

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ
И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов магистратуры направления 18.04.01*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра химических технологий и переработки энергоносителей

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов магистратуры направления 18.04.01*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
2019

УДК 662.62+ 665.6/.7 (073)

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ: Методические указания к лабораторным работам/ Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *Е.В. Саламатова, А.С. Ивкин*. СПб, 2019. 41 с.

Приведены лабораторные работы по дисциплине, выполняемые на стационарных установках. В каждой работе даны краткие теоретические сведения, основные расчетные формулы, порядок выполнения работы и обработки полученных данных.

Предназначены для студентов магистратуры направления 18.04.01 «Химическая технология» направленности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов».

Научный редактор проф. *Н.К. Кондрашева*

Рецензент проф. *В.В. Васильев* (СПбГЭУ)

ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Технология природных энергоносителей и углеродных материалов» относится к циклу дисциплин, формирующих профессиональный уровень студента, специализирующегося в области химических технологий. Целью дисциплины является получение будущими выпускниками знаний в области технологии переработки природных энергоносителей.

Перед началом выполнения лабораторных работ каждый студент обязан детально ознакомиться с правилами техники безопасности в лаборатории и после проведения инструктажа по технике безопасности расписаться в соответствующем документе.

При выполнении каждой лабораторной работы предусматривается проведение собеседования с преподавателем, после чего студент приступает к выполнению эксперимента. По полученным экспериментальным данным производятся необходимые расчеты и при необходимости строятся графики. По ходу выполнения работы студент оформляет отчет. Отчет о работе выполняется на белой бумаге стандартного размера формата А4 и предваряется титульным листом установленной формы. Отчет содержит краткие сведения о цели выполненной работы и о теории данного процесса, описание методики исследования. Следует привести схему установки, экспериментальные данные свести в таблицы, представить необходимые расчеты и графики. На основании полученных данных сделать выводы по работе.

Защита отчета позволяет закрепить и усвоить теоретический материал раздела, которому посвящена данная лабораторная работа. Работа считается законченной при условии успешной защиты экспериментальной работы и расчетной части.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЯХ

Цель работы – экспериментальное исследование состава дизельного топлива методом препаративной хроматографии. Техническая и экологическая оценка качества дизельного топлива на соответствие европейскому стандарту по содержанию ароматических соединений.

Содержание работы

1. Ознакомиться с методическими рекомендациями к выполнению лабораторной работы.
2. Ознакомиться с инструкциями по работе с оборудованием.
3. Провести измерение показателя преломления.
4. Обработать экспериментальные данные.
5. Сделать выводы по работе.

Основные определения и теория процесса

Фракционный, групповой и химический состав сырья и присутствующие в нем примеси существенно влияют на выбор технологической схемы и выбор катализаторов гидроочистки дизельных фракций. Распределение органических соединений серы и азота по фракциям существенно зависит от температуры их выкипания и природы нефти. Если в прямогонных керосиновых фракциях содержится до 0,2-0,5 % серы, то в дизельных фракциях до 1,5 % серы. Причем, чем выше температура кипения фракций, тем больше в них производных бензо- и дибензотиофенов, которые значительно труднее гидрируются. Кроме того, вредной примесью в сырье дизельного топлива являются полиароматические соединения (производные антрацена, фенантрена и т.д.), которые имеют наихудшую воспламеняемость и способствуют коксообразованию в двигателе. Алкены, циклоалкены снижают химическую стабильность дизельного топлива при хранении, и их присутствие в товарном топливе нежелательно.

В соответствии с современными требованиями к качеству дизельного топлива в Европе предусматривается понизить норму содержания полиароматических соединений с 11 до 1 % (вес), а цетановое число повысить до 58.

После глубокой гидроочистки дизельного топлива (до 75 ppm масс. серы) все остаточные сернистые соединения находятся в концевых фракциях, выкипающих при температуре 335-340 °С. Важно отметить, что содержание полиароматических соединений и производных дибензотиофенов резко возрастает во фракциях дизельного топлива, выкипающих выше 340 °С.

В зависимости от четкости ректификации нефтяных фракций на промышленных установках первичной переработки АТ и АВТ, содержание концевых фракций и конец их кипения по ИТК методу меняется в широких пределах. Поэтому для производства малосернистого дизельного топлива необходимо уделять большое внимание подготовке сырья.

Таким образом, на качество дизельных фракций оказывает существенное влияние, как природа нефти, так и методы ее переработки. Одним из путей позволяющих прогнозировать качество фракций и регулировать их технические характеристики является подробное изучение их химического состава при помощи препаративной хроматографии и последующего детального анализа с использованием современной аналитической техники – денситометрии, хромато-масс-спектрометрии, ИК-Фурье спектроскопии.

Выделение ароматических углеводородов, содержащихся в дизельном топливе, осуществляется комбинированным хроматографированием порции топлива на силикагеле. Парафино-нафтеновые углеводороды поглощаются силикагелем значительно слабее ароматических. Поэтому, применяя в качестве проявляющего растворителя легкокипящий парафин – гексан, можно вымыть из колонки только парафино-нафтеновую часть дизельного топлива. Ароматические углеводороды остаются при этом на адсорбенте. Их вымывание может быть осуществлено при помощи какого-либо вытеснителя, например, этилового спирта, ацетона. Зная навеску взятого для анализа дизельного топлива и

количество десорбированных ароматических углеводородов, можно рассчитать их содержание в дизельном топливе.

Разделение смеси парафиновых и нафтеновых углеводородов на силикагеле невозможно. Оно может быть осуществлено на активированном угле.

Порядок выполнения работы.

Экспериментальная часть

С учетом активности (a_a) выбранного образца силикагеля и его количества, загруженного в колонку, можно приблизительно рассчитать величину навески дизельного топлива, необходимую для загрузки, если известно содержание в нем ароматических углеводородов. Количество дизельного топлива $V_{д.т.}$ в миллилитрах будет равно:

$$V_{д.т.} = \frac{a_a k_0 g}{c_{ар}} \quad (1)$$

где g – навеска силикагеля, г; a_a - активность силикагеля, мл/100 г; $C_{ар}$ - приблизительное содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе, объемн. %; k_0 - коэффициент использования силикагеля, обычно принимаемый равным единице.

Взвешенное количество силикагеля около 10 г засыпают в колонку. Рассчитанную навеску дизельного топлива около 1 г, (взвешивают с точностью до 0,01 г) растворяют в равном объеме гексана и количественно переносят на адсорбент в верхнюю часть колонки, в которую предварительно насытили элюентом – гексаном. После того, как весь влитый в колонку раствор впитается в адсорбент, на его поверхность насыпают дополнительно 1-2 г чистого силикагеля для предотвращения взмучивания слоя, содержащего адсорбированные вещества.

Затем через воронку осторожно приливают гексан в верхнюю часть колонки. Скорость протекания гексана должна быть равной 0,25-0,5 мл/мин. Ее можно установить либо при помощи

крана на выходе из колонки, либо путем подбора соответствующего диаметра капилляра, которым заканчивается колонка.

Отбор проб проводят, задаваясь либо требуемым объемом, либо определенным числом капель, или же (при постоянной скорости потока) определенным промежутком времени. Объем каждой пробы не должен превышать 5 мл.

Для каждой пробы определяют показатель преломления. Полученные данные записывают в таблицу и наносят на график в координатах: объем раствора – показатель преломления. Получают выходную хроматографическую кривую проявительного анализа.

