

Министерство образования Российской Федерации
РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
НЕФТИ И ГАЗА им. И.М.ГУБКИНА

Кафедра органической химии и химии нефти

Р.З. Сафиева, Л.В. Зиновьева, Е.Е. Янченко, О.А. Борисова

Методические указания по дисциплине
«Химия нефти и газа»

для студентов факультета разработки
нефтяных и газовых месторождений

МОСКВА 2002

УДК 541.182 + 665.5 + 622.276

При изучении дисциплины «Химия нефти и газа» студенты знакомятся с аналитическим и коллоидно-химическим подходами к исследованию нефтяных и газовых систем. Пособие содержит шесть практических работ, описание каждой из которых включает краткое теоретическое введение, порядок выполнения экспериментальной методики и контрольные вопросы. Также изложены правила техники безопасности при проведении лабораторных работ малого практикума по органической химии.

М.: Изд. РГУ нефти и газа им.И.М.Губкина, 2002. 40 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	<i>Стр.</i>
Правила техники безопасности при проведении лабораторных работ малого практикума по химии нефти	4
Тема: Углеводороды нефти и газа	
<i>Лабораторная работа №1</i>	6
Физико-химические свойства углеводородов нефтей и нефтепродук- тов. Опыты 1- 9. Опыт 10. Контрольная задача.	
Тема: Методы разделения и определения состава углеводородных смесей	
<i>Лабораторная работа № 2.</i>	15
Определение фракционного состава нефти	
<i>Лабораторная работа № 3</i>	20
Хроматографические методы анализа и разделения углеводородов	
<i>Разделение бензиновой фракции методом жидкостно- адсорбционной хроматографии (ЖАХ).</i>	
<i>Анализ смеси углеводородов методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).</i>	
Тема: Неуглеводородные соединения нефти	
<i>Лабораторная работа № 4</i>	27
Изучение физико-химических свойств нефтяных кислот.	
Опыты 1-9.	
Тема: Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем.	
<i>Лабораторная работа № 5.</i>	32
Дезэмульсация водонефтяных эмульсий.	
<i>Лабораторная работа № 6.</i>	34
Определение устойчивости асфальтеносодержащих дисперсных систем.	
<i>Приложение.</i>	38
Методика вычисления погрешности	

Правила техники безопасности при проведении лабораторных работ малого практикума по химии нефти

1. Лабораторные работы малого практикума студенты проводят небольшими группами по 2-4 человека на постоянном рабочем месте (часть химического стола).
2. Студентам при выполнении лабораторных работ рекомендуется быть в рабочих халатах. Во время проведения лабораторных работ 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 с посудой, приборами и оборудованием. По окончании опытов рабочее место необходимо привести в порядок.
4. К каждой лабораторной работе студент допускается, предварительно ознакомившись с ее содержанием и законспектировав ее в рабочую тетрадь.
5. Каждый опыт проводят, не торопясь, следуя конспекту рабочей тетради, обратив особое внимание на последовательность прибавления реактивов. 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, нагрев проводить на небольшом пламени горелки.
7. При использовании металлического натрия, необходимо соблюдать особую осторожность:
 - не допускать контакта натрия с водой и влажными предметами;
 - не брать натрий руками, а применять для этого пинцеты;
 - не использованные кусочки натрия и отходы ни в коем случае не бросать в раковину или мусорный ящик, а отдать лаборанту.

8. При работе с едкими щелочами и концентрированными кислотами не допускать попадания их на кожу, особенно беречь глаза.

При возникновении пожара необходимо:

- немедленно выключить газ по всей лаборатории и все электроприборы;
- убрать все горючие вещества подальше от огня;
- засыпать песком или накрыть асбестовым одеялом очаг пожара;
- большое пламя тушить углекислотным огнетушителем;
- загоревшуюся одежду накрыть кошмой или асбестовым одеялом;
- о пожаре сообщить дежурному пожарной охраны по телефону 7-77.

Первая помощь при ожогах и отравлениях:

- при ожогах кислотами необходимо промыть обожженное место большим количеством воды под краном, а затем нейтрализовать 3% раствором соды;
- при попадании кислоты в глаза – промыть глаза водой, а затем 3% раствором бикарбоната натрия;
- при ожогах щелочами сразу же обмыть пораженное место большим количеством воды под краном, а затем 1%-ным раствором уксусной кислоты;
- при попадании щелочи в глаза – немедленно промыть глаза водой, а затем раствором борной кислоты.
- при всех случаях травм, ожогов и отравлений после оказания первой помощи следует обратиться к врачу;
- из лаборатории категорически запрещается выносить реактивы.

Тема: Углеводороды нефти и газа

Лабораторная работа №1

Физико-химические свойства углеводородов нефтей и нефтепродуктов

Введение.

Нефть представляет собой сложную смесь соединений, состоящих в основном из углеводородов. Углеводороды нефтей представляют собой алканы, циклоалканы (нафтены), арены, а также углеводороды смешанного строения.

При добыче нефти её часто сопровождают попутные газы. В основном это также углеводороды (низкомолекулярные алканы). В результате различных процессов нефтепереработки и нефтехимии получают товарные продукты, содержащие наряду с насыщенными, также ненасыщенные непредельные углеводороды – алкены, алкадиены, алкины.

Целью данной работы является ознакомление с некоторыми методами получения и химическими свойствами отдельных представителей указанных выше типов углеводородов, входящих в состав нефтей и нефтепродуктов.

Алканы (предельные, метановые, насыщенные, парафины) – это углеводороды, в состав молекул которых входят атомы углерода, связанные только одинарными связями. Общая формула алканов - C_nH_{2n+2} . Все атомы углерода находятся в состоянии гибридизации sp^3 , все связи в алканах равноценны и находятся под тетраэдрическим углом друг к другу.

В химическом отношении при обычных условиях алканы менее реакционноспособны, чем углеводороды других типов. К настоящему времени известны следующие основные типы реакций, в которые вступают алканы: реакции замещения водорода (проходят по радикальному механизму, часто только при облучении), реакции окисления, дегидрирования, крекинга (т.е. идущие с расщеплением связей C-C).


Алкены (этиленовые, непредельные, ненасыщенные, олефины) – углеводороды, в молекулах которых между соседними атомами углерода имеется двойная связь. Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии

гибридизации sp^2 . Двойная связь представляет собой сочетание одинарной σ -связи, образованной за счет осевого перекрывания гибридных sp^2 -орбиталей, и π -связи, образованной за счет бокового перекрывания негибридных p -орбиталей. Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

Алкены – это один из самых реакционноспособных типов углеводородов. В основном реакции идут по двойной π -связи под действием различных реагентов (поскольку π -связь намного слабее, чем σ -связь). Основные типы реакций алкенов - присоединение, полимеризация, окисление и т.д.

Циклоалканы (полиметиленовые, циклопарафины, нафтены) – являются, как и алканы, предельными, насыщенными углеводородами, все атомы углерода в которых находятся в состоянии гибридизации sp^3 . Атомы углерода в незамещенных циклоалканах замкнуты в цикл. В нефтях найдены циклические углеводороды с пятью и шестью атомами углерода в цикле, поэтому такие циклоалканы получили название нафтен. Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} .

По химическим свойствам нафтены похожи на алканы, т.е. малореакционноспособны. Из реакций следует отметить реакцию дегидрирования шестичленных нафтен (реакция Зелинского), которая даёт возможность получать из низкооктановых нафтен высокооктановые арены.

Арены (ароматические углеводороды) – углеводороды, в состав молекул которых входит бензольное кольцо (). Атомы углерода в бензольном кольце находятся в состоянии гибридизации sp^2 . Общая формула простейших аренов C_nH_{2n-6} .

Арены вступают в реакции замещения в бензольном кольце (галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование), в реакции окисления, присоединения, замещения водорода в боковых цепях (последние аналогичны реакциям алканов).

Наиболее характерными для аренов являются реакции замещения водорода в бензольном кольце. При наличии в бензольном кольце заместителей

следующая группа встает не в любое, а в строго определенное положение по отношению к первой. Заместители, которые облегчают проведение реакций и направляют следующую группу в орто-, и пара-положения по отношению к себе, называются заместителями (ориентантами) I рода. Это алкильные группы Alk- (CH_3 -, C_2H_5 - и т.п.), группы $-\text{OH}$, NH_2 , а также галогены (однако последние затрудняют протекание реакции). Заместители, которые затрудняют реакции и направляют следующую группу в мета-положение по отношению к себе, называются заместителями (ориентантами) II рода. К ним относятся: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CHO}$.

