

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
КАЗАНСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И НЕФТЕГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**А.В. БОЛОТОВ, К.М. ВАЛИУЛЛИНА, М.А. ВАРФОЛОМЕЕВ**

**Определение молекулярной массы нефти  
криоскопией в бензоле**

**Учебно-методическое пособие**

**КАЗАНЬ**

**2024**

**Рецензенты:**

старший эксперт ООО «НОВАТЭК НТЦ» **Ю.А. Филиппова**  
доцент кафедры физической химии химического института им. А.М. Бутлерова  
**КФУ Р.Р. Заиров**

**Болотов А.В.**

**Определения молекулярной массы нефти криоскопией в бензоле:**  
учебно-методическое пособие / А.В. Болотов, К.М. Валиуллина, М.А.  
Варфоломеев – Казань: Издательство Казанского университета, 2024. – 33  
с.

Настоящее учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой практических занятий курса «Физическая химия углеводородов» для студентов-магистрантов очной формы обучения направления 21.04.01 Нефтегазовое дело.

Важной составляющей обучения является получение навыка определения молекулярной массы веществ методом криоскопии, основанном на измерении депрессии температуры растворителя и исследуемого вещества с последующим расчетом молекулярной массы пробы. Метод реализован на установке *КРИОН-1*.

В учебно-методическом пособии дана методология проведения анализа с обработкой результатов.

Данное пособие необходимо магистрантам при написании выпускных, научно-квалификационных и научно-исследовательских работ.

Рассматриваемые компетенции в ходе работы:

- Способен осуществлять поиск, критический анализ и синтез информации, применять системный подход для решения поставленных задач.
- Способен решать производственные и/или исследовательские задачи, на основе фундаментальных знаний в нефтегазовой области.
- Способен находить и перерабатывать информацию, требуемую для принятия решений в научных исследованиях и в практической технической деятельности.

© Болотов А.В., Валиуллина К.М., Варфоломеев М.А.

© Издательство Казанского университета, 2024

## Оглавление

Оглавление .....	3
Термины и определения* .....	5
Аббревиатуры .....	7
Условные обозначения .....	8
Введение .....	9
1. Метод.....	10
2. Основное средство измерения – установка КРИОН-1.....	10
3. Вспомогательные устройства .....	13
4. Материалы .....	13
5. Реактивы .....	13
6. Подготовка к проведению измерений .....	14
6.1. Подготовка установки .....	14
6.2. Приготовление проб и растворов.....	15
6.2.1. Реестр необходимых проб и растворов .....	15
6.2.2. Порядок приготовления растворов.....	15
6.3. Проверка установки.....	17
6.3.1. Измерение температуры кристаллизации бензола .....	17
6.3.2. Измерение температуры кристаллизации раствора тетрадекана в бензоле.....	18
6.3.3. Определение молекулярной массы тетрадекана.....	19
7. Проведение измерений.....	21
7.1. Проверка диапазона измерения.....	21
7.1.1. Приготовление пробного раствора нефти .....	21
7.1.2. Измерение депрессии температуры пробного раствора нефти .....	21
7.1.3. Проверка соответствия диапазону.....	22
7.1.4. Корректировка доли нефти в растворе.....	22
7.2. Определение ММ растворов нефти в бензоле.....	22
7.2.1. Приготовление растворов нефти .....	22
7.2.2. Измерение депрессии температуры для растворов нефти .....	23
7.3. Оценка результатов .....	25
8. Практическая часть.....	26

8.1.	Расчет содержания компонентов и фракций .....	26
8.1.1.	Рассчитать средневесовую молекулярную массу по формуле (6): ...	26
8.1.2.	Рассчитать полидисперсность нефти по формуле (7): .....	26
8.1.3.	Рассчитать стандартное отклонение молекулярной массы по формуле (8): .....	26
8.2.	Расчет содержания компонентов в смеси алканов.....	27
8.3.	Расчет молярной массы нефти .....	29
8.3.1.	Расчет мольного содержания компонентов и фракций .....	29
8.3.2.	Среднее арифметическое взвешенное.....	29
8.3.3.	Среднее гармоническое взвешенное .....	29
	Контрольные вопросы.....	32
	Список используемых источников .....	33

## **Термины и определения\***

**Криоскопия** – анализ, основанный на измерении понижения температуры кристаллизации раствора;

**Молярная масса** – характеристика вещества, отношение массы вещества к его количеству, выраженная в г/моль. Численно равна массе одного моля вещества, то есть массе вещества, содержащего число частиц, равное числу Авогадро. Молярные массы сложных молекул можно определить, суммируя молярные массы входящих в них элементов;

**Молекулярная масса** – (устаревшее название — молекулярный вес) — масса молекулы. Различают абсолютную молекулярную массу, обычно выражается в атомных единицах массы (а.е.м.) и относительную молекулярную массу — безразмерную величину, равную отношению массы молекулы к  $1/12$  массы атома углерода  $^{12}\text{C}$ . Относительные молекулярные массы сложных молекул можно определить, просто складывая относительные атомные массы входящих в них элементов;

**Молекулярная масса нефти** – физико-химическая характеристика нефти, представляющая собой среднее значение массы молекул смеси углеводородов нефти;

**Депрессия температуры ( $\Delta T$ )** – разница температур кристаллизации чистого растворителя и раствора пробы нефти в растворителе;

**Псевдокомпонента (фракция)** – группа компонентов, объединенных по принципу близости общих физико-химических свойств (молекулярная масса, плотность, критические параметры и др). Например, фракции по температуре кипения. При этом каждое из свойств фракции может быть определено как среднее (или средневзвешенное) значение свойства компонентов, объединенных во фракцию. Группировка применяется для упрощения расчета свойств смеси за счет уменьшения количества компонентов. Количество фракций в составе смеси (ширина фракции) могут быть различны и выбираться под задачу;

**Тяжелый остаток дистилляции** – последняя широкая фракция нефти, которая остается после дистилляции нефти до заданной температуры кипения и выделения из нефти более легких фракций (фракций с более низкими температурами кипения относительно заданной). Остаток может быть физически извлечен из куба установки дистилляции и исследован с определением плотности, молекулярной массы и других свойств.