В начале опыта показатель преломления будет равен показателю преломления гексана. Затем, по мере вымывания парафино-нафтенной части дизельного топлива, он будет возрастать и, достигнув максимума, начнет падать до значения, соответствующего показателю преломления исходного гексана. При этом не прекращают подачу петролейного эфира, продолжая, однако, отбор проб.

После того, как весь петролейный эфир впитается в адсорбент и верхний слой адсорбента откроется, в колонку вводят ацетон (30-50 мл) и начинают вытеснение адсорбированных ароматических углеводов.

Когда адсорбент пропитается залитым количеством ацетона, в колонку подают дистиллированную воду и продолжают вытеснение. Отбор проб и определение показателя преломления в них продолжают, следя одновременно за передвижением темного кольца, образующегося на границе зоны ароматических углеводов и ацетона.

Как только показатель преломления начинает возрастать, его определение можно прекратить и следить только за передвижением темного кольца.

Для того чтобы ацетон не попал во фракцию ароматических углеводов, последние собирают в пробирки до появления первой желтой капли из пограничного кольца. Желательно, чтобы эта капля уже не попала в ароматические углеводороды, так как она, как правило, содержит в основном смолистые вещества, а не ароматические углеводороды. Поэтому на первой желтой капле

отбор ароматической фракции заканчивают. Стекающие ацетон и воду собирают в общую емкость и не используют.

Все пробы, соответствующие ароматической фракции, т.е. пробы, начиная с той, для которой показатель преломления оказался выше показателя преломления петролейного эфира, до последней пробы, взятой перед появлением желтой капли, объединяют, переносят в предварительно взвешенную колбу. Затем отбирают из колбы 20 % пробы (по весу) в алюминиевый бюкс (предварительно взвешенный на аналитических весах) и нагревают на водяной бане для удаления оставшего гексана в вытяжном шкафу. После выпарки гексана дают бюксу с остатком остыть, затем взвешивают. Зная навеску взятого дизельного топлива и вес ароматической фракции, рассчитывают содержание ароматических углеводородов в дизельном топливе в вес. %.

Силикагель подвергают регенерации.

Для получения более надежных результатов опыт следует повторить и вычислить среднее значение содержания ароматических углеводородов.

Пробы, содержащие парафино-нафтяные углеводороды, объединяют и упаривают и взвешивают аналогично выделению ароматических углеводородов.

Расчетная часть

Содержание ароматических углеводородов находят по формуле:

$$G_{\text{аром}} = \frac{G_1 \cdot G_3}{G_2 \cdot G_4} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где: G_1 - вес раствора ароматических углеводородов (объединенная проба после разделения на колонке), г; G_2 - вес навески раствора взятой для выпаривания гексана, г; G_3 - вес навески ароматических углеводородов после упаривания гексана; G_4 - вес навески дизельного топлива взятого для разделения, г.

Полученные значения показателей преломления проб записываются в виде таблицы.

Таблица 1

Результаты измерений

Номер пробы п/п	Суммарный объем проб, мл	Показатель преломления
1	2	1,371
2	4	1,371
3	6	1,373
4	8	1,382
5	10	1,385
6	12	1,385
7	14	1,385
8	16	1,380
9	18	1,375
10	20	1,372
11	22	1,371
12	24	1,371
13	26	1,375
14	28	1,388
15	30	1,388
16	32	1,388

По данным таблицы строится график зависимости показателя преломления от суммарного объема полученных проб (объема прошедшего элюэнта, рис. 1).

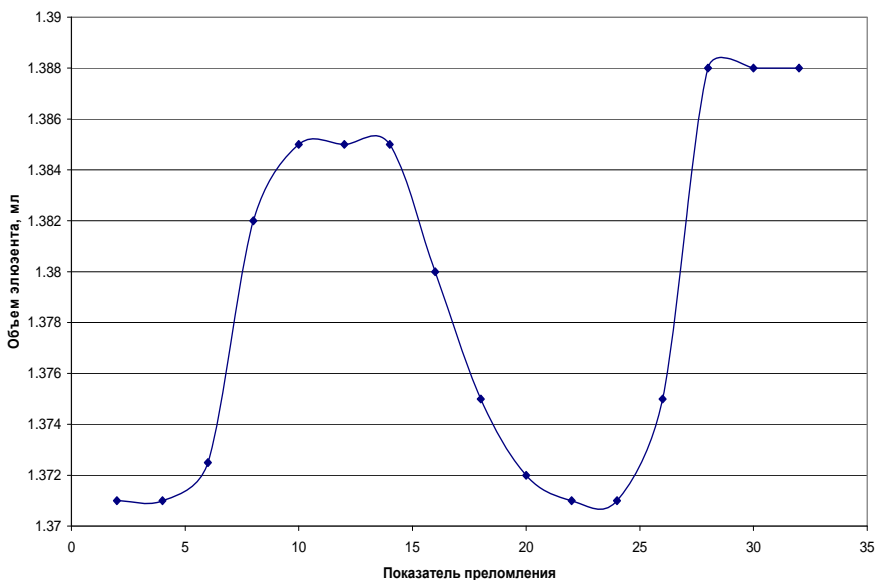


Рис. 1. Зависимость показателя преломления от объема прошедшего элюэнта

На основе полученных данных зависимости показателя преломления объединяют пробы с 1 по 11 (насыщенные соединения) и с 12 по 16 (ароматические соединения). После выпаривания гексана из части пробы ароматических соединений находят их содержание в дизельном топливе по формуле (2).

Содержание отчета

1. Наименование и цель работы.
2. Краткая характеристика выполненной работы.
3. Результаты эксперимента.
4. Привести вывод к проделанной работе.
5. Список использованной литературы.

Контрольные вопросы

1. Приведите примерный компонентный состав нефти.
2. Опишите суть метода разделения смесей на компоненты на адсорбционной колонке.
3. Опишите устройство оптической системы рефрактометра.
4. С помощью каких растворителей можно выделить из нефтепродуктов отдельные компоненты: насыщенные соединения, ароматику, масла, смолы и др.?
5. Примерные значения показателя преломления у различных компонентов нефти.
6. Какие адсорбенты обычно применяются для разделения смесей на адсорбционной колонке.
7. Дайте определение понятиям элюент, элюат и элюирование

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ТОВАРНЫХ НЕФТЯХ

Цель работы – изучение метода определения содержания воды в нефтепродуктах.

Содержание работы

1. Ознакомиться с методическими рекомендациями к выполнению лабораторной работы.
2. Ознакомиться с инструкциями по работе с оборудованием.
3. Провести измерение содержания воды в исследуемом образце нефтепродукта в соответствии с методикой.
4. Обработать экспериментальные данные.
5. Сделать выводы по работе.

Основные определения и теория процесса

Методы определения воды в нефти и нефтепродуктах делятся на две группы: качественные и количественные.

Качественные испытания позволяют определять не только эмульсионную, но и растворенную воду. К этим методам относятся пробы на прозрачность, Клиффорда, на потрескивание (наиболее

часто) и на реактивную бумагу. Первые два из этих методов используют для определения воды в прозрачных нефтепродуктах.

а) Проба Клиффорда. Метод применим только для светлых нефтепродуктов – газоконденсатов, бензинов, керосинов, реактивных и дизельных топлив. Испытуемый нефтепродукт встряхивают в делительной воронке с порошкообразным перманганатом калия. При наличии воды происходит окрашивание нефтепродукта в розоватые цвета.