Арены являются высокооктановыми компонентами моторных топлив, содержание которых из-за токсичности ограничивается. Циклоалканы и нормальные (неразветвленные) алканы обладают низкими октановыми числами. Наиболее ценными компонентами бензинов являются разветвленные алканы.

Порядок выполнения работы.

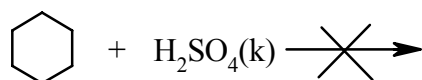
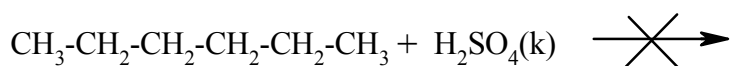
Алканы и циклоалканы

Опыт 1. Химические свойства гексана и циклогексана.

Гексан и циклогексан представляют собой бесцветные прозрачные жидкости с характерным запахом. Температуры их кипения $68,7\text{ }^\circ\text{C}$ и $81,4\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно, плотности $\rho_4^{20} = 0,6548$ и $0,7786\text{ г/см}^3$.

а) отношение к кислотам

В две пробирки наливают по 1 мл гексана и циклогексана, затем в каждую добавляют по ~1 мл конц. H_2SO_4 . Встряхивают пробирки, отмечают отсутствие протекания в них каких-либо реакций.



б) отношение к щелочам

Повторяют опыт а), но вместо кислоты в пробирки добавляют раствор щелочи NaOH. Реакции также не идут.

в) отношение к окислителям

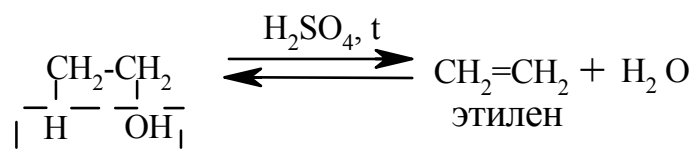
В качестве окислителя используют раствор перманганата калия, однако обесцвечивание раствора KMnO_4 не происходит даже при встряхивании и нагревании.

г) отношение к галогенам

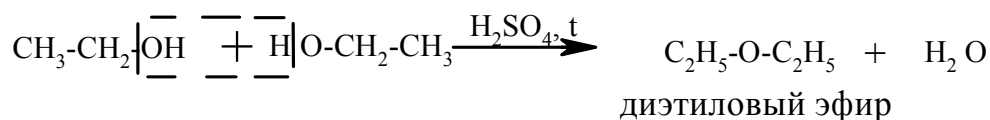
В две пробирки, содержащие по 1 мл гексана и циклогексана, добавляют по несколько капель бромной воды желтого цвета. Обесцвечивания растворов не происходит.

Опыт 2. Получение и свойства этилена.

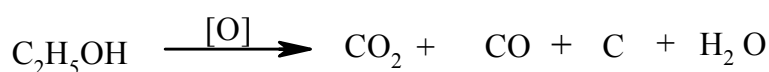
Готовят заранее две пробирки: с бромной водой и с раствором перманганата калия. В третью, сухую пробирку помещают 1 мл этилового спирта и осторожно приливают 2 мл концентрированной серной кислоты. В разогретую смесь бросают кипелку, закрывают пробирку газоотводной трубкой и начинают медленно и осторожно нагревать до начала равномерного выделения газа. Реакция внутримолекулярной дегидратации (отщепление воды) протекает по уравнению:



Возможно также протекание побочной реакции межмолекулярной дегидратации:



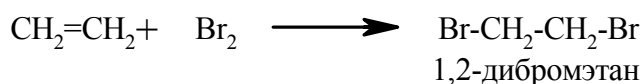
Реакционная смесь при этом часто темнеет из-за образования углерода:



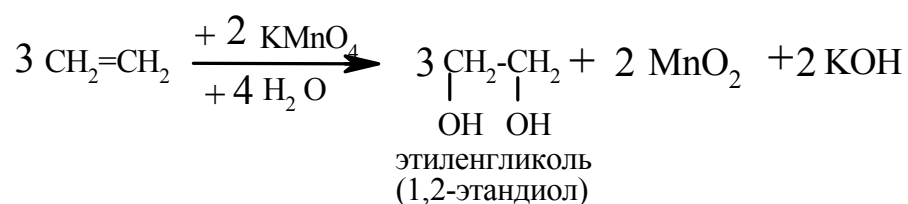
Как только из реакционной пробирки начинает выделяться этилен, опускают газоотводную трубку поочередно в пробирки с бромной водой и пер-

манганатом калия. Наблюдают, как при пропускании газа через приготовленные растворы они постепенно обесцвечиваются (во время опыта полезно подводящую газ трубочку время от времени вынимать из пробирок с раствором брома и перманганата калия и встряхивать их) в результате протекания следующих реакций:

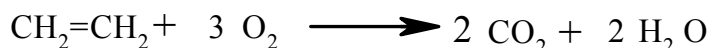
Галогенирование (присоединения брома):



Окисление:

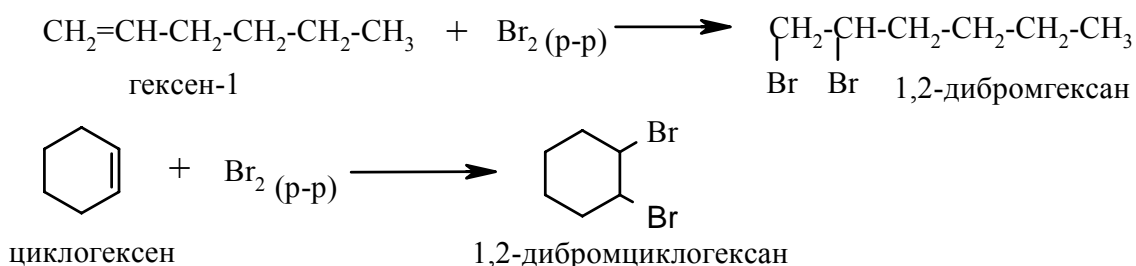


Затем, не прекращая нагревания пробирки со смесью спирта и кислоты, газоотводную трубку поворачивают отверстием вверх и зажигают выделяющийся этилен.



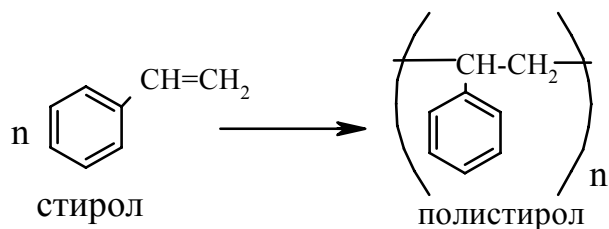
Опыт 3. Бромирование 1-гексена и циклогексена.

В одну пробирку наливают 1 мл 1-гексена, в другую-1 мл циклогексена. Добавляют в каждую ~0,5 мл бромной воды. Встряхивают пробирки, наблюдают почти мгновенное исчезновение брома в обеих пробирках в результате протекания реакции бромирования:



Опыт 4. Полимеризация стирола

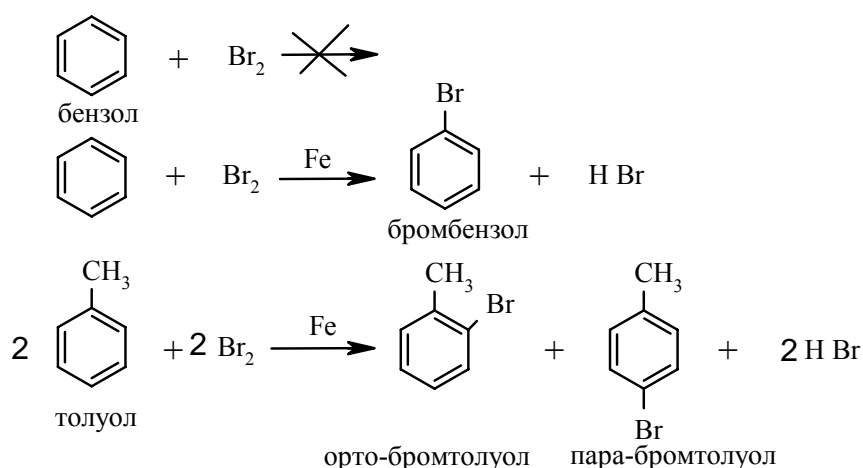
В фарфоровую чашечку помещают ~1 мл стирола и добавляют 1÷2 капли конц. H_2SO_4 . Постепенно вязкость жидкости повышается вследствие полимеризации стирола, на поверхности фарфоровой чашки образуется глянцевая пленка полистирола.