**Остаток  $C_{n+}$**  – параметр формируется в рамках хроматографического метода определения состава нефти – имитированная дистилляция. Тяжелые компоненты остатка  $C_{n+}$  могут не в полной мере регистрироваться на хроматограмме пробы нефти, поэтому их площадь принято не размечать на узкие фракции или не выделять совсем, а определять их общее содержание методом внутреннего стандарта.

## **Аббревиатуры**

ГОСТ – государственный стандарт;

ОСТ – отраслевой стандарт;

ТУ – технические условия

КФС – компонентно-фракционный состав

ММ – молярная масса

### Условные обозначения

$x_i$  – мольная доля  $i$ -ой компоненты, д.ед;

$M_i$  – молярная масса  $i$ -ой компоненты нефти, г/моль;

$x_{C_{n+}}$  – мольная доля тяжелого остатка, %;

$G_T$  – масса тетрадекана, г;

$\Delta T$  – депрессия температуры кристаллизации, °С;

$G_B$  – масса бензола, г;

$G_1^*$  – скорректированная масса нефти, г;

$G_I$  – изначальная масса нефти, г;

$\bar{X}$  – среднее арифметическое значение двух результатов молекулярной массы;

$r$  – относительный предел повторяемости;

$M_w$  – средневесовая молекулярная масса;

$PDI$  – полидисперсность;

$\delta$  – стандартное отклонение;

$n$  – количество замеров молекулярной массы;

$M_n$  – значение молекулярной массы при  $n$ -ом замере.

## Введение

Молекулярная масса является одним из важных параметров физико-химического анализа сепарированной нефти [1] и используется при создании флюидальных моделей пластовой нефти, характеризации набора свойств псевдокомпонент (фракций), необходимых при проектировании разработки и эксплуатации месторождений нефти и газа на основе моделирования фазового поведения многокомпонентных систем.

Компонентно-фракционный состав (КФС) нефти определяется в лаборатории методом газовой хроматографии [2]. КФС представляет собой совокупность индивидуальных компонентов  $C_1-C_5$ , псевдокомпонент (фракций)  $C_6-C_{35}$  и остатка  $C_{36+}$ . Содержание компонентов и фракций в нефти, определенное методом газовой хроматографии и представленное в массовых долях, пересчитывается в мольные доли с использованием молекулярной массы каждого компонента и фракции смеси. Сумма массовых или мольных долей как правило нормируется на 1 или 100%.

Объектом для определения молекулярной массы является как сама нефть, так и ее узкие фракции, выделенные при дистилляции нефти.

## 1. Метод

Криоскопический метод определения молекулярной массы основан на измерении депрессии температуры кристаллизации чистого бензола и раствора нефти в чистом бензоле, приготовленном с определенной концентрацией. Согласно законам Рауля, понижение температуры кристаллизации бесконечно разбавленных растворов не зависит от природы растворённого вещества и прямо пропорционально молярной концентрации раствора. Второй закон Рауля даёт возможность экспериментально определять молекулярные массы соединений, неспособных к диссоциации в данном растворителе.

## 2. Основное средство измерения – установка КРИОН-1.

В данном методическом пособии молекулярную массу нефти в бензоле анализируют на установке криоскопического определения молекулярной массы КРИОН-1, позволяющей автоматически измерять температуру кристаллизации образца [3].

Установка является основным средством измерения.

Внешний вид установки – см. [Рис. 1](#).

Дисплей электронного блока – см. [Рис. 2](#).

Требования к показателям точности:

- |  |           |
|--|-----------|
| • Диапазон измерений ММ                                | 100...400 |
| • Относительное значение предела повторяемости $r$ , % | 0.001°C   |
| • Показатель точности $\pm\delta$ , % при 0.95         | 9         |

Технические характеристики установки [4]:

- |   |             |
|---|-------------|
| • Диапазон температур кристаллизации растворителя | -15...+15°C |
| • Цена единицы младшего разряда температуры       | 0.001°C     |

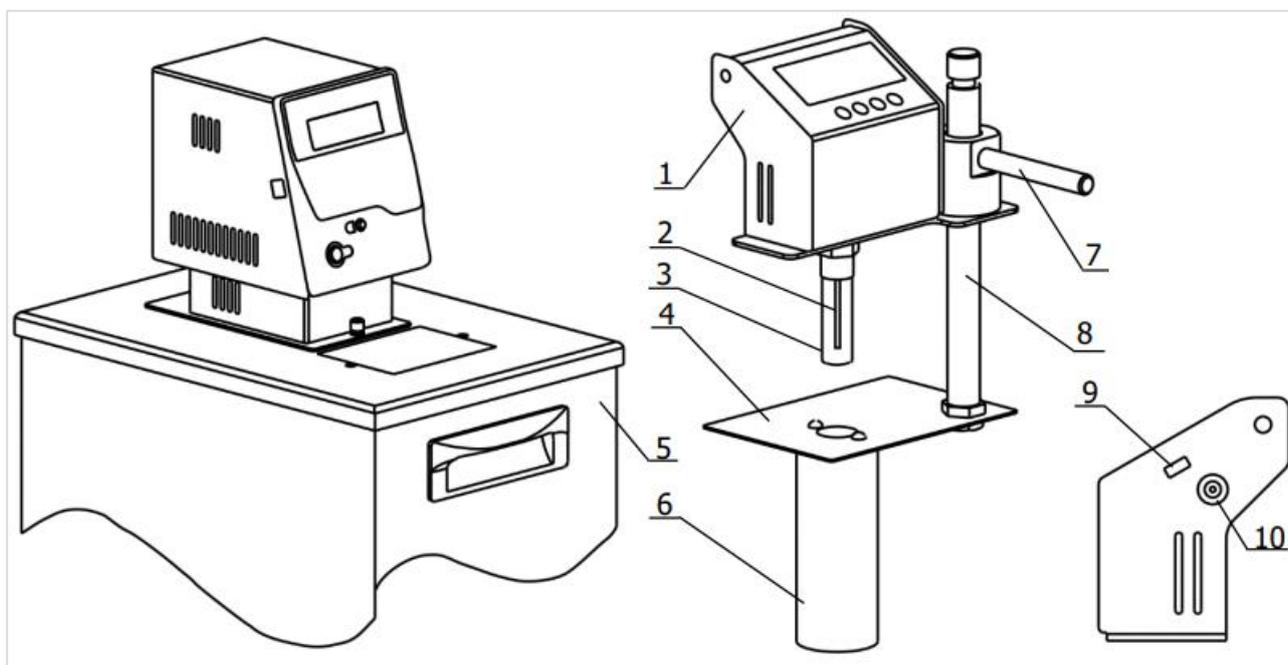


Рис. 1. Внешний вид установки

- |                         |               |                                   |
|-------------------------|---------------|-----------------------------------|
| 1 - электронный блок;   | 5 - криостат; | 8 - штанга;                       |
| 2 - датчик температуры; | 6 - стакан;   | 9 - разъем miniUSB;               |
| 3 - виала;              | 7 - рукоятка; | 10 - разъем питания (12В, 0.25А). |
| 4 - основание;          |               |                                   |