б) Проба на потрескивание. Пробу нефти или нефтепродукта с низким содержанием воды нагревают в стеклянной пробирке до заданной температуры. Имеющиеся в образце следы влаги переходят в парообразное состояние, поднимаются к поверхности углеводородного образца, разрываются и потрескивают.

Количественное определение воды в нефтепродуктах и нефти чаще всего проводят с использованием методов:

а) дистилляции (Дина-Старка), который применяется в данной работе и заключается в нагреве пробы в колбе с обратным холодильником в присутствии не смешивающегося с водой растворителя, который перегоняется вместе с водой, находящейся в образце, при этом конденсированная вода собирается в градуированной части ловушки (Дина–Старка), а растворитель возвращается в колбу (рис. 2). Метод не применим для определения содержания растворенной или любой воды, присутствующей в количествах менее 0,5 % об. Для этого используются более точные методы, например, газометрический.

б) газометрический метод – химического взаимодействия воды, присутствующей в нефти (нефтепродукте), с реактивами (металлическими натрием, кальцием, гидридом кальция, реактивом Карла–Фишера), сопровождающийся выделением водорода.

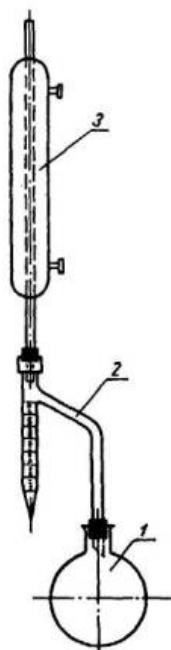


Рис. 2. – Прибор для определения содержания воды в нефти и н/продуктах по методу дистилляции:

1 – колба; 2 – насадка Дина-Старка; 3 – холодильник (обратный)

Порядок выполнения работы.

Экспериментальная часть

Подготовка к проведению анализа

Пробу испытуемого жидкого нефтепродукта хорошо перемешивают пятиминутным встряхиванием в склянке, заполненной не более чем на $\frac{3}{4}$ емкости. Вязкие и парафинистые нефтепродукты предварительно нагревают до 40-50 °С.

Дистилляционный сосуд, приемник-ловушку и внутреннюю трубку холодильника промывают последовательно нефрасом, ацетоном, водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и сушат. При загрязнении стеклянные части прибора промывают

хромовой смесью, водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной водой и сушат.

В дистилляционную колбу вводят 100 см^3 или 100 г пробы с погрешностью не более 1% . При применении приемника-ловушки со шкалой 10 см^3 количество испытуемого образца (в зависимости от содержания воды) уменьшают так, чтобы объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, не превышал 10 см^3 .

Затем цилиндром отмеряют в колбу 100 см^3 толуола, тщательно перемешивают содержимое колбы до полного растворения испытуемого нефтепродукта и прибавляют в колбу несколько кусочков неглазурованного фаянса или фарфора.

Маловязкие нефтепродукты (керосин, дизельное топливо) допускается брать в колбу по объему.

Для нефтепродуктов с низким содержанием воды количество растворителя может превышать 100 см^3 . Навеска нефтепродукта в граммах при этом будет равна произведению его объема на плотность в г/см^3 .

Аппаратуру собирают так, чтобы обеспечить герметичность всех соединений и исключить утечку пара и проникание посторонней влаги.

Вместимость дистилляционного сосуда и приемника-ловушки выбирают в зависимости от предполагаемого содержания воды в пробе.

Верхний конец холодильника закрывают неплотным ватным тампоном во избежание конденсации атмосферной влаги внутри трубки холодильника. Включают приток холодной воды в кожух холодильника.

Проведение испытания

Включают нагреватель, содержимое колбы доводят до кипения и далее нагревают так, чтобы скорость конденсации дистиллята в приемник была от 2 до 5 капель в 1 с.

Если в процессе дистилляции происходит неустойчивое каплеобразование, то увеличивают скорость дистилляции или останавливают на несколько минут приток охлаждающей воды в холодильник.

Если под конец перегонки в трубке холодильника задерживаются капли воды, то их смывают растворителем, увеличив для этого на непродолжительное время интенсивность кипячения.

Перегонку прекращают, как только объем воды в приемнике-ловушке не будет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Время перегонки должно быть не менее 30 и не более 60 мин.

Оставшиеся на стенках трубки холодильника капельки воды сталкивают в приемник-ловушку стеклянной палочкой или металлической проволокой.

После того, как колба охладится, а растворитель и вода в приемнике-ловушке примут температуру воздуха в комнате, аппарат разбирают и сталкивают стеклянной палочкой или проволокой капельки воды со стенок приемника-ловушки.

Если в приемнике-ловушке со шкалой 25 см³ собралось более 25 см³ воды, то излишки выпускают в градуированную пробирку.

Если в приемнике-ловушке собралось небольшое количество воды (до 0,3 см³) и растворитель мутен, то приемник-ловушку помешают на 20-30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры.

Затем записывают объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, с точностью до одного верхнего деления занимаемой водой части приемника-ловушки.

Расчетная часть

Массовую (X) или объемную (X_1) долю воды в процентах вычисляют по формулам:

$$X = \frac{V_0}{m} \cdot 100; \quad (3)$$

$$X_1 = \frac{V_0}{V} \cdot 100, \quad (4)$$

где V_0 - объем воды в приемнике-ловушке, см³; m - масса пробы, г; V - объем пробы, см³ (для упрощения вычисления плот-

ность воды при комнатной температуре принимают за 1 г/см^3 , а числовое значение объема воды в см^3 – за числовое значение массы воды в г; при массе нефтепродукта ($100 \pm 0,1$) г за массовую долю воды принимают объем воды, собравшейся в приемнике-ловушке, в см^3 .

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух определений. Результат испытания округляют с точностью до 0,1 %.

Объем воды в приемнике-ловушке $0,03 \text{ см}^3$ и меньше считается следами.

Отсутствие воды в испытуемом нефтепродукте определяется состоянием, при котором в нижней части приемника-ловушки не видно капель воды.

В сомнительных случаях наличие воды проверяется методом потрескивания. Для этого испытуемый нефтепродукт нагревают до $150 \text{ }^\circ\text{C}$ в пробирке, помещенной в масляную баню. При этом отсутствием поды считается случай, когда не слышно потрескивания.

Сходимость

Два результата определений, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает: $0,1 \text{ см}^3$ - при объеме воды, меньшем или равном $1,0 \text{ см}^3$; $0,1 \text{ см}^3$ или 2 % от среднего значения объема (в зависимости от того, какая из этих величин больше) - при объеме воды более $1,0 \text{ см}^3$.

Содержание отчета

1. Наименование и цель работы.
2. Краткая характеристика выполненной работы.
3. Результаты эксперимента.
4. Вывод к проделанной работе.
5. Список использованной литературы.

Контрольные вопросы

1. В каких количествах в нефти может содержаться вода после проведения процессов обезвоживания на НПЗ?
2. Какие методы определения содержания воды в нефти и нефтепродуктах Вы знаете?
3. В чем разница между растворенной и эмульсионной водой в нефти?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ В НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЯХ

Цель работы – изучение метода определения содержания парафиновых углеводородов нормального строения в нефтяных фракциях.

Содержание работы

1. Ознакомиться с методическими рекомендациями к выполнению лабораторной работы.
2. Ознакомиться с инструкциями по работе с оборудованием.
3. Провести измерение содержания парафиновых углеводородов нормального строения в исследуемом образце нефтепродукта в соответствии с методикой.
4. Обработать экспериментальные данные.
5. Сделать выводы по работе.