Арены

Опыт 5. Бромирование бензола и толуола

В две пробирки наливают по 1 мл бензола, в третью – 1 мл толуола. В одну из пробирок с бензолом и с толуолом добавляют ~0,5 г катализатора – железа. Приливают во все три пробирки ~ по 0,5 мл р-ра брома в тетрахлорметане (CCl_4). Нагревают пробирки при встряхивании на водяной бане. Наблюдают, что в пробирке с бензолом без катализатора изменений не происходит, реакция не идет. В остальных случаях происходит постепенное исчезновение окраски брома.

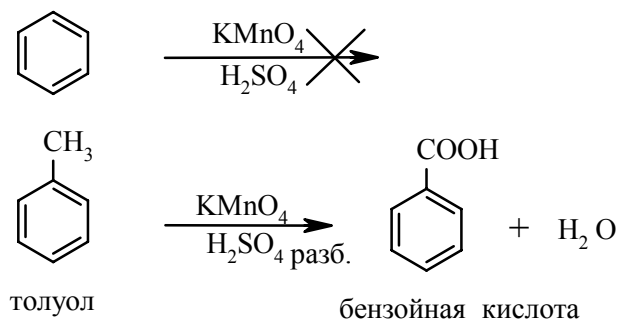


Опыт 6. Окисление толуола.

В две пробирки помещают по несколько капель (3-4 капли) раствора перманганата калия и разбавленной серной кислоты и затем добавляют в одну пробирку ~0,5 мл бензола, а в другую – такое же количество толуола. Сильно встряхивают обе пробирки. Наблюдают, что смесь, содержащая бен-

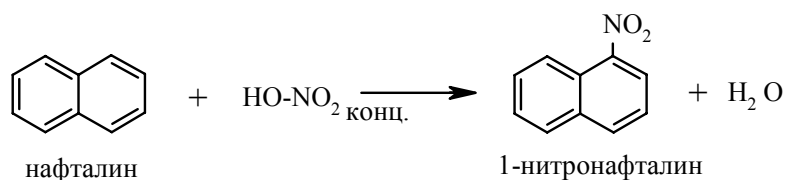
зол, не изменяет окраски, а в пробирке с толуолом розовая окраска постепенно исчезает.

Бензол весьма устойчив к действию окислителей, а гомологи бензола окисляются сравнительно легко с образованием бензойной кислоты:



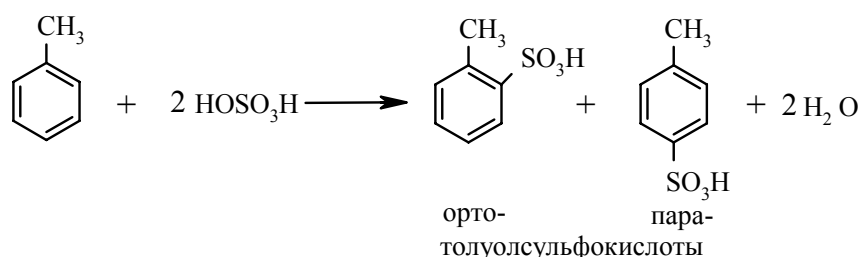
Опыт 7. Нитрование нафталина.

В пробирку с ~0,5 г нафталина добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты. При встряхивании смесь начинает желтеть уже при комнатной температуре. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 5 мин и выливают в пробирку с холодной водой, α -нитронафталин выделяется в виде оранжевого масла, быстро твердеющего при встряхивании:



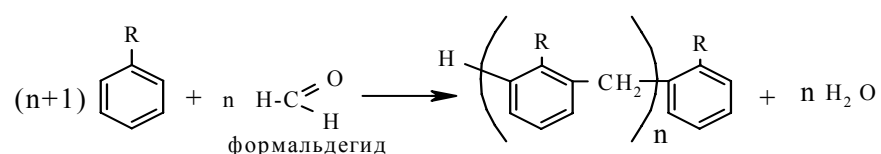
Опыт 8. Сульфирование.

В пробирку наливают 1 мл толуола и добавляют такой же объем (1мл) концентрированной серной кислоты. Нагревают пробирку на водяной бане, постепенно встряхивая. Наблюдают увеличение кислотного слоя за счет растворившихся в нем орто- и пара-толуолсульфокислот:



Опыт 9. Конденсация с формалином (формалитовая реакция – качественная проба на присутствие ароматических соединений).

В маленькую фарфоровую чашечку наливают 4 капли чистой концентрированной серной кислоты, затем прибавляют 2 капли формалина и 2-3 капли испытуемого продукта (сначала гексана, затем толуола). При отсутствии ароматических углеводородов смесь остается бесцветной или слегка желтеет. Яркое окрашивание, а часто выделение осадков указывает на наличие ароматических углеводородов. Если реакция получилась неясной, в конце нужно добавить еще 2-3 капли серной кислоты:



Опыт 10. Контрольная задача.

Получают у лаборанта 3 пробирки с веществами:

- В одной – находится гексан, в другой – гексен, в третьей – толуол.

Учитывая разницу в химических свойствах углеводородов различных рядов, определяют, какое вещество находится в каждой пробирке. Записывают соответствующие реакции. Результат проверяют у лаборанта.

Контрольные вопросы.

1. Реагируют ли пентан и циклопентан с бромной водой и с раствором перманганата калия?
2. Напишите схемы реакций бромирования: а) этилена; б) пропилена; в) ацетилен; г) метилацетилен; д) стирола.
Нужен ли в данных реакциях катализатор?
3. Напишите схемы реакций гидробромирования: а) этилена; б) пропилена; в) ацетилен; г) метилацетилен.
4. Сформулируйте правило Марковникова и правило Зайцева.
5. Напишите схемы реакций дегидратации, протекающих при нагревании с серной кислотой: а) этанола; б) 2-бутанола; в) 2-метил-2-пропанола.
Назовите образующиеся соединения.
6. Напишите схему получения ацетилен из карбида кальция.
7. Напишите схему реакций окисления раствором перманганата калия:
а) этилена (на холоду); б) пропилена (на холоду); в) 2-пентена (при добавлении конц. серной кислоты и нагревании); г) ацетилен; д) толуола (при нагревании); е) этилбензола (при нагревании).

9. Какие заместители активируют бензольное кольцо, а какие дезактивируют?
10. Напишите схемы реакций бромирования:
 - а) толуола; б) анилина; в) фенола; г) нитробензола.Укажите, в каких случаях необходимо использовать катализатор. Назовите образующиеся соединения.
11. Напишите схемы реакций сульфирования:
 - а) бензола; б) толуола; в) фенола.Назовите образующиеся соединения.
12. Напишите схемы реакций нитрования:
 - а) бензола; б) толуола; в) нафталина.Назовите образующиеся соединения.
13. В чем суть «формалитовой реакции»? Напишите схему этой реакции.

Тема: Методы разделения и определения состава углеводородных смесей

Лабораторная работа № 2

Определение фракционного состава нефти

Введение.

Наиболее важными источниками углеводородов являются нефть и горючие (природные и попутные) газы.

Природными называются газы, образующие самостоятельное месторождение. Главным компонентом их является метан (до 96-98%).

Попутными называются газы, сопровождающие нефть при её добыче. Наряду с метаном (содержание до 70 %) в них содержатся также этан, пропан, бутан и пары низкомолекулярных жидких углеводородов.

Следует отметить, что в состав и природных, и попутных газов входят, наряду с углеводородами, некоторые неорганические газы – например, азот, сероводород, гелий, углекислый газ и др.

Все нефти содержат алканы, циклоалканы и арены. Количественное содержание этих углеводородов в различных нефтях неодинаково и также зависит от месторождения. Кроме того, в нефтях имеются гетероатомные соединения, содержащие кислород, серу, азот. В нефти также содержатся минеральные вещества в виде различных солей.

Перегонка нефти – процесс разделения ее на фракции по температурам кипения (отсюда термин «фракционирование») – лежит в основе переработки нефти и получения при этом моторного топлива, смазочных масел и различных других ценных химических продуктов. Первичная перегонка нефти является первой стадией изучения ее химического состава.