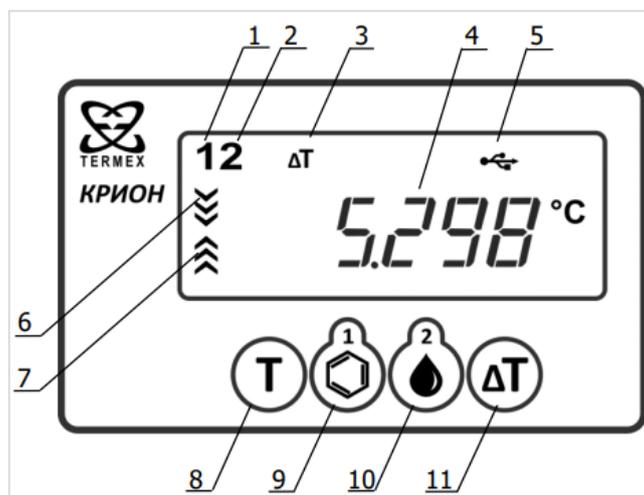


Рис. 2. Дисплей электронного блока

Таблица 1.

## Элементы на дисплее электронного блока (Рис. 2)

Элемент		Назначение
1	(1)	Индикатор работы с растворителем. Мигает, когда идет процесс измерения температуры кристаллизации растворителя. Горит, когда на дисплее отображается измеренная температура кристаллизации растворителя.
2	(2)	Индикатор работы с испытуемым веществом. Мигает, когда идет процесс измерения температуры кристаллизации раствора испытуемого вещества. Горит, когда на дисплее отображается измеренная температура кристаллизации раствора испытуемого вещества.
ΔT	(3)	Индикатор депрессии температуры. Горит, когда на дисплее отображается разность температур кристаллизации растворителя и испытуемого вещества.
	(4)	В этой позиции отображаются численные значения.
	(5)	Индикатор подключения к USB порту компьютера.
	(6)	Индикатор снижения температуры. Мигает во время второго этапа измерения температуры кристаллизации. Погашен в остальное время.
	(7)	Индикатор увеличения температуры. Мигает во время третьего этапа измерения температуры кристаллизации. Погашен в остальное время.
	(8)	Кнопка, при нажатии на которую, на дисплее отображается значение текущей температуры.
	(9)	Кнопка, при коротком нажатии на которую, на дисплее отображается измеренное значение температуры кристаллизации растворителя (если измерение еще не проводилось или было досрочно остановлено, то на дисплее отображаются прочерки). При этом горит индикатор (1). При длительном нажатии на кнопку включается процесс измерения температуры кристаллизации растворителя. Индикатор (1) мигает. Повторное нажатие на кнопку останавливает процесс измерения.
	(10)	Кнопка, при коротком нажатии на которую, на дисплее отображается измеренное значение температура кристаллизации раствора испытуемого вещества (если измерение еще не проводилось или было досрочно остановлено, то на дисплее отображаются прочерки). При этом горит индикатор (2). При длительном нажатии на кнопку включается процесс измерения температуры кристаллизации раствора испытуемого вещества. Индикатор (2) мигает. Повторное нажатие на кнопку останавливает процесс измерения.
	(11)	Кнопка, при нажатии на которую, на дисплее отображается значение депрессии температуры. При этом горит индикатор (3).
		Одновременное нажатие кнопок в течение 5 секунд принудительно включает/выключает перемешивание. Это используется для более качественной промывки датчика температуры в растворителе.
		При одновременном нажатии кнопок на дисплее отображается значение температуры переохлаждения. Для его уменьшения/увеличения нажать соответственно кнопку (9)/(10). Для сохранения нового значения, нажать кнопку (11). На дисплее отобразится текущая температура.

### 3. Вспомогательные устройства

- Низкотемпературный жидкостный термостат для поддержания температуры испытаний;
- Весы лабораторные (по ГОСТ Р 53228) I класса точности.  
максимальная нагрузка – 210 г,  
минимальная нагрузка – 0,01 г,  
дискретность отсчета  $d = 0,1$  мг,  
диапазон тарирования  $e = 1$  мг

### 4. Материалы

- бумага фильтровальная по ГОСТ 12026;
- пипетки стеклянные вместимостью (1,0; 5,0; 25,0) см<sup>3</sup> или аналогичные дозирующие устройства по ГОСТ 29227 или ГОСТ 29228;
- виалы 20 см<sup>3</sup> – 2 штуки
- виалы 15 см<sup>3</sup> – 4 штуки
- виалы 5 см<sup>3</sup> – 4 штуки
- шприц 20 см<sup>3</sup> для бензола
- шприц 5 см<sup>3</sup> для тетрадекана
- шприц 5 см<sup>3</sup> для раствора тетрадекана в бензоле

### 5. Реактивы

- бензол химически чистый по ГОСТ 5955;
- тетрадекан по ТУ 6-09-4466-77;
- толуол по ГОСТ 5789;
- проба нефти

## **6. Подготовка к проведению измерений**

### **6.1. Подготовка установки**

Включить криостат и установить значение температуры  $0,0^{\circ}\text{C}$ .

На электронном блоке установки установить значение температуры переохлаждения  $3,0^{\circ}\text{C}$ .

Для того, чтобы узнать текущую температуру переохлаждения, необходимо, удерживая кнопку (8), нажать кнопку (9) [\(Рис. 2\)](#). На дисплее будет отображено текущее значение температуры переохлаждения с префиксом «С» («С 3,0»).