Основные определения и теория процесса

Состав и строение соединений, входящих в состав нефтепродуктов, в очень сильной степени влияют на их товарные свойства. Например, для бензиновых фракций очень важным показателем при использовании их в качестве карбюраторных топлив является детонационная стойкость. Высокой детонационной стойкостью обладают ароматические и разветвленные метановые углеводороды, низкой – нормальные парафины. Вязкостные свойства, температура застывания, окисляемость масляных фракций существенно зависят

от их состава, в частности, от количества и вида ароматических углеводородов.

В практике нефтепереработки существуют методы определения состава нефтепродуктов по содержанию тех или иных классов углеводородов, как чисто химические, физико-химические (абсорбционные и экстрактивные), физические (спектральные), так и комбинированные, основанные на совместном использовании двух каких-либо методов.

Одним из способов разделения углеводородов по их структуре является карбамидный способ выделения парафиновых углеводородов нормального строения. В промышленной практике этот способ используется при выработке дизельных топлив с пониженной температурой застывания («зимнее» топливо), маловязких смазочных масел, при получении парафинового сырья для производства спиртов и СЖК, ПАВ, белково-витаминных концентратов и т.д. Этот способ основан на том, что парафиновые углеводороды нормального строения с числом атомов углерода в цепи более 6 образуют с мочевиной кристаллические комплексы, которые легко могут быть отделены от основного нефтепродукта.

Порядок выполнения работы.

Экспериментальная часть

Навеску керосина (50-60 г) поместить в толстостенную колбу, добавить 35 г мочевины, затем при перемешивании, небольшими порциями, постепенно прилить 7 г этилового спирта. Колбу закрыть пробкой и встряхивать в течение 30 минут вручную или на механической установке. Образующийся комплекс отфильтровать на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса. Осадок (кристаллический комплекс) промыть небольшим количеством н-гексана, отжать на фильтре, дополнительно отжать между листами фильтровальной бумаги и оставить под тягой до исчезновения запаха гексана. Осадок перенести в стакан и добавить горячую дистиллированную воду. Комплекс при этом разлагается, мочевина растворяется в воде, а углеводородный слой всплывает. Содержимое стакана перенести в делительную воронку, отделить углеводородный слой (он сверху), промыть его горячей дистиллированной водой, высушить

над безводным хлористым кальцием, отфильтровать через складчатый фильтр и взвесить. Рассчитать выход парафинов нормального строения в расчете на взятый керосин (в % масс.).

Содержание отчета

1. Наименование и цель работы.
2. Краткая характеристика выполненной работы.
3. Результаты эксперимента.
4. Привести вывод к проделанной работе.
5. Список использованной литературы.

Контрольные вопросы

1. Опишите механизм образования нерастворимого комплекса.
2. Приведите примеры парафиновых углеводородов нормального и изо-строения.
3. В каких количествах парафиновые углеводороды нормального строения могут присутствовать в природной нефти?
4. Почему определение содержания парафиновых углеводородов нормального строения является важным анализом для оценки качества нефтепродуктов?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕНЕТРАЦИИ БИТУМОВ

Цель работы – изучение метода определения пенетрации битумов.

Содержание работы

1. Ознакомиться с методическими рекомендациями к выполнению лабораторной работы.
2. Ознакомиться с инструкциями по работе с оборудованием.
3. Провести измерение пенетрации образца битума.
4. Обработать экспериментальные данные.
5. Сделать выводы по работе.

Основные определения и теория процесса

Пенетрационные методы измерения – испытание текучести жидких, вязких и пастообразных веществ и смесей путём измерения глубины проникновения в среду рабочего тела стандартизированной формы.

Пенетрация измеряется с помощью прибора пенетрометра – прибора для измерения сопротивления материалов (полужидких, пластмасс, лакокрасочных покрытий, автодорожных покрытий, грунтов и пр.) вдавливаю испытательного тела стандартных размеров и массы в испытываемую среду. Для полужидких материалов (смазок, паст и пр.), измеряют число пенетрации. Для пластмасс, лакокрасочных покрытий и пр., измеряет глубину проникновения индентора в миллиметрах.

Обычно применяется пенетромтр в виде свободно скользящего плунжера с закреплённым на нём рабочим телом в виде иглы или конуса. Перед началом измерения острие рабочего тела подводится вплотную к поверхности исследуемой среды, а затем плунжер освобождается и начинает погружаться в среду под собственной тяжестью. Замеряется глубина проникновения за определённое время (число пенетрации), при определённой температуре и заранее выбранной массе сборки плунжер/рабочее тело.

Число пенетрации – показатель, характеризующий реологические свойства веществ. Равен глубине погружения рабочего тела пенетрометра в единицах десятых долей миллиметра. Например, если рабочее тело пенетрометра погрузилось на 20 мм, число пенетрации будет равно 200.

Обычно пенетрация выражается в числах пенетрации по глубине погружения конуса пенетрометра с определённой стандартной формой и массой в исследуемом веществе, под воздействием силы тяготения, в течение стандартизованного времени (обычно 5 с). Измерение проводится при стандартизованной температуре (обычно 25 °С).

В густую среду конус проникает меньше - число пенетрации меньше. Пенетрация, как правило, не отражает реологических свойств веществ (например, смазок) в конкретных условиях работы.

Порядок выполнения работы.

Экспериментальная часть.

Подготовка к испытанию

Испытуемый образец битума нагревают до подвижного состояния, при наличии влаги его обезвоживают путем нагрева до температуры на 90 °С выше температуры размягчения, но не выше 180 °С (для дорожных битумов - не выше 160 °С) при осторожном перемешивании, избегая местных перегревов. Время нагревания битума при указанных условиях не должно превышать 30 мин. Условия испытания приведены в таблице 2.

Обезвоженный и расплавленный до подвижного состояния битум процеживают через металлическое сито и наливают в две пенетрационные чашки так, чтобы поверхность битума была не более чем на 5 мм ниже верхнего края чашки, и тщательно перемешивают до полного удаления пузырьков воздуха.

Чашку с битумом охлаждают на воздухе при 18-30 °С, предохраняя образец от пыли. Продолжительность охлаждения 60-90 мин при испытании битума с глубиной проникания иглы до 250 и 90-120 мин – с глубиной проникания иглы более 250.

Затем чашки с битумом помещают в баню для термостатирования при заданной температуре испытания.

Время выдерживания чашек в бане высотой 35 мм - 60-90 мин, а чашек высотой 60 мм - 90-120 мин.

Пенетромтр устанавливают горизонтально по уровню или отвесу, затем проверяют точность показаний пенетромтра. Для этого вынимают иглу, произвольно опускают плунжер пенетромтра. Между плунжером и нижним концом рейки кремальеры вставляют тарировочный стержень высотой (40,00±0,05), (50,00±0,05) и (63,00±0,05) мм, устанавливают стрелку на нуль, вынимают тарировочный стержень и опускают рейку кремальеры до касания с верхним концом плунжера. Показание пенетромтра должно соответствовать высоте тарировочного стержня.

Для пенетромтров, снабженных автоматическим реле времени, необходимо проверить выключение их через (5,0±0,1) с и (60,00±0,15) с.