Основные фракции, выделяемые при первичной перегонке нефти:

1. Бензиновая фракция – нефтяной погон с температурой кипения от н.к. (начала кипения, индивидуального для каждой нефти) до 150-205 °С (в зависимости от технологической цели получения авто-, авиа-, или другого специального бензина).

Эта фракция представляет собой смесь алканов, нафтенов и ароматических углеводородов. Во всех этих углеводородах содержится от 5 до 10 атомов С.

2. Керосиновая фракция – нефтяной погон с температурой н.к. от 150-180 °С до 270-280 °С. В этой фракции содержатся углеводороды С₁₀-С₁₅.

Используются в качестве моторного топлива (тракторный керосин, компонент дизельного топлива), для бытовых нужд (осветительный керосин) и др.

3. Газойлевая фракция – температура кипения от 270-280 °С до 320-350 °С. В этой фракции содержатся углеводороды С₁₄-С₂₀. Используется в качестве дизельного топлива.

4. Мазут – остаток после отгона вышеперечисленных фракций с температурой кипения более 320-350 °С.

Мазут может использоваться как котельное топливо, или подвергаться дальнейшей переработке либо крекингу, либо перегонке при пониженном давлении (в вакууме) с отбором масляных фракций или широкой фракции вакуумного газойля (в свою очередь, служащего сырьем для каталитического крекинга с целью получения высокооктанового компонента бензина).

5. Гудрон - почти твердый остаток после отгона от мазута масляных фракций. Из него получают так называемые остаточные масла и битум, из которого путем окисления получают асфальт, используемый при строительстве дорог и т.п. Из гудрона и других остатков вторичного происхождения может быть получен путем коксования кокс, применяемый в металлургической промышленности.

Порядок выполнения работы.

В колбу Вюрца объемом 100 мл наливают 50 мл сырой нефти и кидают в нее кипелку. Колбу закрывают пробкой с термометром и соединяют через прямой холодильник и алонж с приемником (как показано на рис. 1).

Массу взятой нефти вычисляют по формуле $m=V \cdot \rho$, где V -объем нефти, а ρ - ее плотность. Приемниками (сменными) служат 3 небольшие колбочки, предварительно взвешенные.

Колбу Вюрца с нефтью осторожно нагревают на песчаной бане, или на асбестовой сетке, или на воронке Бобо.

Начало кипения (н.к.) первой фракции фиксируют по температуре поступления первой капли бензина в приемник, после чего отбирают фракцию, выкипающую до 180°C . При отборе этой фракции по достижении температуры $\sim 135^{\circ}\text{C}$ прекращают подачу воды в холодильник. При достижении температуры 180°C меняют колбу - приемник и отбирают керосиновую фракцию с температурой кипения $180\text{-}270^{\circ}\text{C}$, а затем, вновь сменив приемник, отбирают газойлевую фракцию ($270\text{-}320^{\circ}\text{C}$, или $270\text{-}350^{\circ}\text{C}$).

Приемники с отобранными фракциями взвешивают и по разности масс колбы с продуктом и пустой колбы вычисляют массу каждой фракции. С помощью цилиндров определяют объем каждой фракции и вычисляют их плотность. Убеждаются, что плотность фракции растет с увеличением температуры их кипения.

Затем бензиновые фракции со всех установок сливают в один мерный цилиндр, керосиновые - в другой, газойлевые – в третий, и определяют экспериментально плотность каждой фракции с помощью ареометров. Эти данные сравнивают с вычисленными. Рассчитывают объемный и весовой выход каждой фракции, в соответствии с количеством исходной нефти, равной 100%. Все полученные результаты вносят в табл.1.

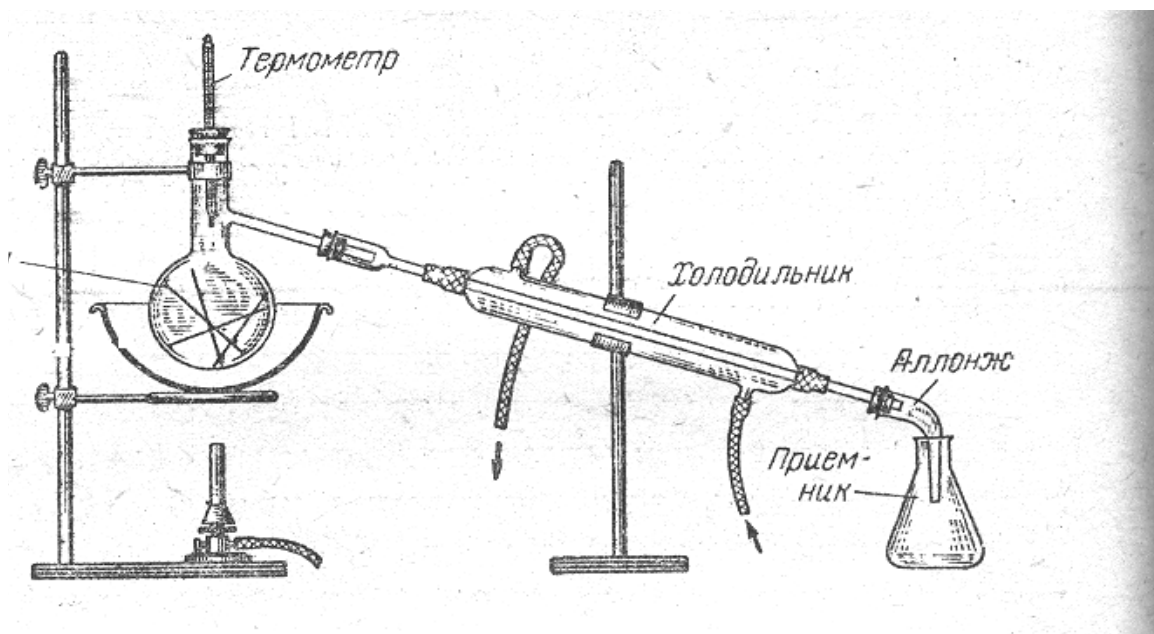


Рис. 1. Установка для перегонки нефти.

Таблица 1.

Материальный баланс фракционной перегонки нефти

Название Продукта	Пределы кипения фракции, °С	Объем, см ³	Масса, г	Плотность		Выход фракции	
				вычис.	эксп.	объемн.	весов.
Всего взято: Нефть		50,0				100,0	100,0
Получено:							
1. Бензин	н.к. - 180 °С						
2. Керосин	180 - 270 °С						
3. Газойль	270 - 320 °С						
4. Мазут + потери (по разности)	> 320 °С						
Всего получено:		50,0				100,0	100,0

Контрольные вопросы

1. В каких пределах может изменяться плотность нефти?
2. Как изменяется плотность фракции в зависимости от температуры кипения?
3. Какими двумя методами можно определить плотность нефтепродукта?
4. Какие соединения входят в состав бензиновой фракции, керосиновой фракции, газойлевой фракции и мазута?
5. В какой из фракций содержатся углеводороды C_8H_{18} ? C_6H_6 ? $C_6H_5-C_2H_5$?
6. Как определяют температуру кипения фракции?

7. Расскажите об использовании:
 - а) бензиновой фракции; б) керосиновой фракции; в) газойлевой фракции;
 - г) мазута; д) гудрона; е) битума.
8. Как вычисляют объемный (или массовый) выход любой фракции при перегонке?
9. Почему мазут перегоняют при пониженном давлении ?
10. Как вы представляете себе работу ректификационной колонны?
11. Что такое крекинг?
12. По каким основным параметрам качества оценивают товарную нефть?
13. Дайте определение понятию "глубина переработки нефти".
14. Охарактеризуйте основные направления переработки нефти (топливный, масляный и нефтехимический).

Лабораторная работа № 3

Хроматографические методы анализа и разделения углеводов

Введение.

Целью данной работы является ознакомление студентов с хроматографическими методами анализа и разделения углеводов нефти.

Хроматография – это физический метод разделения и анализа веществ в динамических условиях, основанный на явлении сорбции. Сорбция (лат. *sorbatio* – поглощаю) – поглощение газов, паров или твердых веществ из растворов твердыми телами или жидкостями. В процессе хроматографии разделяемые вещества распределены между двумя фазами, одной из которых является неподвижный слой с большой поверхностью, другая фаза – подвижная. В зависимости от характера неподвижной и подвижной фаз хроматография подразделяется на следующие виды:

1. Жидкостно-адсорбционная хроматография (неподвижная фаза – твердое тело, подвижная фаза – газ).
2. Газо-адсорбционная хроматография (неподвижная фаза – твердое тело, подвижная фаза – газ).
3. Жидкостно-распределительная хроматография (неподвижная фаза – жидкость на твердом носителе, подвижная фаза – жидкость).
4. Газо-жидкостная хроматография (неподвижная фаза – жидкость на твердом носителе, подвижная фаза – газ или пар).