С помощью кнопок (9) и (10) можно изменить значение температуры переохлаждения. Для сохранения значения, нажать кнопку (11) [\(Рис. 2\)](#).

Далее необходимо убедиться, что электронный блок установки выполняет операцию определения заданной температуры переохлаждения, дождаться выхода на рабочий режим.

## 6.2. Приготовление проб и растворов

### 6.2.1. Реестр необходимых проб и растворов

Таблица 2.

Реестр необходимых растворов и проб для поверки

№ пробы	Емкость виалы, см <sup>3</sup>	Объем пробы, см <sup>3</sup>	Состав	Назначение
20-1	20	13,3	тетрадекан + бензол	Приготовление раствора для поверки установки
20-2	20	13,3		
5-1	5	4		бензол
5-2	5	4		
5-3	5	4	Измерение t кристаллизации бензола	
5-4	5	4		

### 6.2.2. Порядок приготовления растворов

В две чистые виалы 5 см<sup>3</sup> шприцем для бензола ввести по 4 см<sup>3</sup> бензола, плотно закрыть. Пробы 5-3 и 5-4 готовы. Подписать виалы с пробами.

Для проведения поверки готовят два одинаковых раствора тетрадекана в бензоле: пробы 20-1 и 20-2.

Бензол, используемый для приготовления растворов и в качестве растворителя, должен быть отобран из одной емкости.

*\* Бензол обладает высокой летучестью и токсичностью, соответственно во время приготовления растворов и определения температуры кристаллизации все емкости, содержащие бензол, необходимо держать закрытыми, работать под вытяжным шкафом.*

Подписать и взвесить пустые виалы 20 см<sup>3</sup> с крышкой и септой, взвешенные массы записать в [Табл. 3](#) ( $M_{B1}$ ,  $M_{B2}$ ).

Не нарушая герметичности виалы, через септу ввести медицинским шприцем 0,3 см<sup>3</sup> тетрадекана, взвесить, значение внести в [Табл. 3](#).

Аналогичным способом добавить 13 см<sup>3</sup> бензола другим шприцем и снова взвесить, значение внести в [Табл. 3](#).

*Подписать шприцы для дозирования!*

Массы пробы тетрадекана ( $G_{T1}$ ) и бензола ( $G_{B1}$ ) определить по разности до и после внесения их в виалу, рассчитать долю тетрадекана в растворе, занести результаты расчетов в [Табл. 3](#).

Виалы с раствором встряхивают в течение минуты. Пробы 20-1 и 20-2 готовы.

Новым чистым медицинским шприцем отбирают 4 см<sup>3</sup> раствора 20-1 и переводят в чистую виалу 5 см<sup>3</sup>. Виалу плотно закрывают. Проба 5-1 готова. Подписать виалу с пробой.

Новым чистым медицинским шприцем отбирают 4 см<sup>3</sup> раствора 20-1 и переводят в чистую виалу 5 см<sup>3</sup>. Виалу плотно закрывают. Проба 5-2 готова. Подписать виалу с пробой.

*Таблица 3.*

Массы реагентов для растворов

Номер виалы 20 см <sup>3</sup>	Масса виалы			Масса		Доля
	пустая	с тетрадеканом	после добавления бензола	тетрадекана	бензола	тетрадекана в бензоле,
	г	г	г	г	г	% массовый
	$M_B$			$G_T$	$G_B$	
20-1						
20-2						
среднее						
Относительная погрешность приготовления раствора, %						

## 6.3. Поверка установки

### 6.3.1. Измерение температуры кристаллизации бензола

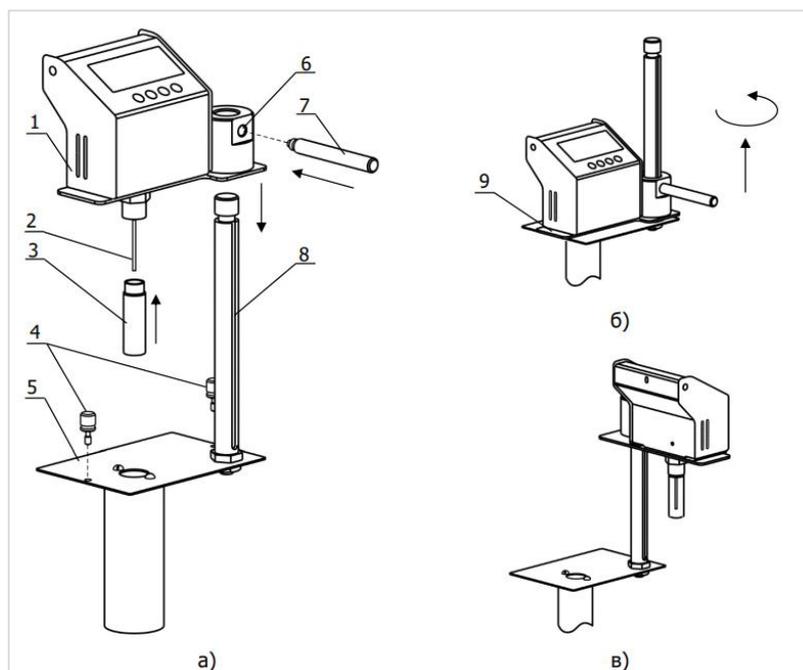


Рис. 3. Подготовка установки к работе

- |                         |                        |               |
|-------------------------|------------------------|---------------|
| 1 - электронный блок;   | 4 - винтовой фиксатор; | 7 - рукоятка; |
| 2 - датчик температуры; | 5 - основание;         | 8 - штанга;   |
| 3 - виала;              | 6 - отверстие;         | 9 - выступ;   |

Снять защитную виалу 3 (Рис. 3) и установить на ее место виалу с бензолом № 5-3.

Выполнить измерение температуры кристаллизации бензола (растворителя):

Опустить электронный блок в нижнее положение, повернув его за рукоятку (7) (Рис. 3 (б)) влево на  $90^\circ$  и опустив вниз до упора. Как только температура образца спадет до  $+20 \pm 1^\circ\text{C}$ , запустить процесс измерения температуры кристаллизации растворителя длинным нажатием (1–3 с) кнопки (9) (Рис. 2). Индикатор (1) начнет мигать, на дисплее отобразится текущая температура растворителя. По достижении температуры переохлаждения включается перемешивание (раздается характерный стук), мигает индикатор (6). По окончании измерения раздается звуковой сигнал, значение температуры кристаллизации растворителя сохранится в памяти установки и отобразится на дисплее. Так же это же значение можно посмотреть, нажав на кнопку (9) (Рис. 2).