Проведение испытания

Таблица 2

Температура и условия испытания глубины проникания иглы

Температура испытания, °С	Общая масса стержня, иглы и дополнительного груза, г	Время опускания иглы, с
0,0±0,1	200,00±0,20	60
4,0±0,1	200,00±0,20	60
25,0±0,1	100,00±0,15	5
50,0±0,1	50,00±0,10	5

По истечении заданного времени выдерживания чашку с образцом битума вынимают из бани для термостатирования и помещают в плоскодонный сосуд вместимостью не менее 0,5 дм³, наполненный водой так, чтобы высота жидкости над поверхностью битума была не менее 10 мм, температура воды в сосуде должна соответствовать температуре испытания.

Сосуд устанавливают на столбик пенетromетра и подводят острие иглы к поверхности битума так, чтобы игла слегка касалась ее.

Правильность подведения иглы к поверхности битума проверяют с помощью зеркала при освещении поверхности образца источником направленного холодного света.

Допускается применять другие устройства, обеспечивающие проверку правильности подведения конца острия иглы к поверхности битума.

При разногласиях, возникших в оценке качества битума, правильность подведения иглы к поверхности битума проверяют с помощью зеркала.

Доводят кремальеру до верхней площадки плунжера, несущего иглу, и устанавливают стрелку на нуль или отмечают ее положение, после чего одновременно включают секундомер и нажимают кнопку пенетromетра, давая игле свободно входить в испытуемый образец в течение 5 с, по истечении которых отпускают кнопку. После этого доводят кремальеру вновь до верхней площадки плунжера с иглой и отмечают показание пенетromетра.

Определение повторяют не менее трех раз в различных точках на поверхности образца битума, отстоящих от краев чашки и друг от друга не менее чем на 10 мм. После каждого погружения иглу вынимают из гнезда, отмывают ее толуолом, бензином или другим растворителем и насухо вытирают в направлении острия.

Расчетная часть

За результат испытания при 25 °С принимают среднее арифметическое результатов не менее трех определений, расхождение между наибольшим и наименьшим определением не должно превышать значений, указанных в табл. 3.

Если расхождения результатов определений превышают значения, указанные в табл. 3, то испытания повторяют на другом параллельно подготовленном образце. Если разница между тремя значениями вновь превысит значения, указанные в табл. 3, то испытания повторяют.

Результаты испытания округляют до целого числа.

Таблица 3

Допустимые расхождения результатов

Глубина проникания иглы (пенетрация) при 25 °С, 0,1 мм	Допускаемые расхождения между наибольшим и наименьшим определением, 0,1 мм
До 50	2
Св. 50 до 150	4
» 150 » 250	6
» 250	3 % от среднего арифметического значения

Сходимость

Два результата испытания, полученные одним исполнителем, признаются достоверными (с 95 %-ной доверительной вероятностью), если расхождение между ними не превышает значения, указанного в табл. 4.

Таблица 4

Сходимость результатов

Пенетрация при 25 °С, 0,1 мм	Сходимость, 0,1 мм
До 50	1
Св. 50	3 % от среднего арифметиче- ского

Содержание отчета

1. Наименование и цель работы.
2. Краткая характеристика выполненной работы.
3. Результаты эксперимента.
4. Вывод к проделанной работе.
5. Список использованной литературы.

Контрольные вопросы

1. Для каких веществ обычно определяют показатель пенетрации?
2. От каких физических свойств битумов зависит показатель пенетрации?
3. Какие ещё показатели регламентируют качество битумов в России?
4. Порядок проведения испытания согласно ГОСТ 11501-78.
5. Примерный компонентный состав окисленных битумов для дорожного строительства, % масс.
6. На какие эксплуатационные свойства битумов влияет показатель пенетрации?
7. Какие марки дорожных битумов допущены к применению в дорожном строительстве в разных климатических зонах России?
8. Что происходит со значением показателя пенетрации битума с течением времени при хранении? Почему?
9. Корреляция показателя пенетрации со значениями растяжимости, температуры хрупкости и температуры размягчения битумов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПРЕЛОМЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Цель работы – изучение метода определения коэффициента преломления нефтяных фракций.

Содержание работы

1. Ознакомиться с методическими рекомендациями к выполнению лабораторной работы.
2. Ознакомиться с инструкциями по работе с оборудованием.
3. Провести измерение коэффициента преломления образца нефтепродукта.
4. Обработать экспериментальные данные.
5. Сделать выводы по работе.

Основные определения и теория процесса

При переходе световых лучей из одной среды в другую меняется их скорость и направление – явление, названное рефракцией. Отношение синусов углов падения и преломления для одной и той же среды есть величина постоянная и называется коэффициентом (показателем) преломления:

$$n = \frac{\sin r}{\sin i}, \quad (5)$$

где r - угол падения; i - угол преломления луча; n - коэффициент (показатель) преломления.

Поскольку показатель преломления зависит от длины волны падающего света (γ) и от температуры среды (t), определение его проводят обычно в стандартных условиях, т.е. при определенных λ и t . Обычно измерение проводят при длине волны желтой линии спектра натрия ($\lambda = 589,3$ нм) и $t = 20$ °С. В этом случае для показателя преломления принято обозначение n_D^{20} .

Влияние температуры можно учесть с помощью формулы:

$$n_D^{20} = n_D^t - 0,004(20 - t), \quad (6)$$

где t - температура опыта, °С.

Изменяя угол падения, можно добиться положения, при котором $i = 90^\circ$ и $\sin i = I$. В этом случае наблюдается полное внутреннее отражение, и луч будет скользить по поверхности раздела сред. На этом явлении основано действие рефрактометров. Если источник света дает не параллельные лучи, то лучи с меньшим углом падения, чем лучи, испытывающие полное внутреннее отражение, будут отражаться от поверхности раздела сред, а лучи с большим углом падения будут проходить через эти среды.

Таким образом, в поле зрения прибора будут наблюдаться темная и светлая полосы с четкой границей раздела, которая отвечает углу падения луча, претерпевающего полное внутреннее отражение. Для его определения надо совместить эту границу с перекрестием в поле зрения прибора и отсчитать это значение на шкале прибора.

Показатель преломления является очень важной константой как для индивидуальных веществ, так и для нефтепродуктов. Известно, что показатель преломления тем меньше, чем больше в углеводородах относительное содержание водорода. При одинаковом содержании в молекуле атомов углерода и водорода показатель преломления у циклических соединений больше, чем у алифатических. Наибольшим показателем преломления обладают ароматические, наименьшим – парафиновые углеводороды. В гомологических рядах показатель преломления возрастает с ростом длины цепи, хотя есть и некоторые исключения.

Для быстрого и достаточно точного определения показателя преломления чаще всего используется рефрактометр Аббе с дневным или электрическим освещением.

Лабораторная работа

Перед началом работы необходимо проверить соединение термостатирующего кожуха призм рефрактометра с термостатом и установить заданную температуру. Затем промыть призмы прибора петролейным эфиром или гексаном, гептаном и т.п. После этого проверить правильность показаний прибора по дистиллированной воде ($n_D^{20} = 1,3330$).

Для этого нанести на поверхность призмы несколько капель воды с помощью тонкой пипетки и осторожно закрыть головку. Осветительное зеркало установить так, чтобы свет от источника поступал в осветительную призму и равномерно освещал поле зрения. Окуляр трубы установить таким образом, чтобы отчетливо видеть перекрестие нитей. Затем медленно перемещать дугу, добываясь совмещения границы светлой и темной частей с точкой пересечения нитей. Если в окуляре видны окрашенные края, их устранить вращением маховика компенсатора. По шкале прибора определить показатель преломления, при этом четвертый знак после запятой определить на глаз. Результат и температуру определения зафиксировать в отчете. Полученный результат сверить со справочными данными, введя поправку на температуру.