В данной лабораторной работе студенты знакомятся с жидкостно-адсорбционной и газо-жидкостной хроматографией, наиболее часто используемыми при анализе и разделении нефтяных фракций.

Разделение бензиновой фракции

методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (ЖАХ).

Определение химического состава нефтяных фракций имеет большое значение, так как их эксплуатационные свойства определяются химическим строением. Определение индивидуального химического состава даже бензи-

новых фракций представляет собой сложную задачу, поэтому такой анализ проводится в специальных случаях и требует значительного времени.

Обычно используют более быстрые методы, которые позволяют определить групповой или структурно-групповой состав нефтяных фракций.

Групповой состав бензиновых фракций показывает содержание в них углеводородов различных групп, то есть содержание ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов.

Одним из методов разделения бензиновых фракций на группы углеводородов является газо-жидкостная хроматография. Для разделения углеводородов в качестве неподвижной фазы применяют следующие адсорбенты: окись алюминия, активированный уголь, силикагель.

Ароматические углеводороды более прочно удерживаются на поверхности адсорбента, чем парафиновые и нафтеновые, то есть имеют большие значения коэффициентов адсорбции. Пропуская смесь углеводородов сверху вниз по колонке с адсорбентом (обычно с добавлением растворителя), выделяют из колонки вначале парафиновые и нафтеновые углеводороды, а затем ароматические.

При адсорбционном разделении бензиновых фракций применяют два типа растворителей: вытесняющие (этиловый спирт, вода) и смещающие (пентан, изопентан). Такие растворители смешиваются в колонке с углеводородами, постепенно десорбируя их и заставляя двигаться вниз.

Порядок выполнения работы.

В сухую бюретку, закрепленную в штативе строго вертикально, помещают небольшой слой ваты, на который насыпают 15 г предварительно просушенногосиликагеля, который утрамбовывают равномерным постукиванием по колонке. Через воронку сверху колонки наливают 10 мл испытуемого продукта (бензиновой фракции, полученной в лаб. работе № 1).

После того как продукт почти полностью поглотится силикагелем, в колонку наливают вытесняющую жидкость: вначале этиловый спирт (3-5 мл), а

затем дистиллированную воду. Воды должно быть столько, чтобы она покрывала слой адсорбента, поэтому ее подливают в бюретку до окончания опыта. Как только спирт входит в силикагель, между спиртом и углеводородным слоем обычно появляется резкая граница, часто в виде желтого кольца, опускающегося вниз по мере вытеснения продукта спиртом или водой. При неудачном опыте кольцо принимает неправильное очертание и в нем появляются разрывы. В таком случае опыт следует повторить.

Вытекающая из колонки жидкость поступает в градуированный цилиндр, причем первыми вытекают парафиновые и нафтеновые углеводороды. Отбирают 1 мл продукта, делают формалитовую реакцию (см. опыт 9 в лаб. работе № 1). Если формалитовая реакция отрицательна, в другую пробирку отбирают ещё 1 мл и так далее. Пробу, для которой формалитовая реакция положительна, относят к ароматическим углеводородам, и дальнейшее хроматографирование прекращают. Определяют общий объем фракций, в которых нет ароматических углеводородов, и рассчитывают объемный выход смеси нафтен и парафинов по формуле

$$P_{н+п} = \frac{V_{н+п}}{V} \cdot 100 \% ,$$

где $P_{н+п}$ - процентное (объемное) содержание нафтенных и парафиновых углеводородов во фракциях;

V - объем (10мл) взятой для хроматографирования бензиновой фракции;

$V_{н+п}$ - общий объем в мл нафтен и парафинов, полученных при хроматографировании.

Анализ смеси углеводородов

методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).

Наибольшее применение на практике находит газо-жидкостная хроматография (ГЖХ). Анализ смесей углеводородов методом ГЖХ проводится на

специальных приборах – хроматографах. Рассмотрим общую схему современного хроматографа (рис.2.).

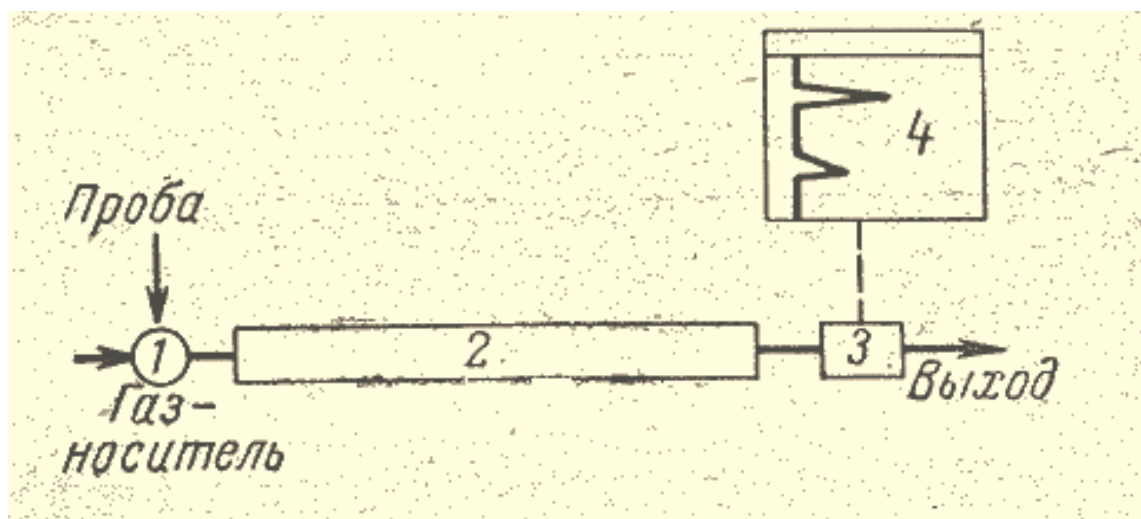


Рис. 2. Схема хроматографа:

- 1- испаритель; 2 - хроматографическая колонка; 3 - детектор;
4- самопишущий потенциометр.

Газ-носитель (азот, гелий или др.) из баллона поступает в прибор. В испаритель 1 в газообразном или жидком состоянии вводится анализируемая смесь. Она подхватывается газом-носителем и поступает в хроматографическую колонку 2, где происходит разделение компонентов смеси в зависимости от их свойств, например, температуры кипения. Разделенные компоненты анализируемой смеси вместе с газом-носителем выходят из колонки и поступают в детектор 3 (неподвижной фазой в колонке, на которой происходит разделение смеси на компоненты, служит нелетучая жидкость, распределенная на поверхности твердого пористого материала в виде жидкой пленки). Детектором называется устройство, с помощью которого в газе-носителе обнаруживаются компоненты разделяемой смеси. Так, в состав детектора типа катарометра входят два канала, внутри которых находятся платиновые проволочки. По одному из каналов (эталонному) течет газ-носитель, а по второму (рабочему) каналу – компоненты разделяемой смеси в потоке газом-носителя. Фиксируемые детектором различия в силе тока, проходящего по обеим проволочкам, возникающие вследствие различий в теплопроводности газов, регистрируются самопишущим потенциометром 4. На диаграммной

бумаге потенциометра вычерчивается кривая, состоящая из чередующихся пиков. Эта кривая называется хроматограммой. Общий вид хроматограммы представлен на рис.3. Для поддержания заданной постоянной температуры во время проведения анализа колонка, испаритель и детектор помещаются в термостат.

С помощью ГЖХ можно проводить качественный и количественный анализ углеводородных смесей. Качественный анализ проводят, определяя время удерживания компонента. Время удерживания – это время τ , прошедшее с момента ввода смеси в хроматограф до появления максимума пика данного компонента. Время удерживания, определяемое в одинаковых условиях хроматографирования, является постоянной величиной для каждого компонента. Измеряется оно в минутах, либо, иногда, в мм диаграммной ленты.