Измеренное значение записать в [Табл. 4](#).

Повторить измерения не менее трех раз для проверки сходимости результатов. Вычислить среднее значение, записать в [Табл. 4](#).

Вычислить разброс измеренных значений: разницу максимального и минимального значения, записать в [Табл. 4](#).

**Величина разброса температуры бензола не должна превышать  $0,02^{\circ}\text{C}$ .**

Вычислить относительный разброс измеренных значений: разницу максимального и минимального значения разделить на среднее, умножить на 100, записать в [Табл. 4](#).

Извлечь виалу с бензолом из установки. Для этого перевести электронный блок в верхнее положение, подняв его вверх и повернув рукоятку (7) ([Рис. 3](#)) вправо на  $90^{\circ}$  до фиксации. Дождаться оттаивания виалы. По достижении  $+15^{\circ}\text{C}$  можно снять виалу и осторожно промокнуть фильтровальной бумагой датчик температуры. Установить защитную виалу на датчик температуры.

*Таблица 4.*

Измерение температуры кристаллизации бензола

№ пробы	Проба	Номер замера	t кристаллизации пробы	Среднее значение	Разброс значений	Относительный разброс значений
			$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	%
5-3	бензол	1				
		2				
		3				
		4				
		5				

### **6.3.2. Измерение температуры кристаллизации раствора тетрадекана в бензоле.**

Установить виалу №5-1 с исследуемым раствором.

Провести измерение температуры кристаллизации. По окончании измерения значение температуры кристаллизации отобразится на дисплее и сохранится в памяти установки.

Для отображения депрессии температуры нажать кнопку (11) (Рис. 2) после чего она отобразится на дисплее. Значение депрессии температуры кристаллизации ( $\Delta T_I$ ) записать Табл. 6.

После каждого замера провести промывку датчика, для этого установить виалу с бензолом. Включить перемешивание, для этого одновременно нажать и удерживать (1–3 с) кнопки (8) и (11) (Рис. 2), через 5-10 секунд выключить перемешивание, удерживая кнопки (8) и (11).

Снять виалу с промывочным растворителем, осторожно промокнуть фильтровальной бумагой датчик температуры и дать ему высохнуть.

Температуру кристаллизации раствора тетрадекана в бензоле измерить не менее трех раз для анализа результатов в условиях повторяемости.

Аналогичным образом повторить измерения для пробы №5-2.

По окончании последней промывки установить пустую защитную виалу на датчик температуры.

Таблица 5.

Измерение температуры кристаллизации раствора

№ пробы	Проба	Номер замера	t	Среднее значение	Разброс значений	Разброс значений
			кристаллизации пробы			
			°C	°C	°C	%
5-1	тетрадекан+бензол	1				
		2				
		3				
5-2	тетрадекан+бензол	1				
		2				
		3				
Среднее по двум пробам с тетрадеканом						

### 6.3.3. Определение молекулярной массы тетрадекана.

Рассчитать депрессию температуры кристаллизации для проб 5-1 и 5-3 относительно чистого бензола 5-3. Записать в Табл. 6.

Рассчитать молекулярную массу тетрадекана по формуле (1) для каждой пробы, записать результаты в Табл. 6:

$$M_T = \frac{5,12 \cdot 1000 \cdot G_T}{(\Delta T \cdot G_B)}, \quad (1)$$

где,  $5,12$  – криоскопическая постоянная бензола, °С;  
 $G_T$  – масса тетрадекана, г;  
 $\Delta T$  – депрессия температуры кристаллизации, °С;  
 $G_B$  – масса бензола, г.

Проверить условие повторяемости, разница между значениями для двух проб не должна превышать 6 г/моль.

Рассчитать среднее арифметическое значение молекулярной массы двух результатов  $M_{CP}$  и записать полученное значение в [Табл. 6](#).

Абсолютная погрешность измерения молекулярной массы тетрадекана рассчитывается как разница между средним значением молекулярной массы ( $M_{CP}$ ) и действительным значением молярной массы тетрадекана (198,4 г/моль).

При соблюдении условий проведения измерений, результат считают положительным, если абсолютная погрешность определения молекулярной массы тетрадекана, не превышает 18 г/моль.

Таблица 6.

Расчет ММ тетрадекана

Номер пробы	Масса		Депрессия температуры кристаллизации	Молекулярная масса пробы	Среднее значение молекулярной массы	Разброс результатов измерений	Погрешность измерения	
	пС13	бензола					Абс	Отн
	г	г						
	$G_T$	$G_B$					°С	г/моль
		$\Delta T$	М	$M_{CP}$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	
5-1								
5-2								
Разница								
Критерий оценки качества			$0.3 > \Delta T > 0.8$	<i>разница не более 6</i>			<i>не более 18</i>	<i>не более 9.1</i>

## 7. Проведение измерений

После получения удовлетворительных результатов поверки установки приступить к измерению молекулярной массы нефти в бензоле.

Таблица 7.

Реестр необходимых растворов и проб

№ пробы	Емкость виалы,	Объем пробы,	Состав	Назначение
	см <sup>3</sup>	см <sup>3</sup>		
20-3	20	13,3	нефть + бензол	Приготовление пробного раствора
5-20-3	5	4		Проверка соответствия диапазону
20-4	20			Приготовление раствора, соответствующего диапазону установки
20-5	20			
20-6	20			Измерение ММ нефти
5-20-4	5	4		
5-20-5	5	4		
5-20-6	5	4		

### 7.1. Проверка диапазона измерения

Убедиться, что установка поддерживает заданные температурные режимы.

#### 7.1.1. Приготовление пробного раствора нефти

Приготовить пробу 20-3. Способ приготовления раствора исследуемой нефти в бензоле аналогичен способу приготовления поверочных растворов тетрадекана в бензоле – глава 6.2.2.

Подписать чистую виалу 20 см<sup>3</sup>. Взвесить, занести данные в [Табл. 8](#). Подготовить раствор 20-3, записать массы навесок в [Табл. 8](#).

