

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Курганский государственный университет»

Кафедра физической и прикладной химии

ОСНОВЫ НЕФТЕХИМИИ

Методические указания
для подготовки к лабораторным занятиям
для студентов направления подготовки 23.03.03
«Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов»
Направленность: «Автомобильный сервис»

Курган 2019

Кафедра «Физическая и прикладная химия»

Дисциплина: «Основы нефтехимии» (направление подготовки 23.03.03 «Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов», направленность «Автомобильный сервис»)

Составитель: канд. хим. наук Рыкова А. И.

Утверждены на заседании кафедры

«20» мая 2019 г.

Рекомендованы методическим советом университета

«14» марта 2019 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Занятие № 1. <i>Углеводороды нефтей и нефтепродуктов.</i>	6
Занятие № 2. <i>Кислородсодержащие соединения.</i>	12
Занятие № 3-4. <i>Определение плотности, показателя преломления и кинематической вязкости нефтепродуктов.</i>	15
Занятие № 5. <i>Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов путем прямой перегонки и ректификации.</i>	24
Занятие № 6. <i>Определение кислотного числа нефтепродукта.</i>	28
Занятие № 7. <i>Очистка нефтепродуктов от ароматических углеводородов адсорбцией на адсорбционной колонке.</i>	30
Приложения	33
Библиографический список	38

ИНСТРУКЦИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

1 Лабораторные работы практикума студенты проводят небольшими группами по 2–4 человека на постоянном рабочем месте (часть химического стола).

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

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

4 Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя, а так же производить в лаборатории работы, не связанные с выполнением задания.

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

6 Каждый опыт нужно проводить не торопясь, внимательно прочитав содержание методики и обратив особое внимание на последовательность прибавления реактивов. Если есть неясность в проведении опыта, обязательно перед началом работы выяснить все вопросы с лаборантом или преподавателем.

7 При проведении опытов с легковоспламеняющимися жидкостями (этиловым спиртом, ацетоном, бензолом и др. соединениями) необходимо использовать небольшие количества веществ, а нагрев проводить на водяной или песчаной бане. Избегать открытого огня!

8 Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус; ни в коем случае нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

9 Категорически запрещается выносить из лаборатории какие-либо реактивы.

10 Будьте внимательны при проведении опытов, сопровождаемых нагреванием исходных реагентов на пламени спиртовки:

- пользуйтесь держателями для пробирок во избежание ожогов рук;
- отверстие нагреваемой пробирки должно быть направлено в сторону, противоположную от работающего, во избежание попадания горячей реакционной массы на одежду и открытые части тела в случае непредвиденного выброса содержимого пробирки;
- в случае резкого вскипания реакционной массы необходимо убрать пробирку с содержимым из зоны нагрева.

11 Особенно внимательно следует работать с легко воспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ). Они воспламеняются и быстро горят, выделяя тепло в 10 раз интенсивнее, чем древесина. В зависимости от температуры вспышки ЛВЖ можно условно разделить на три группы:

а) особо опасные: бензин, гексан, ацетон, эфир и др.;

б) постоянно опасные: бензол, диоксан, гептан, лигроин, толуол, этанол и др.;

в) опасные при повышенной температуре: бромбензол, бутанол, керосин, пропанол, стирол, уксусная кислота, хлорбензол и др. Поэтому при работе с ЛВЖ следует:

- не допускать попадания горючих паров в атмосферу (предотвращать образование пожароопасных смесей);
- исключить возможность воспламенения (не нагревать ЛВЖ на открытом огне);
- не выливать отходы ЛВЖ в канализацию.

12 В опытах, где используется металлический натрий, необходимо соблюдать особую осторожность:

- хранить металлический натрий под слоем керосина;
- не допускать соприкосновения натрия с водой;
- не брать натрий руками, а доставать его пинцетом или щипцами;
- нарезать металлический натрий нужно на сухой фильтровальной бумаге, предварительно очистив его от окисной пленки;
- неиспользованные кусочки натрия и отходы ни в коем случае не бросать в раковину или мусорный ящик, а отдать лаборанту;

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

14 При возникновении пожара необходимо:

- немедленно выключить все электрические приборы;
- убрать все горючие вещества подальше от огня;
- засыпать песком или накрыть одеялом очаг пожара;
- большое пламя тушить огнетушителем;
- загоревшуюся одежду накрыть войлочным одеялом и не снимать, пока не погаснет пламя;
- о пожаре сообщить дежурному пожарной охраны или по 01, 112.