Количественный анализ основан на том, что процентное массовое содержание компонента в смеси пропорционально площади пика и равно отношению площади его пика к сумме площадей пиков всех компонентов, умноженному на 100. Для нахождения площади пика S его высота h умножается на ширину a , измеренную на середине высоты (рис.3), и на специальный поправочный коэффициент k , зависящий от природы компонента:

$$S=h \cdot a \cdot k,$$

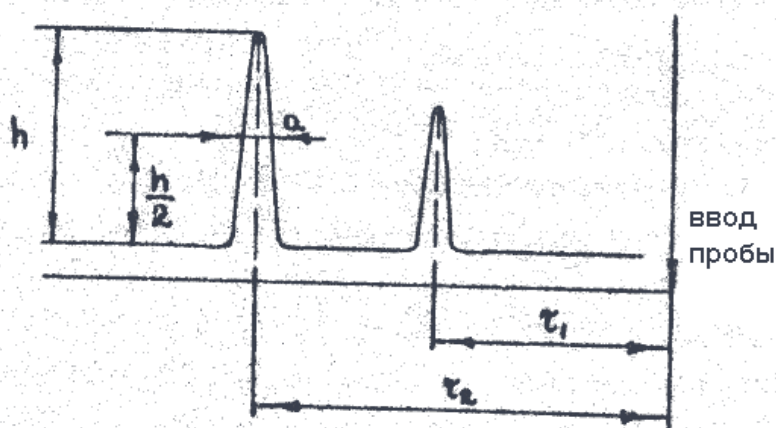


Рис. 3. Основные характеристики хроматограммы анализируемой бинарной смеси.

В данной лабораторной работе проводятся анализы двух бинарных смесей: пентана и гексана, толуола и гексана - углеводородов, входящих в бензиновую фракцию.

Так как температура кипения пентана (36°C) ниже температуры кипения гексана (69°C), то время удерживания пентана τ_1 меньше времени удерживания гексана τ_2 . В работе ставится задача определения τ_1 и τ_2 и процентного содержания в смеси пентана и гексана. При расчете площадей пиков пентана и гексана по формуле (1) коэффициент к условно примем равным единице:

$$\%C_5 = \frac{S_n}{S_n + S_G} \cdot 100\%,$$

$$\%C_6 = \frac{S_G}{S_n + S_G} \cdot 100\%,$$

где S_G – площадь пика гексана;

S_n – площадь пика пентана.

Аналогично проводится анализ смеси гептана и толуола (при этом используется другая, полярная неподвижная фаза для разделения углеводородов).

Условия хроматографирования смеси пентана и гептана:

Хроматограф – Хром-5.

Колонка – набивная, длина 1,2 м, диаметр 3 мм.

Носитель – Apieson L (15%) на хроматоне NAW,

Газ-носитель – гелий, Детектор - катарометр,

Скорость газа-носителя – 40 мл/мин.

Температура испарителя – 75°C ,

Температура детектора – 50°C .

Условия хроматографирования смеси толуола и гептана:

Хроматограф – Хром-5.

Колонка – набивная, длина 1,2 м, диаметр 3 мм.

Носитель – карбовакс (15%) на хроматоне NAW,

Газ-носитель – гелий, Детектор-катарометр,

Скорость газа-носителя – 20 мл/мин,

Температура испарителя – 150°C ,

Температура детектора – 100°C .

Контрольные вопросы.

1. Что такое хроматография?
2. Перечислите виды хроматографии.
3. В чем состоит суть жидкостно-адсорбционной хроматографии?
4. Какие два типа растворителей применяют при адсорбционном разделении?
5. Каким образом осуществляют контроль за ходом хроматографического разделения бензиновой фракции на нафтено-парафиновую и ароматическую части?
6. По какой формуле рассчитывают объемное содержание смеси нафтен и парафинов в бензиновой фракции?
7. Нарисуйте принципиальную схему газового хроматографа.
8. Каким образом по хроматограмме проводят качественный анализ углеводородных смесей? Что такое «время удерживания»?
9. Каким образом по хроматограмме проводят количественный анализ углеводородных смесей?
10. Какие виды колонок и детекторов используются в газовых хроматографах?

Тема: Неуглеводородные соединения нефти

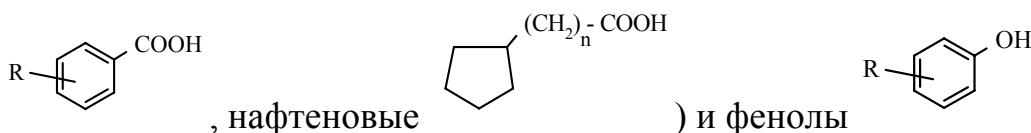
Лабораторная работа № 4

Изучение физико-химических свойств фенолов и нефтяных кислот.

Введение.

Нефть состоит в основном из углеводородов, однако в небольших количествах в ней содержатся также их гетероатомные производные – кислород, серо- и азотсодержащие соединения.

Содержание кислорода в нефтях невелико (0,1-2 %). В нефтях обнаружены нефтяные кислоты (алифатические R-COOH, ароматические



Значительное количество кислорода содержится в смолистых веществах.

Из-за жестких условий залегания в нефтях практически отсутствуют такие химически активные кислородсодержащие соединения, как спирты и альдегиды. Кетоны и эфиры (сложные и простые) встречаются в нефтях в очень малых (следовых) количествах.

Целью данной лабораторной работы является ознакомление с физическими и химическими свойствами основных кислородсодержащих компонентов нефтей – фенолов и карбоновых кислот.

Порядок выполнения работы.

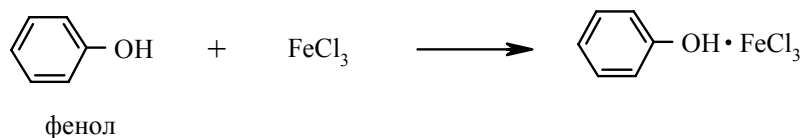
Опыт 1. Растворимость фенола в воде.

В пробирку помещают шпателем ~1г фенола и добавляют ~ 3÷4 мл воды. Отмечают, что фенол плохо растворяется даже при встряхивании.

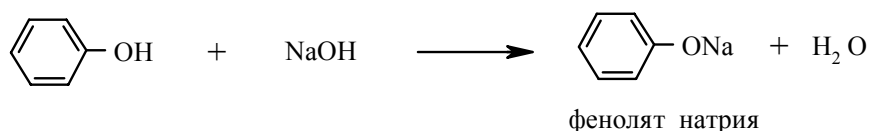
Разливают суспензию в три пробирки. Одну из пробирок нагревают и отмечают полное растворение фенола.

Опыт 2. Цветная реакция на фенол.

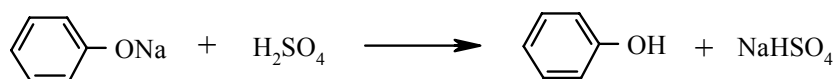
После остывания первой пробирки в нее добавляют 1 каплю раствора хлорного железа. Наблюдают появление фиолетового окрашивания, вызванного образованием комплексного соединения.

**Опыт 3.** Получение фенолята натрия.

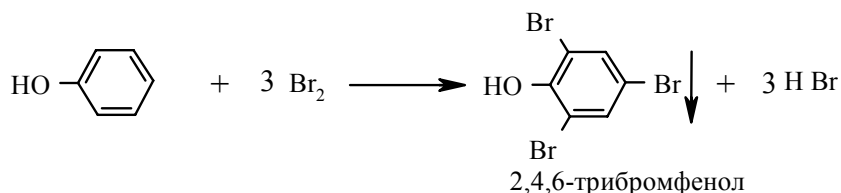
К суспензии фенола, содержащейся во второй пробирке, прибавляют раствор гидроксида натрия. Образуется прозрачный раствор вследствие получения водо-растворимого фенолята натрия.



К полученному прозрачному раствору добавляют по каплям разбавленный раствор серной кислоты – появляется эмульсия из-за выделения исходного фенола.

**Опыт 4.** Получение трибромфенола.

В третью пробирку с водной эмульсией фенола добавляют по каплям при постоянном перемешивании бромную воду. Желтый раствор быстро обесцвечивается, при этом образуется хлопьевидный осадок 2,4,6-трибромфенола.

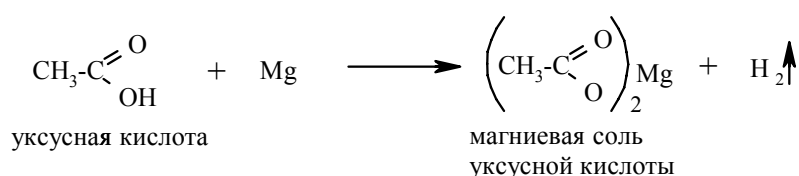
**Опыт 5.** Растворимость в воде различных кислот.