Отделить порцию 4 см<sup>3</sup> в виалу емкостью 5 см<sup>3</sup>. Проба 5-20-3 готова.

#### 7.1.2. Измерение депрессии температуры пробного раствора нефти

Снять защитную виалу (3) ([Рис. 3](#)) и установить на ее место виалу с приготовленным пробным раствором нефти в бензоле – проба 5-20-3.

Запустить процесс измерения температуры кристаллизации раствора испытуемого вещества. По окончании измерения на дисплее отобразится значение депрессии температуры.

### 7.1.3. Проверка соответствия диапазону

Полученное значение депрессии должно быть в диапазоне 0,3-0,8°C. Если условие выполнено, то проба 20-3 подходит для исследования на установке. Готовят еще две пробы 20-4 и 20-5 с такой же долей нефти в бензоле.

### 7.1.4. Корректировка доли нефти в растворе

Если полученное значение депрессии температуры выходит из заданного диапазоне, т.е. оно меньше 0,3°C или больше 0,8°C, то проба 20-3 не может быть исследована на установке. Доля нефти в пробе должна быть скорректирована. Готовят новый раствор, пропорционально скорректировав навеску пробы так, чтобы значение депрессии температуры приблизилось к значению 0,5°C (согласно заводским настройкам установки), для этого рассчитать массу нефти по формуле (2):

$$G_{1*} = \frac{G_1 \cdot 0.5^\circ\text{C}}{\Delta T} \quad (2)$$

где,  $G_{1*}$  – скорректированная масса нефти, г;

$G_1$  – изначальная масса нефти, г;

$\Delta T$  – депрессия температуры кристаллизации нефти в бензоле при неверно рассчитанной массе нефти, °C.

Для новой пробы с корректировкой доли нефти измеряют депрессию температуры и проверяют соответствие заданному диапазону.

## 7.2. Определение ММ растворов нефти в бензоле

### 7.2.1. Приготовление растворов нефти

Для точности результатов готовят не менее трех растворов нефти в бензоле, соответствующие диапазону измерений установки. Способ приготовления раствора исследуемой нефти в бензоле аналогичен способу приготовления поверочных растворов тетрадекана в бензоле – глава 6.2.2.

Подписать три чистые виалы 20 см<sup>3</sup>. Взвесить, занести данные в [Табл. 8](#). Подготовить растворы 20-4, 20-5, 20-6 (при необходимости, если проба 20-3 не попала в диапазон), записать массы навесок в [Табл. 8](#).

Таблица 8.

## Массы нефти и бензола для растворов

Номер виалы 20 см <sup>3</sup>	Масса виалы			Масса		Доля
	пустая	с нефтью	после добавления бензола	нефти	бензола	нефти в бензоле
	г	г	г	г	г	% массовый
	M <sub>B</sub>			G <sub>O</sub>	G <sub>B</sub>	
20-3						
20-4						
20-5						
20-6						
среднее						
Относительная погрешность приготовления раствора, %						

Подписать три чистые виалы 5 см<sup>3</sup>. Отобрать порции по 4 см<sup>3</sup> растворов 20-4, 20-5, 20-6 из виал 20 см<sup>3</sup> и перенести для измерений в виалы 5 см<sup>3</sup>.

Пробы 5-20-4, 5-20-5, 5-20-6 готовы для измерений.

### 7.2.2. Измерение депрессии температуры для растворов нефти

Измерить температуру кристаллизации минимум два раза для каждой пробы для оценки результатов в условиях повторяемости.

Таблица 9.

## Измерение температуры кристаллизации раствора нефти

№ пробы	Проба	Номер замера	t кристаллизации пробы	Среднее значение	Разброс значений	Разброс значений
			°C	°C	°C	%
5- 20-3	нефть + бензол	1				
		2				
		3				
		4				
		5				
5- 20-4	нефть + бензол	1				
		2				
		3				
		4				
		5				
5- 20-5	нефть + бензол	1				
		2				
		3				
		4				
		5				
5- 20-6	нефть + бензол	1				
		2				
		3				
		4				
		5				
Среднее по пробам						

## Расчет ММ нефти

Номер пробы	Масса		Депрессия температуры кристаллизации	Молекулярная масса пробы	Среднее значение молекулярной массы	Разброс результатов измерений
	нефти	бензола				
	г	г				
	G <sub>н</sub>	G <sub>б</sub>				
5- 20-3						
5- 20-4						
5- 20-5						
5- 20-6						

**7.3. Оценка результатов**

Для точного определения молекулярной массы в бензоле, необходимо рассчитать значение абсолютного предела повторяемости. Рассчитать среднее арифметическое значение двух результатов молекулярной массы по формуле (3):

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2}{2} \quad (3)$$

Абсолютный предел повторяемости рассчитывается по формуле (4):

$$r = 0.01 \cdot r (\%) \cdot \bar{X} \quad (4)$$

где,  $r$  – относительный предел повторяемости, равный 3%, для диапазона измерений 100-400 г/моль [5];

Если абсолютное расхождение между двумя результатами единичного измерения не превышает предела повторяемости:

$$|x_1 - x_2| \leq r \quad (5)$$

то оба значения считаются достоверными в пределах методики. Если значения не удовлетворяют выражение (5), то измерения повторяют.

За результат принимают среднее арифметическое значение  $\bar{X}$ , рассчитанное по формуле (3).

## 8. Практическая часть

Выполнение лабораторной работы осуществляется в командах, сформированных руководителем, после освоения теоретического материала. Руководитель выдает задание каждой сформированной группе, с которой будет выполнено измерение молекулярной массы нефти криоскопией в бензоле.

### 8.1. Расчет содержания компонентов и фракций

#### 8.1.1. Рассчитать средневесовую молекулярную массу по формуле (6):

$$M_w = \frac{\sum x_i \cdot M_i^2}{\sum x_i \cdot M_i} \quad (6)$$

где,  $x_i$  – мольная доля  $i$ -ой компоненты нефти, д.ед.;

$M_i$  – молекулярная масса  $i$ -ой компоненты нефти, г/моль;

#### 8.1.2. Рассчитать полидисперсность нефти по формуле (7):

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} \quad (7)$$

где,  $M_w$  – средняя молярная масса нефти;

$M_n$  – молярная масса нефти методом криоскопии.