Определение показателя преломления нефтепродукта производится аналогично. При исследовании вязких продуктов их следует наносить деревянной палочкой. Результат определения рассчитывают как среднее арифметическое для двух параллельных опытов.

Контрольные вопросы

1. Опишите устройство оптической системы рефрактометра.
2. С помощью каких растворителей можно выделить из нефтепродуктов отдельные компоненты: насыщенные соединения, ароматику, масла, смолы и др.?
3. Примерные значения показателя преломления у различных компонентов нефти.
4. Какие адсорбенты обычно применяются для разделения смесей на адсорбционной колонке?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕНЗОЛА В НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЯХ И ТОВАРНЫХ БЕНЗИНАХ

Цель работы – экспериментальное исследование состава бензина на наличие экологически вредной примеси – бензола.

Содержание работы

1. Ознакомиться с методическими рекомендациями к выполнению лабораторной работы.
2. Ознакомиться с инструкциями по работе с оборудованием.
3. Провести оценку качества образца бензина методом ИК-спектроскопии.
4. Обработать экспериментальные данные.
5. Сделать выводы по работе.

Основные определения и теория процесса

Расширяющийся парк автотранспорта и борьба с загрязнением атмосферы от вредных выхлопных газов в настоящее время оказывают огромное воздействие на характеристики автомобильных бензинов и способы их производства. Современные автомобильные бензины должны сочетать в себе потребительские (эксплуатационные) свойства и отвечать требованиям экологического законодательства.

Для достижения требований мировых стандартов по антидетонационным свойствам и экологическим характеристикам необходимо прежде всего полностью исключить применение ТЭС (тетраэтилсвинца), повысить октановые характеристики, существенно снизить содержание серы, олефинов и ароматики, в частности бензола, осуществить замену избыточной ароматики на изопарафиновые углеводороды, ввести в состав бензинов кислородсодержащие добавки и необходимые присадки.

Современные требования к экологически чистым автомобильным бензинам представлены в таблице 5.

Таблица 5

Требования нормативных актов к экологически чистым современным автобензинам

Основные параметры	США	Западная Европа (ЕОС)
	Федеральные калифорнийские	
Давление насыщенных паров, кПа	Не более 50 CARB – 48	Не более 60
Дорожное октановое число, (ИОЧ+МОЧ)/2	Минимум 92	ИОЧ – минимум 95 МОЧ – минимум 85

Продолжение таблицы 5

Основные параметры	США Федеральные калифорнийские	Западная Европа (ЕОС)
Содержание свинца	Отсутствие	Отсутствие
Содержание суммарной ароматики, % об.	Не более 25 CARB – 22	Не более 35 30 к 2003 году
Содержание бензола, % об.	Не более 1	Не более 1
Содержание летучих олефиновых углеводородов, % об.	Не более 1	–
Суммарное содержание олефинов, % об.	Не более 6 CARB – 4	Не более 10
Содержание кислорода, % масс.	2,0–2,7	Не более 2,7
Содержание серы, ppm	Не более 150 CARB – 30 5–10 к 2005 г.	Не более 200 30 с 2003 г. 10 – с 2005 г.
Доля отгона бензина, % об. При 100 °С При 150 °С	– –	Не менее 50 Не менее 80
90 % бензина перегоняется при температуре, °С	Не выше 180 CARB – 165	85 % при температуре не выше 185

Во всех странах Европы в настоящее время используются автобензины с гарантированными октановыми и другими характеристиками, указанными в таблице.

Нефтеперерабатывающая промышленность России пока не готова к выпуску автомобильных бензинов, соответствующих мировым стандартам. В частности, чаще всего достижение высоких антидетонационных свойств (октанового числа) осуществляется за счет избыточного количества ароматических углеводородов, содержание которых строго ограничивается экологическими требованиями. В связи с изложенным большое значение приобретает выбор надежного мало затратного метода количественного определения ароматических углеводородов в нефтепродуктах, и частности, автобензинах. Среди существующих

аналитических методов определения ароматики в нефтепродуктах особое место занимает инфракрасная спектроскопия.

Основы инфракрасной спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия основана на способности поглощения веществом инфракрасного излучения. Поглощение излучения вызывает переходы между колебательными уровнями основного электронного состояния вещества. Кроме того, изменяются также и вращательные уровни энергии. Таким образом, ИК–спектр молекулы является колебательно-вращательным.

Нелинейная молекула, которая содержит N атомов, имеет $3N-6$ основных, фундаментальных, колебаний, а линейная $3N-5$. Помимо основных полос, отвечающих нормальным колебаниям, в спектре появляются полосы с частотами кратными частотам основного колебания, а также частотами, являющимися суммой и разностью частот основных колебаний. Эти полосы называют обертонами.

При рассмотрении колебаний атомов в молекуле обычно используют метод классической механики. При этом частота колебаний двухатомной молекулы описывается уравнением:

$$\nu = (1/2\pi c)\sqrt{k/\mu}, \quad (7)$$

где k – силовая постоянная связи; c – скорость света; μ – приведенная масса:

$$\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2). \quad (8)$$

В случае, когда в атомной группировке силовые постоянные связи или массы сильно отличаются от параметров остальной части молекулы, то колебания наблюдаются в узком интервале частот и проявляются в спектрах всех соединений, которые содержат эту группу. Такие колебания в узком диапазоне частот называются **характеристическими или групповыми**.

К характеристическим частотам относятся колебания групп, которые содержат легкий атом водорода, такие как $C-H$, $O-H$, $N-H$ и т.д.; и колебания групп с кратными связями $C=C$, $C\equiv C$, $C=N$, $C=O$ и т.д.

Для некоторых групп можно выделить такие колебания, при которых изменяются преимущественно длины связей или углы меж-

ду связями. При этом первое колебание называют **валентным**, а второе **деформационным**. Кроме того, необходимо помнить, что в каждом колебании принимают большее или меньшее участие соседние связи и прилежащие углы, другими словами не существует чисто валентных или чисто деформационных колебаний, за исключением линейных и плоских циклических молекул.

Установлено, что поглощение света химическим веществом, используемое в абсорбционном молекулярно-спектральном анализе, подчиняется следующим законам:

1. Закон Бугера-Ламберта – относительное количество поглощенного одной средой света не зависит от интенсивности падающего излучения;

2. Закон Бера – поглощение света пропорционально числу молекул поглощающего вещества.

При этом объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера выражается формулой:

$$D = \lg(I_0/I) = klc, \quad (9)$$

где D – оптическая плотность вещества при заданной длине волны(частоте); I_0 – интенсивность падающего луча; I – интенсивность света, прошедшего через вещество; k – коэффициент погашения, характеризующий поглощательную способность вещества; C – концентрация вещества, моль/л или г/л; l – толщина слоя вещества, см.

Важно отметить, что если закон Бугера-Ламберта всегда выполняется в очень широких пределах светового потока, то закон Бера имеет приблизительный характер и выполняется только при отсутствии заметных межмолекулярных взаимодействий. Закон Бугера-Ламберта-Бера справедлив для монохроматического излучения.

В настоящее время нашли широкое применение ИК-Фурье спектрометры, которые управляются компьютерами. Вся обработка полученных данных производится по специальным программам.

