в спирте добавьте несколько капель насыщенного спиртового раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$. Образуется желтый осадок меркаптида свинца. Напишите уравнение реакции.

6) Окисление меркаптанов, сульфидов и дисульфидов

В три пробирки помещают меркаптан, сульфид и дисульфид (твердые). Добавляют в каждую 2 капли 2н серной кислоты и 4-5 капель раствора перманганата калия, содержимое энергично встряхивают. Если обесцвечивание раствора идет медленно, в пробирку добавляют 1 мл дистиллированной воды и нагревают до обесцвечивания. Напишите уравнения реакций, учитывая, что тиол и дисульфид окисляются до сульфокислот, а моносульфид – до сульфоксида и сульфона.

Критерии оценки:

Студент должен выполнить девять работ лабораторных работ:

5 семестр:

- максимально 10 баллов – за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы при защите отчета;

- минимально 6 баллов – за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений.

6 семестр:

- максимально 10 баллов – за полный, развернутый ответ на поставленные вопросы при защите отчета;

- минимально 6 баллов – за неполный ответ с допущением грубых ошибок при определении сущности раскрываемых понятий, теорий, явлений.