#### 8.1.3. Рассчитать стандартное отклонение молекулярной массы по формуле (8):

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (M_n - \bar{X})^2}{(n - 1)}} \quad (8)$$

где,  $M_n$  – значение молекулярной массы при  $n$ -ом замере;

$\bar{X}$  – среднее арифметическое значение результатов молекулярной массы

$n$  – количество замеров молекулярной массы;

Представить результаты в табличном виде.

## Пример представления результатов

	Замер 1	Замер 2	Замер 3
$M_n$	205,13	208,71	205,87
$M_n \pm \delta$	206,57 $\pm$ 1,89		
$M_w$	301,92		
PDI	1,46		

**8.2. Расчет содержания компонентов в смеси алканов**

В [Табл. 12](#) приведен состав смеси индивидуальных веществ – алканов. Содержание каждого вещества представлено в массовой мере.

Рассчитайте ММ каждого вещества на основе их общей структурной формулы  $C_{2n}H_{2n+2}$  и атомных весов углерода и водорода. Запишите в [Табл. 12](#).

Рассчитайте количество каждого вещества в молях используя определение молярной массы. Запишите в [Табл. 12](#).

Нормируйте мольное содержание компонентов в смеси на 100%. Запишите в [Табл. 12](#).

Теперь содержания компонентов представлено в % мольных.

Постройте графики содержания вещества в массовой и мольной мере от количества атомов С в молекуле. Сравните содержание веществ в массовой и мольной мере.

Рассчитайте ММ смеси алканов используя определение. Запишите в [Табл. 12](#).

Нужно заполнить все зеленые ячейки таблицы.

Таблица 12.

## Расчет ММ и содержания алканов в смеси

Вещество	n	Содержание	Содержание	ММ	Количество вещества	Содержание
		г	% массовый	г/моль	моль	% мольный
C1	1	1.000	2.632			
C2	2	1.000	2.632			
C3	3	1.000	2.632			
iC4	4	1.000	2.632			
nC4	4	1.000	2.632			
iC5	5	1.000	2.632			
nC5	5	1.000	2.632			
nC6	6	1.000	2.632			
nC7	7	1.000	2.632			
nC8	8	1.000	2.632			
nC9	9	1.000	2.632			
nC10	10	1.000	2.632			
nC11	11	1.000	2.632			
nC12	12	1.000	2.632			
nC13	13	1.000	2.632			
nC14	14	1.000	2.632			
nC15	15	1.000	2.632			
nC16	16	1.000	2.632			
nC17	17	1.000	2.632			
nC18	18	1.000	2.632			
nC19	19	1.000	2.632			
nC20	20	1.000	2.632			
nC21	21	1.000	2.632			
nC22	22	1.000	2.632			
nC23	23	1.000	2.632			
nC24	24	1.000	2.632			
nC25	25	1.000	2.632			
nC26	26	1.000	2.632			
nC27	27	1.000	2.632			
nC28	28	1.000	2.632			
nC29	29	1.000	2.632			
nC30	30	1.000	2.632			
nC31	31	1.000	2.632			
nC32	32	1.000	2.632			
nC33	33	1.000	2.632			
nC34	34	1.000	2.632			
nC35	35	1.000	2.632			
nC36	36	1.000	2.632			
<b>Сумма</b>		<b>38.000</b>	<b>100.000</b>			

### 8.3. Расчет молярной массы нефти

В [Табл. 13](#) приведен состав нефти. Содержание компонентов и фракций представлено в массовой мере.

#### 8.3.1. Расчет мольного содержания компонентов и фракций

Заполните значения ММ каждого вещества и фракции. Используйте данные [Табл. 14](#).

Рассчитайте количество каждого вещества и фракции в молях используя определение молярной массы. Запишите в [Табл. 13](#).

Нормируйте мольное содержание компонентов и фракций в нефти на 100%. Запишите в [Табл. 13](#). Теперь содержания компонентов представлено в % мольных.

Постройте графики содержания компонентов и фракций в массовой и мольной мере от количества атомов С в молекуле. Сравните содержание в массовой и мольной мере.

Рассчитайте ММ нефти. Запишите в [Табл. 13](#). Нужно заполнить все зеленые ячейки таблицы.

#### 8.3.2. Среднее арифметическое взвешенное

Рассчитать молярную массу нефти как среднее арифметическое взвешенное по формуле (9), сравнить со значением, полученным в главе 8.3.1:

$$M_H = \sum_{i=0}^n x_i \cdot M_i \quad (9)$$

где,  $x_i$  – мольная доля  $i$ -ой компоненты нефти, д.ед.;

$M_i$  – молярная масса  $i$ -ой компоненты нефти, г/моль;

#### 8.3.3. Среднее гармоническое взвешенное

Рассчитать молярную массу нефти как среднее гармоническое взвешенное по формуле (10) сравнить со значением, полученным в главе 8.3.1:

$$\bar{M} = \frac{\sum_{i=1}^n w_i}{\sum_{i=1}^n w_i / M_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n w_i / M_i} \quad (10)$$

где,  $w_i$  – массовая доля  $i$ -ой компоненты нефти, д.ед.;

$M_i$  – молярная масса  $i$ -ой компоненты нефти, г/моль;

Таблица 13.