15 Первая помощь при ожогах и отравлениях:

- при термических ожогах немедленно сделайте примочку раствором перманганата калия или этиловым спиртом, а затем смажьте обожженное место мазью от ожогов;
- при ожогах кислотами промойте хорошо обожженное место сильной струей воды, а затем слабым раствором соды и снова водой;
- при ожогах едкими щелочами хорошо промойте ожог проточной водой, а затем разбавленной уксусной кислотой и снова водой;
- при всех случаях ранений, ожогов и отравлений после оказания первой помощи пострадавшему его направляют в здравпункт или поликлинику.

Занятие № 1

Углеводороды нефтей и нефтепродуктов

Введение

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

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

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

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

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


Алкены (этиленовые, непредельные, ненасыщенные, олефины) – углеводороды, в молекулах которых между двумя атомами углерода имеется двойная связь. Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии гибридизации sp^2 . Двойная связь представляет собой сочетание одинарной σ -связи, образованной за счет осевого перекрывания гибридизованных sp^2 -орбиталей, и π -связи, образованной за счет бокового перекрывания негибридизованных p -орбиталей. Общая формула алкенов C_nH_{2n} .

Алкены – это самый реакционноспособный тип углеводородов. В основном реакции идут за счет раскрытия двойной π -связи под действием различных реагентов, поскольку π -связь намного слабее, чем σ -связь. Основные типы реакций алкенов – присоединение по месту разрыва двойной связи, полимеризация, окисление.

Циклоалканы (полиметиленовые, циклопарафины) – являются, как и алканы, предельными, насыщенными углеводородами, все атомы углерода в которых находятся в состоянии гибридизации sp^3 . Атомы углерода в незамещенных циклоалканах замкнуты в цикл. В нефтях найдены циклические углеводо-

роды с пятью и шестью атомами углерода в цикле, поэтому такие циклоалканы получили название нафтенов. Общая формула циклоалканов C_nH_{2n} .

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

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

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

Наиболее характерными для аренов являются реакции замещения водорода в бензольном кольце. При наличии в бензольном кольце заместителей следующая группа встает не в любое, а в строго определенное положение по отношению к первой. Заместители, которые облегчают проведение реакций и посылают следующую группу в *орто*-, и *пара*-положения по отношению к себе, называются заместителями (ориентантами) I рода. Это алкильные группы $Alk-$ (CH_3- , C_2H_5- и т. п.), группы $-OH$, $-NH_2$, а также галогены (однако последние затрудняют протекание реакции). Заместители, которые затрудняют реакции и посылают следующую группу в *мета*-положение по отношению к себе, называются заместителями (ориентантами) II рода. К ним относятся: $-NO_2$, $-SO_3H$, $-COOH$, $-C\equiv N$, $-CHO$.

Арены являются высокооктановыми компонентами моторных топлив, однако часто токсичными. Циклоалканы и нормальные (неразветвленные) алканы обладают низкими октановыми числами. Наиболее ценными компонентами бензинов являются разветвленные алканы.

Порядок выполнения работы

Опыт 1. Химические свойства гексана и циклогексана

Гексан и циклогексан представляют собой бесцветные прозрачные жидкости с характерным запахом. Температуры их кипения $68,7^\circ C$ и $81,4^\circ C$, плотности $\rho^{20} = 0,6548$ и $0,7786$ г/см³, соответственно.

1.1 Отношение к кислотам

В две пробирки наливают по 1 мл гексана и циклогексана, затем в каждую добавляют по ~1 мл конц. H₂SO₄. Встряхивают пробирки, отмечают отсутствие протекания в них каких-либо реакций.

1.2 Отношение к щелочам

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

1.3 Отношение к окислителям

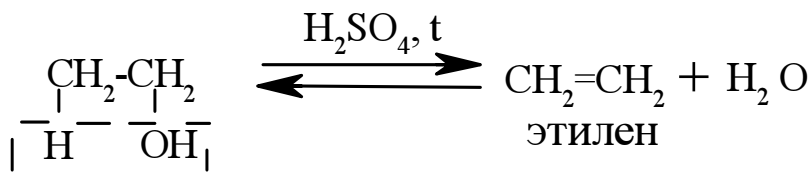
В качестве окислителя используют раствор перманганата калия, однако обесцвечивание раствора KMnO₄ не происходит даже при встряхивании и нагревании.