В три пробирки помещают небольшое количество уксусной (CH_3COOH), бензойной ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) и смесь нафтеновых кислот. В каждую

пробирку добавляют по 1÷2 мл воды. Наблюдают быстрое растворение уксусной кислоты. Бензойная и нафтеновые кислоты при комнатной температуре растворяются плохо. При нагревании эти кислоты растворяются, а при охлаждении вновь образуются их водные эмульсии.

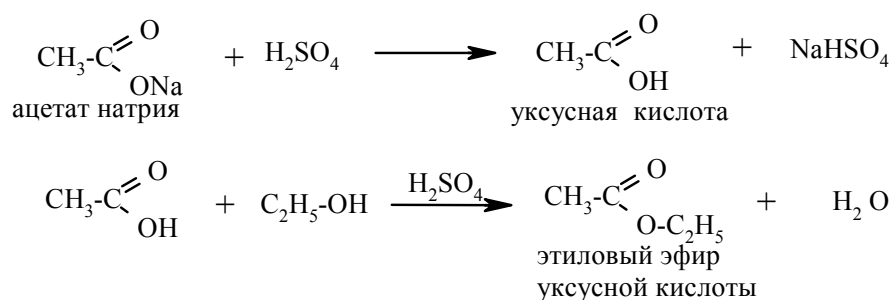
Опыт 6. Взаимодействие уксусной кислоты с магнием.

В пробирку наливают 2-3мл уксусной кислоты и помещают туда же немного металлического магния. Наблюдают выделение пузырьков водорода.



Опыт 7. Получение уксусно-этилового эфира.

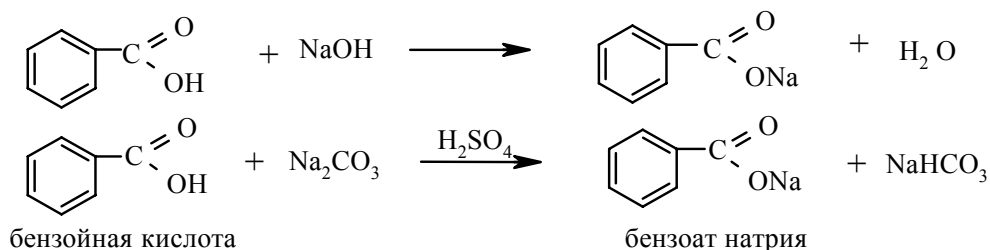
В сухую пробирку помещают небольшое количество ацетата натрия и несколько капель этилового спирта. Добавляют 2-3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают пробирку, постоянно встряхивая, на водяной бане 6-10 минут так, чтобы жидкость в пробирке при этом не кипела. Затем пробирку охлаждают и доливают в нее ~5 мл насыщенного раствора поваренной соли NaCl. Наблюдают образование двух слоев: верхнего - полученного сложного эфира и нижнего – водного раствора исходных реагентов. Отмечают специфический приятный запах уксусно-этилового эфира.



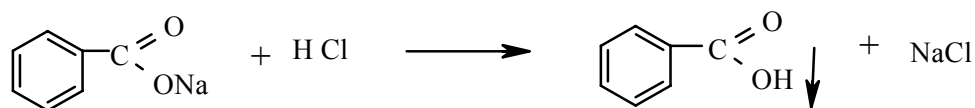
Опыт 8. Взаимодействие кислот со щелочами и содой.

а) Содержимое пробирки с водной суспензией бензойной кислоты из опыта 5 разливают на две части. К первой части добавляют раствор едкого натрия, ко второй – щепотку соды и встряхивают обе пробирки. Наблюдают

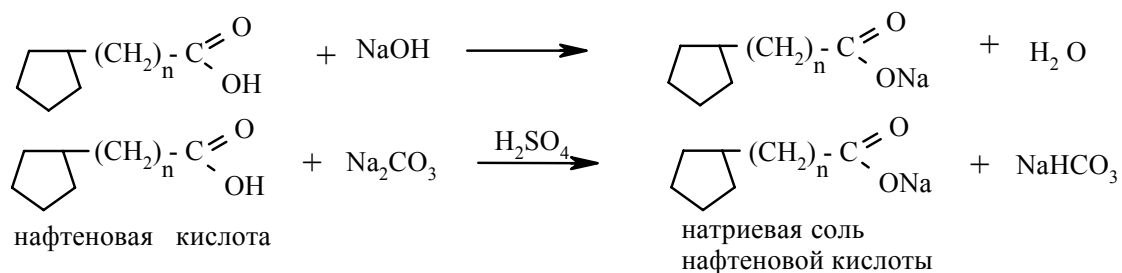
растворение бензойной кислоты в обеих пробирках из-за образования бензоата натрия.



К полученным прозрачным растворам натриевых солей бензойной кислоты добавляют по несколько капель раствора соляной кислоты. Наблюдают вновь образование хлопьев бензойной кислоты.



б) Содержимое пробирки с водной эмульсией нафтеновых кислот из опыта 5 также разливают на две части, к одной из них приливают раствор щелочи, к другой добавляют – щепотку соды. Встряхивают обе пробирки и также наблюдают образование прозрачных растворов вследствие получения водорастворимых солей.



Содержимое пробирок с щелочным раствором нафтеновых кислот взбалтывают и наблюдают образование пены. Это свидетельствует о том, что соли нафтеновых кислот обладают поверхностно - активными свойствами. Они используются в промышленности под названием мылонафт.

Опыт 9. Определение кислотного числа нефтепродукта.

Количественное определение нафтеновых кислот в нефтяных фракциях осуществляется методом кислотных чисел.

Кислотным числом называется количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации 1г вещества. Кислотное число определяется титрованием навески нефтепродукта методом объемно-метрического титрования в присутствии индикатора – фенолфталеина.

Небольшую коническую колбу взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Добавляют в неё 2-3 капли нефтепродукта (0,03-0,05г) и вновь взвешивают. Рассчитывают m - массу взятого нефтепродукта.

Растворяют навеску в 5 мл спиртобензольной смеси. Затем титруют 0,1 N раствором КОН в присутствии фенолфталеина (1-2 капли) до слабо-розового окрашивания.

Кислотное число рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{5,6 \cdot A \cdot k}{m}$$

где K – кислотное число, мг КОН/1г вещества,

m – навеска нефтепродукта в г,

A – количество миллилитров 0,1N раствора КОН,

k – поправочный коэффициент к титру раствора (принимается равным 1).

5,6 – количество миллиграммов КОН в 1 мл 0,1N раствора КОН.

Контрольные вопросы

1. В одну пробирку поместим раствор фенола, в другую – масляную (бутановую) кислоту. Как определить, в какой пробирке находится фенол, а в какой кислота?
2. Что такое “сложные эфиры”? Приведите схему реакций уксусной кислоты с этиловым спиртом (кат. – H_2SO_4 конц.).
3. Может ли быть получен с участием фенола (как одного из компонентов) сложный эфир? Если да, приведите пример реакции.
4. Что такое «кислотное число»? На какой реакции основано его определение? Приведите схему реакции.
5. Как меняется окраска раствора в присутствии фенолфталеина в зависимости от pH среды?

**Тема: Физико-химические свойства
нефтяных дисперсных систем.**

Лабораторная работа № 5.

Деэмульсация водонефтяных эмульсий.

Введение.

Одним из этапов промышленной подготовки сырых нефтей является их деэмульсация, которая производится путем отстоя в присутствии деэмульгаторов. Деэмульгаторы широко применяют как в процессах подготовки нефтей на промыслах, так и при глубоком обессоливании на блоках ЭЛОУ НПЗ. Деэмульгаторы - это специальный класс химических реагентов для разрушения водонефтяных эмульсий. Деэмульгаторы представляют собой, как правило, композиционные составы, включающие растворитель и активную основу. Основа, в свою очередь, состоит из поверхностно-активных веществ (ПАВ) различных химических структур и модификаций, часто с привлечением добавок: полифункциональных соединений со свойствами смачивателей, диспергаторов, коагулянтов, флокулянтов. В настоящее время существует большая потребность в высокоэффективных отечественных деэмульгаторах, так как возрастает доля «проблемных» водонефтяных эмульсий.