Оборудование и материалы

1. ИК-Фурье спектрометр ФСМ 1201.
2. Кювета с окнами из бромистого калия прозрачная до 440 см^{-1} . с толщиной слоя 25–30 микрон.
3. Пикнометры 20–50 мл.
4. Реагенты: бензол спектрально чистый и н-гептан

Порядок выполнения работы

Экспериментальная часть

Настоящая лабораторная работа построена на основе стандарта ASTM D 4053-98.

Настоящий метод позволяет определять процентное содержание бензола в различных видах бензинов. Этот метод применяется для определения концентрации бензола от 0,1 до 5 % об.

Этот метод не применим для бензинов, не содержащих оксигенаты.

Настоящий метод не учитывает погрешность анализа, вызванную присутствием толуола в бензинах.

Описание метода анализа.

Приготовление растворов

Образец исследуемого бензина используется для приготовления калибровочных растворов. В пикнометры заливают расчетное количество бензола для приготовления 1, 2, 3 и 4 % об. растворов бензола в анализируемом бензине. Все пикнометры заполняют анализируемым бензином до метки и тщательно перемешивают при комнатной температуре.

Спектральный анализ

Анализируемый бензин и приготовленные на его основе растворы бензола исследуют на ИК-Фурье спектрометре. Для снятия ИК-спектров используют кювету с толщиной слоя 25–30 микрон. В качестве кюветы сравнения используют одно окно из бромистого калия. Спектры в диапазоне $400 \text{ до } 800 \text{ см}^{-1}$. Для каждой стандартной смеси и пробы бензина производят замеры оптической плотно-

сти: в точке максимума при 673 см^{-1} (полоса бензола), а при 500 см^{-1} – положение базовой линии.

Расчетная часть

Полученные значения оптической плотности бензола делят на толщину кюветы в мм, а затем откладывают на оси Y , и строят кривую, откладывая объемные проценты добавленного бензола на оси X , в соответствии с уравнением:

$$D/l = kC + D_0/l, \quad (10)$$

где D_0 – оптическая плотность анализируемого бензина без добавки бензола; D – оптическая плотность раствора бензола в анализируемом бензине; C – концентрация добавленного бензола в анализируемом бензине, % об.; k – коэффициент погашения бензола; l – толщина слоя, мм.

Полученную кривую обсчитывают методом наименьших квадратов, как уравнение прямой линии, и экстраполируют на ось X при нулевом значении оптической плотности.

Точка пересечения прямой с осью X является значением концентрации бензола в исследуемом бензине взятой со знаком плюс.

Результаты замеров и расчетов заносят в таблицу 6.

Таблица 6

Результаты замеров и расчетов

Концентрация добавленного бензола, % об.	Оптическая плотность полосы при 673 см^{-1}	Оптическая плотность базовой линии при 500 см^{-1}	Оптическая плотность с учетом базовой линии, D	D/l

Содержание отчета

1. Наименование и цель работы.
2. Краткая характеристика выполненной работы.
3. Результаты эксперимента:
 - а) спектры исследованных растворов;
 - б) таблица “Результаты замеров и расчетов”;

в) график “Зависимость удельной оптической плотности от концентрации добавленного бензола”;

г) результат обработки графика методом наименьших квадратов с коэффициентов корреляции;

д) результат определения – концентрация бензола в исследуемом бензине.

4. Привести вывод к проделанной работе.

5. Список использованной литературы.

Контрольные вопросы

1. Что такое оптическая плотность?

2. Сформулируйте закон Бугера-Ламберта-Бера.

3. Обоснуйте важность определения содержания ароматических углеводородов в бензине.

4. Какие относительно экологически безопасные методы повышения октанового числа бензинов Вы знаете?

5. Что такое характеристические колебания?

6. В чем преимущества и недостатки ИК-спектроскопии по сравнению с другими спектральными методами анализа.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОКСА

Цель работы изучить метод оценки микроструктуры нефтяного кокса, основанный на сравнении микроструктур испытуемых коксов с контрольной шкалой микроструктур.

Содержание работы

1. Ознакомиться с методическими рекомендациями к выполнению лабораторной работы.

2. Ознакомиться с инструкциями по работе с оборудованием.

3. Выполнить анализ нефтяного кокса.

4. Обработать экспериментальные данные.

5. Сделать выводы по работе.

Оборудование и материалы: микровизор, ступка фарфоровая с пестиком № 2 по ГОСТ 9147-80; сита с сеткой № 1, 2 и 4 по ГОСТ 6613-86 и ГОСТ 3306-88; электроплитка по ГОСТ 14919-83; электропечь сопротивления камерная лабораторная типа СНОЛ-1, 6, 2, 5, 1/11 – ИЗ УХЛ 4.2; кастрюля фарфоровая № 1 по ГОСТ 9147-80; шпатель фарфоровый № 1 по ГОСТ 9147-80; ложка фарфоровая № 2 по ГОСТ 9147-80; шеллак чешуйчатый.

Основные определения и теория процесса

Нефтяной кокс является попутным продуктом переработки мазута на моторное масло. Среди альтернативных природному газу видов топлива он имеет наилучшие потребительские свойства. Рассмотрены варианты использования нефтекокса в производстве цемента и извести.

Моторное топливо является основным продуктом коксования мазута, а нефтяной кокс – попутным. Нефтекоксы широко используются в качестве исходного сырья в производстве электродов для дуговых электропечей. Его применение в указанном качестве и в других производствах ограничивается содержанием серы.

Нефтяной кокс – основное сырье для производства анодов алюминиевых электролизеров. Качество кокса во многом определяет технологию, экологию и экономику производства алюминия. С точки зрения производителей алюминия, нефтяной кокс должен обладать следующими свойствами: минимальной зольностью и отсутствием каталитических примесей, высокой стойкостью к кислороду и СО, низкой пористостью и удельным электросопротивлением, механической прочностью, приемлемой для обработки, и хорошей микроструктурой. Нефтяной кокс производят из остатков переработки нефти и вторичных нефтепродуктов. В силу особенностей технологии качество нефтяного кокса является компромиссом между получением светлых нефтепродуктов и сырья для коксования

Содержание отчета

1. Наименование и цель работы.
2. Краткая характеристика выполненной работы.
3. Результаты эксперимента.

4. Выводы по полученным экспериментальным данным.
5. Список использованной литературы.

Порядок выполнения работы **Экспериментальная часть**

Подготовка к анализу. Объединенную пробу кокса дробят до размера зерен 0 – 10 мм, перемешивают и сокращают до 1 кг квартованием или при помощи механического делителя, затем снова перемешивают и квартованием сокращают до 0,1 – 0,2 кг. Пробу кокса рассеивают через сита с сетками № 2 и 4. Частицы кокса, не прошедшие через сито с сеткой № 4, измельчают до получения зерен размером 2 – 4 мм. Частицы кокса размером менее 2 мм отбрасывают. Зерна размером 2 – 4 мм, полученные при первом, втором и последующих отсевах, соединяют и тщательно перемешивают. Из подготовленной средней пробы отбирают квартованием 6 – 8 г кокса для приготовления одного штабика.