## Расчет содержания компонентов и фракций нефти

Компоненты и фракции	ММ	Содержание	Количество вещества	Содержание
	г/моль	% массовый	моль	% мольный
Метан (C1)	16.04	0.000		
Этан (C2)	30.07	0.000		
Пропан (C3)	44.10	0.019		
Изо-Бутан (i-C4)	58.12	0.059		
Н-Бутан (C4)	58.12	0.124		
Изо-Пентан (i-C5)	72.15	0.328		
Н-Пентан (C5)	72.15	0.304		
Гексаны (C6)	84	1.304		
Гептаны (C7)	96	4.127		
Октаны (C8)	107	7.400		
Нонаны (C9)	121	4.348		
Деканы (C10)	134	4.057		
Ундеканы (C11)	147	3.590		
Додеканы (C12)	161	3.480		
Тридеканы (C13)	175	3.792		
Тетрадеканы (C14)	190	3.868		
Пентадеканы (C15)	206	4.324		
Гександеканы (C16)	222	4.209		
Гептадеканы (C17)	237	3.931		
Октадеканы (C18)	251	3.690		
Нонадеканы (C19)	263	3.371		
Эйкозаны (C20)	275	3.165		
Генэйкозаны (C21)	291	3.124		
Докозаны (C22)	305	2.847		
Трикозаны (C23)	318	2.737		
Тетракозаны (C24)	331	2.449		
Пентакозаны (C25)	345	2.202		
Гексакозаны (C26)	359	1.945		
Гептакозаны (C27)	374	1.845		
Октакозаны (C28)	388	1.557		
Нонакозаны (C29)	402	1.439		
Триакоктаны (C30)	416	1.308		
Гентриакоктаны (C31)	430	1.165		
Дотриакоктаны (C32)	444	1.031		
Тритриакоктаны (C33)	458	0.908		
Тетратриакоктаны (C34)	472	0.799		
Пентатриакоктаны (C35)	486	0.776		
Остаток C36+	721.61	14.378		
<b>Сумма</b>		<b>100.000</b>		

Данные ММ компонентов [6] взяты из [Табл. 14.](#)

## Обобщенные свойства фракций по числу атомов углерода в молекуле

Generalized Properties of Petroleum Hexane Plus Groups				
Carbon Number	Boiling Range (°C)	"Average" Boiling Point (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Molecular Weight
C <sub>6</sub>	36.5–69.2	63.9	0.685	84
C <sub>7</sub>	69.2–98.9	91.9	0.722	96
C <sub>8</sub>	98.9–126.1	116.7	0.745	107
C <sub>9</sub>	126.1–151.3	142.2	0.764	121
C <sub>10</sub>	151.3–174.6	165.8	0.778	134
C <sub>11</sub>	174.6–196.4	187.2	0.789	147
C <sub>12</sub>	196.4–216.8	208.3	0.800	161
C <sub>13</sub>	216.8–235.9	227.2	0.811	175
C <sub>14</sub>	235.9–253.9	246.4	0.822	190
C <sub>15</sub>	253.9–271.1	266	0.832	206
C <sub>16</sub>	271.1–287.3	283	0.839	222
C <sub>17</sub>	287–303	300	0.847	237
C <sub>18</sub>	303–317	313	0.852	251
C <sub>19</sub>	317–331	325	0.857	263
C <sub>20</sub>	331–344	338	0.862	275
C <sub>21</sub>	344–357	351	0.867	291
C <sub>22</sub>	357–369	363	0.872	305
C <sub>23</sub>	369–381	375	0.877	318
C <sub>24</sub>	381–392	386	0.881	331
C <sub>25</sub>	392–402	397	0.885	345
C <sub>26</sub>	402–413	408	0.889	359
C <sub>27</sub>	413–423	419	0.893	374
C <sub>28</sub>	423–432	429	0.896	388
C <sub>29</sub>	432–441	438	0.899	402
C <sub>30</sub>	441–450	446	0.902	416
C <sub>31</sub>	450–459	455	0.906	430
C <sub>32</sub>	459–468	463	0.909	444
C <sub>33</sub>	468–476	471	0.912	458
C <sub>34</sub>	476–483	478	0.914	472
C <sub>35</sub>	483–491	486	0.917	486
C <sub>36</sub>	—	493	0.919	500
C <sub>37</sub>	—	500	0.922	514
C <sub>38</sub>	—	508	0.924	528
C <sub>39</sub>	—	515	0.926	542
C <sub>40</sub>	—	522	0.928	556
C <sub>41</sub>	—	528	0.930	570
C <sub>42</sub>	—	534	0.931	584
C <sub>43</sub>	—	540	0.933	598
C <sub>44</sub>	—	547	0.935	612
C <sub>45</sub>	—	553	0.937	626

*Source:* Data from Katz, D.L. and Firoozabadi, A., Predicting phase behavior of condensate/crude-oil systems using methane interaction coefficients, *J. Petroleum Technol.* 20, 1649–1655, 1978.

## **Контрольные вопросы**

- 1) Криоскопия – это?
- 2) Депрессия температуры – это?
- 3) Температура кристаллизации – это?
- 4) Как определить средне весовую молекулярную массу?
- 5) В чем необходимость определения молекулярной массы?
- 6) Как приготовить пробу нефти с бензолом?
- 7) Как рассчитать молярную массу компонентов?
- 8) Что принимают за результат молекулярной массы при нескольких единичных измерениях?
- 9) Методология проведения измерений?
- 10) Как провести поверку установки?
- 11) Как рассчитать полидисперсность?
- 12) Как скорректировать массу навески нефти для проведения корректных измерений методом криоскопии?
- 13) Молекулярная масса – это?
- 14) Абсолютная и относительная молекулярная масса – в чем разница?
- 15) Молярная масса – это?
- 16) Относительная атомная масса – это?
- 17) Количество вещества – это?
- 18) В чем состоит второй закон Рауля? Какие ограничения для его применения в растворах?
- 19) Физический смысл криоскопической константы?
- 20) Концентрация раствора, единицы измерения?

### Список используемых источников

- 1) ОСТ 153-39.2-048-2003. Нефть. Типовое исследование пластовых флюидов и сепарированных нефтей. Объем исследований и формы представления результатов / введен 2003-07-01. – Москва : ОАО «ВНИИнефть», 2003. – 89 с.
- 2) Болотов А.В. Определение компонентного состава нефти С36+ методом газовой хроматографии: учебно-методическое пособие / А.В. Болотов, А.Е. Питуганова, М.А. Варфоломеев. - Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2021. – 28с.
- 3) ТКЛШ 2.843.002 РЭ Установка для криоскопического определения молекулярной массы КРИОН-1. Руководство по эксплуатации.
- 4) ТУ 4215-027-44229117-2015 Установка для криоскопического определения молекулярной массы *КРИОН-1*. Технические условия.
- 5) ТКЛШ 2.843.002 Рекомендации по измерению молекулярной массы нефти методом криоскопии в бензоле на установке КРИОН-1.
- 6) Katz D. L., Firoozabadi A. Predicting Phase Behavior of Condensate/Crude-Oil Systems Using Methane Interaction Coefficients // Journal of Petroleum Technology. 1978. № 11 (30). С. 1649–1655.