Проблема разрушения устойчивых водонефтяных эмульсий стоит особенно остро при освоении месторождений природных битумов, тяжелых высоковязких и высокосернистых нефтей с повышенным содержанием механических примесей. Для подготовки к переработке такого сырья также необходимы высокоэффективные деэмульгаторы.

Порядок выполнения работы.

Непосредственно перед занятием готовится модельная водонефтяная эмульсия (в/м) путем перемешивания в миксере 70 % легкой нефти типа Усинской и 30 % деминерализованной воды (в количестве не менее 500 мл)

и раствор промышленного деэмульгатора *Нефтенол Д* в водно-спиртовом растворе с концентрацией 10 ppm.

В каждую из градуированных пронумерованных отстойников № 1-5 (желательно с коническим дном) помещают по 100 мл приготовленной эмульсии. В пробирки № 2-5 по рекомендации преподавателя вводят дозированные количества раствора деэмульгатора; пробирка № 1 без деэмульгатора является контрольной. После введения деэмульгатора отстойники с эмульсиями перемешивают на аппарате для встряхивания проб в течение 15 минут (или вручную 200 качаний). Затем отстойники помещают в термостат при температуре 50 °С.

Через 30 минут (и через час) определяют количество выделившейся воды внизу пробирок в мл и рассчитывают показатель эффективности деэмульгатора K_D как отношение выделившейся воды к общему содержанию воды в нефти в %. Полученные данные заносят в табл.2.

Таблица 2

Исходные данные для оценки эффективности деэмульгатора при температуре 60°С

N Пробирки	Концентрация Деэмульгатора (ppm)	Количество выделившейся воды (в мл) через		Эффективность Деэмульгатора K_D , %
		30 минут	60 минут	
1	0			
2...5				

Затем строят зависимость показателя эффективности деэмульгатора K_D от концентрации деэмульгатора и определяют его оптимальное количество, соответствующее максимальному отделению воды из эмульсии.

Контрольные вопросы:

1. Какого типа эмульсии образуются в нефтехнологических процессах?
2. Поясните механизм действия деэмульгаторов.
3. Поясните механизм старения нефтяных эмульсий.
4. Как оценить эффективность действия деэмульгаторов при деэмульсации сырых нефтей ?
5. Какие вещества называют поверхностно-активными?
6. Какие типы ПАВ вы знаете?
7. Какие вещества входят в состав промышленных деэмульгаторов ?

Лабораторная работа № 6.

Определение устойчивости асфальтеносодержащих дисперсных систем.

Введение

Различают агрегативную и седиментационную (кинетическую) устойчивость.

Агрегативная устойчивость – способность системы к сохранению дисперсности и индивидуальности, то есть обособленности, частиц дисперсной фазы. Когда система теряет агрегативную устойчивость (то есть происходит коагуляция или флокуляция частиц дисперсной фазы), система расслаивается.

Потеря агрегативной устойчивости ведет к кинетической (седиментационной) неустойчивости системы. Происходит расслоение, разрушение системы в результате выделения коагулятов, представляющих собой в зависимости от плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды осадки или всплывающие образования. Таким образом, кинетическая устойчивость отражает способность системы сохранять в течение определенного времени одинаковое в каждой точке распределение частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Одним из нежелательных процессов при разработке нефтяных месторождений является деасфальтизация нефтей в пласте, которая может приводить к закупорке пор и уменьшению проницаемости нефтяного пласта. Кинетическая неустойчивость нефтяных систем может затруднять их транспортировку, хранение и применение.

Критерием кинетической устойчивости асфальтеносодержащей дисперсной системы, является фактор устойчивости. (F_y), представляющий собой отношение концентраций дисперсной фазы, которое устанавливается за фиксированное время в двух слоях, расположенных на определенном расстоянии друг от друга в направлении сил осаждения. Чаще всего для нефтяных остатков определение концентрации дисперсной фазы проводят по со-

держанию асфальтенов в верхнем и нижнем слоях раствора исследуемого нефтепродукта.

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

Концентрация асфальтенов в слоях может определяться фотоколориметрическим способом путем построения калибровочного графика в координатах: оптическая плотность – концентрация асфальтенов в толуольном растворе для каждого исследуемого нефтепродукта.

Порядок выполнения работы.

Проводят не менее трех параллельных опытов.

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

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

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

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

После окончания центрифугирования из пробирок, в которых находятся параллельные образцы, при помощи варипипетки отбирают слои следующим образом. Верхние слои центрифугата (1 мл) переносят в пустые пробирки с пометкой «в» соответственно, средние слои отбирают до нижней отметки и отбрасывают. Нижние слои с осадком (1 мл) переносят в пробирки с отметкой «н». В пробирки с верхним и нижним слоями центрифугата добавляют по 5 мл толуола.

Далее проводят определение оптической плотности приготовленного раствора на фотоэлектрическом колориметре КФК-2. Кюветы (рабочая длина 5 мм, объем 2,3 мл) с помощью варипипетки заполняют приготовленным раствором и растворителем до метки на боковой стенке кювет, закрывают их крышками и устанавливают в кюветодержатель. Рабочие поверхности должны перед каждым измерением тщательно промываться спиртоэфирной смесью. При установке кювет в кюветодержатель нельзя пальцами рук касаться рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете). Кюветодержатель устанавливают в кюветное отделение на столик так, чтобы две маленькие пружины находились с передней стороны. Проводят измерение оптической плотности растворов со светофильтром, соответствующим $\lambda=540$ нм.

Фактор устойчивости рассчитывают по формуле:

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

D_1 – оптическая плотность верхнего слоя,

D_2 - оптическая плотность нижнего слоя.

Обработка результатов измерений

Указать концентрацию приготовленного раствора и условия центрифугирования. Результаты не менее трех параллельных измерений в верхнем и нижнем слоях центрифугата занести в табл.3.

Для расчета погрешности эксперимента воспользуйтесь приложением 1.

Таблица 3

№	$D_{1В}$	$D_{2Н}$	$\Phi_y = D_1/D_2 \cdot 100\%$	$\bar{\Phi}$	$\Delta\Phi_i$	$\Delta\Phi_i^2$	$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Phi_i - \bar{\Phi})^2}{n(n-1)}}$	$t\sigma_x$	$\Phi = \bar{\Phi} \pm t\sigma_x$
1									
2									
3									
4									

Контрольные вопросы:

1. Что такое агрегативная и кинетическая устойчивость?
2. В чем различие истинной и кажущейся устойчивости НДС?
3. Для каких нефтепродуктов возможно определение истинной устойчивости?
4. Каким образом можно регулировать кинетическую устойчивость НДС ?
5. Какое практическое значение имеет фактор устойчивости для НДС?

Приложение.

Методика вычисления погрешности

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta X = t(\alpha, n) \cdot \sigma_x,$$

где $t(\alpha, n)$ – коэффициент Стьюдента, зависящий от надежности α и числа измерений n , а σ_x – средняя квадратичная погрешность результата серии n измерений, называемая также погрешностью среднего арифметического и определяемая по выражению

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

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

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

называется абсолютными погрешностями отдельных измерений.

Коэффициент Стьюдента определяется по специальным таблицам при заданной надежности (доверительной вероятности) и известном числе измерений. В табл.4 Приведены коэффициенты t при некоторых значениях n и α . При всех измерениях в лабораторном практикуме рекомендуется задавать надежность $\alpha=0,95$ (95%).

Таблица 4.

Коэффициенты Стьюдента t при различном числе измерений n
в различной надежности α .

n/α	0,90	0,95	0,99	0,999
2	6,3	12,7	63,7	636,6
3	2,9	4,3	9,9	31,6
4	2,4	3,2	5,8	12,9
5	2,1	2,8	4,6	8,6
6	2,0	2,6	4,0	6,9
7	1,9	2,4	3,7	6,0

1. Найти среднее арифметическое из полученных значений измеряемой величины:

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

где n – число измерений.

2. Вычислить абсолютные погрешности отдельных измерений:

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

3. Вычислить квадраты абсолютных погрешностей:

$$|\Delta X_i|^2 = |X_i - \bar{X}|^2.$$

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

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

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

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

7. Вычислить полуширину доверительного интервала для случайных погрешностей:

$$X_{\text{случ}} = t \cdot \sigma_x^-.$$

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

$$\Delta X_{\text{случ}} + \Delta = t \cdot \sigma_x^- + \Delta, \text{ где}$$

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

9. Результаты измерений записать в виде

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