Приготовление шлифов-штабиков. Прессование. 6 - 8 г подготовленной пробы помещают в фарфоровую кастрюлю и нагревают на электроплитке до температуры плавления шеллака (60 ± 5) °С. К нагретому коксу прибавляют предварительно измельченный и просеянный через сито с сеткой № 1 шеллак в количестве $\frac{1}{3}$ - $\frac{1}{2}$ объема кокса. Смесь по мере плавления шеллака тщательно перемешивают шпателем до образования однородной массы. Полученную массу помещают в пресс-форму и прессуют вручную с помощью плунжера в течение 10-15 с. Снимают матрицу с основания и плунжером выталкивают из нее готовый штабик. Для анализа из каждой пробы готовят два штабика. Допускается готовить один штабик, подвергая обработке оба торца штабика, как указано ниже, и анализируют каждый шлиф самостоятельно.

Шлифование. Приготовленные штабики шлифуют вручную движением по восьмерке на матовых стеклах с последовательным использованием смоченных водой корундовых микропорошков марок М-28; М-14; М-7 или марки М-5. Шлифование всегда начинают с более крупного микропорошка. При переходе одного порошка к другому шлифуемую поверхность штабика промывают водой до удаления остатков микропорошка, чтобы не перенести более круп-

ный микропорошок или загрязнение в последующую стадию обработки. Процесс шлифования считают законченным, если на поверхности штабика нет видимых царапин, завалов и на ней четко видны границы зерен.

Проведение анализа. Микровизор настраивают для работы и устанавливают увеличение 100 . Оценку микроструктуры кокса, наблюдаемую на экране или в окуляре микроскопа, проводят методом сравнения, пользуясь контрольной шкалой микроструктур и таблицей 7, перемещая шлиф-штабик перед объективом через одинаковые интервалы, с помощью микровинтов предметного столика. Микроструктуру в каждом поле зрения оценивают в баллах по преобладающей структурной составляющей или средневзвешенной величине, если в поле зрения две или более структурных составляющих. Суммарное число анализируемых полей зрения для каждого штабика должно быть не менее 30 при равномерном распределении их в плоскости шлифа.

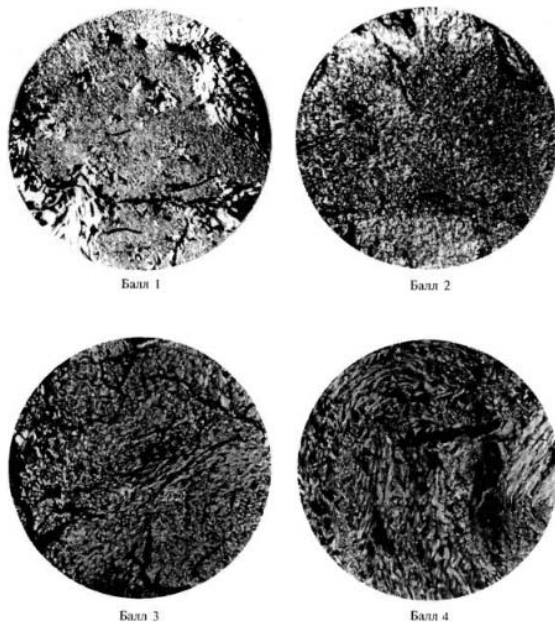
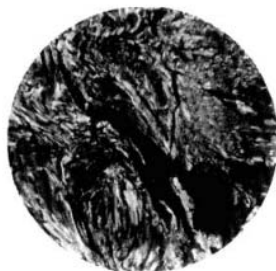


Рис.3. Контрольная шкала микроструктур



Балл 5

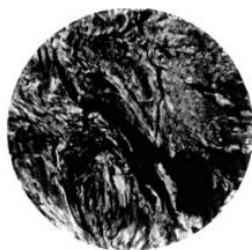


Балл 6



Балл 7

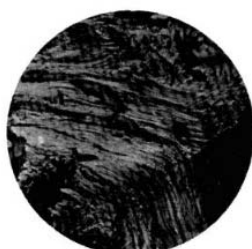
Рис.3. Контрольная шкала микроструктур (продолжение)



Балл 6



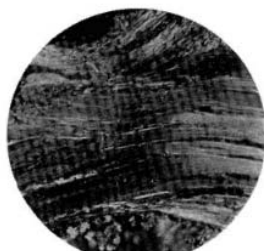
Балл 7



Балл 8



Балл 9



Балл 10

Рис.3. Контрольная шкала микроструктур (продолжение)

Таблица 7

Таблица результатов

№, п/п	Балл	Частота оценки микроструктуры кокса	Относительная частота, %
1			
2			
..			
30			

Расчетная часть

Оценку микроструктуры в баллах вычисляют по нижеприведенной формуле с точностью до второго десятичного знака с последующим округлением до первого десятичного знака:

$$B = \frac{\sum_{i=1}^n B_i}{n}, \quad (11)$$

где: B_i – оценка структуры i -го поля зрения; n – количество проанализированных полей зрения, шт.

Относительную частоту (Ч) в процентах вычисляют по формуле:

$$Ч = \frac{n \cdot 100}{60}, \quad (12)$$

где: n – частота оценки микроструктуры кокса каждым из баллов; 60 – количество полей зрения при анализе двух штабиков.

Контрольные вопросы

1. Что называется рядовым коксом?
2. Что называется игольчатым коксом?
3. Какое лучшее сырье в получении нефтяного кокса?
4. Основные потребители нефтяного кокса?
5. Основные потребители игольчатого кокса?
6. Принципиальная схема установки замедленного коксования.
7. Влияние примесей в сырье на качество получаемого кокса.
8. Получение малосернистого нефтяного кокса.

Библиографический список

1. ГОСТ 32513-2013. Бензин неэтилированный. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014, 12 с.
2. ГОСТ Р 51930-2002. Бензины автомобильные и авиационные. Определение бензола методом инфракрасной спектроскопии. М.: Стандартинформ, 2005, 5 с.
3. ГОСТ 2477-2014. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды. М.: Стандартинформ, 2018, 12 с.
4. ГОСТ 11501-78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы. М.: Стандартинформ, 2003, 7 с.
5. ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. М.: Изд-во стандартов, 1985, 48 с.
6. Химия нефти/ Под ред. З.И. Сюняева М.: Химия, 1984. 360 с.
7. Глущенко И. М. Теоретические основы технологии горючих ископаемых. М.: Metallurgia, 1990. 296 с.
8. Камнева А. И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия, 1990. 228 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Лабораторная работа № 1 Определение содержания ароматических углеводородов в нефтяных фракциях.....	4
Лабораторная работа № 2 Определение содержания воды в товарных нефтях.....	11
Лабораторная работа № 3 Определение содержания парафиновых углеводородов нормального строения в нефтяных фракциях	17
Лабораторная работа № 4 Определение пенетрации битумов.....	19
Лабораторная работа № 5 Определение коэффициента преломления нефтяных фракций и нефтепродуктов.....	25
Лабораторная работа № 6 Определение бензола в нефтяных фракциях и товарных бензинах.....	27
Лабораторная работа № 7 Определение микроструктуры кокса.....	34
Библиографический список.....	Ошибка! Залка не определена.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ И УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Методические указания к лабораторным работам
для студентов магистратуры направления 18.04.01*

Сост.: *Е.В. Саламатова, А.С. Ивкин*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой
химических технологий и переработки энергоносителей

Ответственный за выпуск *Е.В. Саламатова*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 26.06.2019. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 2,4. Усл.кр.-отт. 2,4. Уч.-изд.л. 2,1. Тираж 50 экз. Заказ 599. С 212.

Санкт-Петербургский горный университет
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2