1.4 Отношение к галогенам

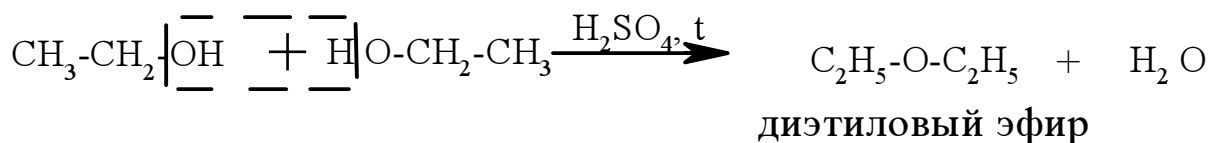
В две пробирки, содержащие по 1 мл гексана и циклогексана, добавляют по несколько капель бромной воды желтого цвета. Обесцвечивания растворов не происходит.

Опыт 2. Получение и свойства этилена

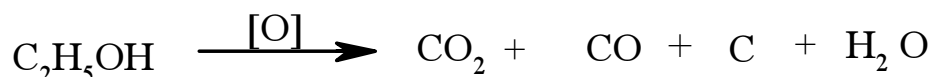
Готовят заранее две пробирки: с бромной водой и с раствором перманганата калия. В третью, сухую пробирку помещают 1 мл этилового спирта и осторожно приливают 2 мл концентрированной серной кислоты. В разогретую смесь бросают кипелки, закрывают пробирку газоотводной трубкой и начинают медленно и осторожно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



Возможно также протекание побочной реакции межмолекулярной дегидратации:



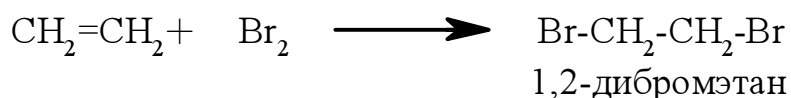
Реакционная смесь при этом часто темнеет из-за образования углерода:



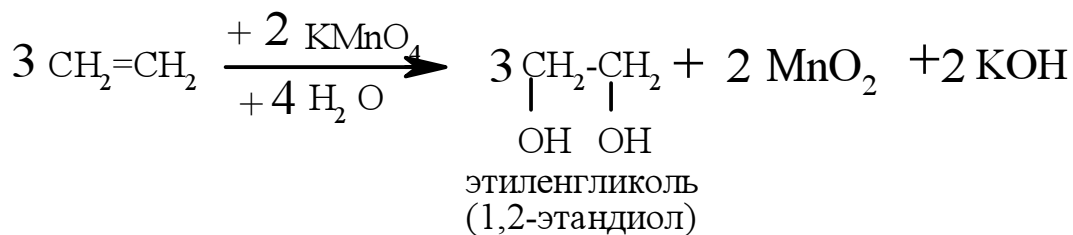
Как только из реакционной пробирки начинает выделяться этилен, опускают газоотводную трубку поочередно в пробирки с бромной водой и перманганатом калия. Наблюдают, как при пропускании газа через приготовленные растворы они постепенно обесцвечиваются (во время опыта полезно подводя-

щую газ трубочку время от времени вынимать из пробирок с раствором брома и перманганата калия и встряхивать содержимое пробирок) в результате протекания следующих реакций:

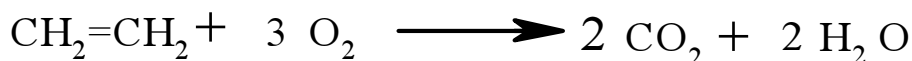
а) галогенирование (присоединения брома):



б) окисление:

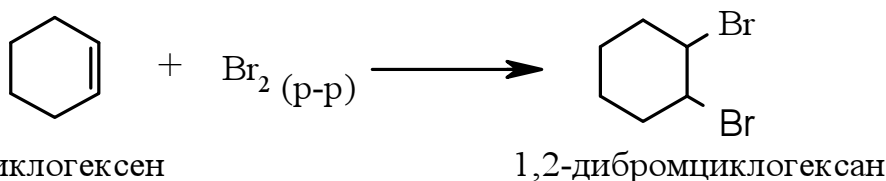
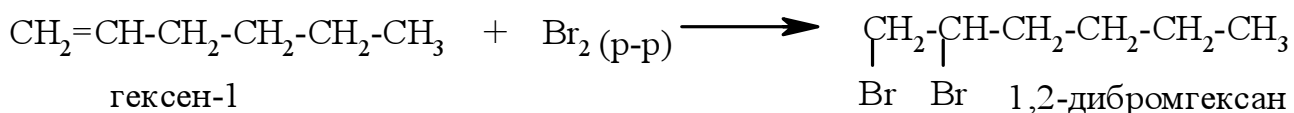


Затем, не прекращая нагревания пробирки со смесью спирта и кислоты, газоотводную трубку поворачивают отверстием вверх и зажигают выделяющийся этилен.



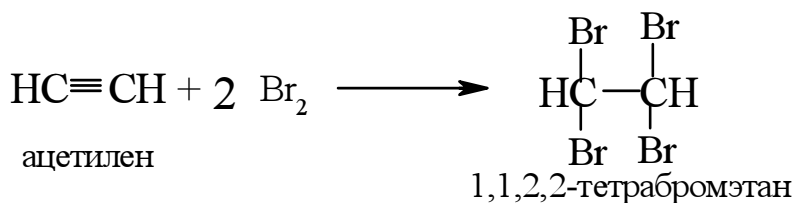
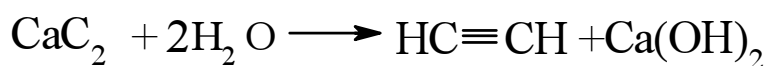
Опыт 3. Бромирование гексена и циклогексена

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



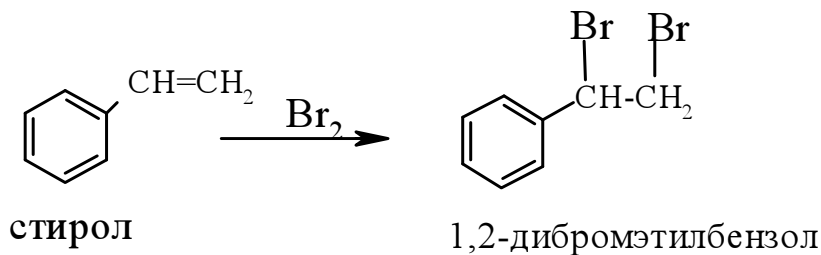
Опыт 4. Получение и свойства ацетилена

В сухую пробирку помещают кусочки карбида кальция, затем прикапывают несколько капель воды и быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. В пробирке наблюдается вспенивание за счет выделения газа. Опускают газоотводную трубку в пробирки с заранее приготовленными растворами бромной воды и перманганата калия. Наблюдается обесцвечивание растворов:



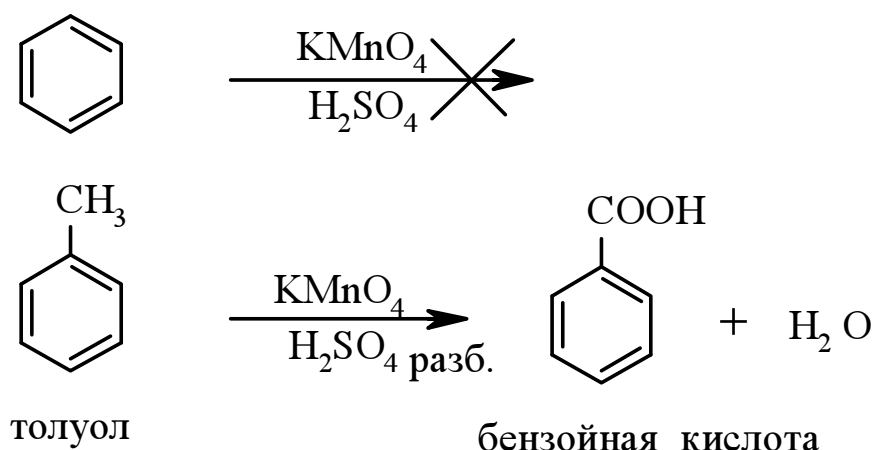
Опыт 5. Бромирование стирола

В пробирку помещают ~1 мл стирола и добавляют 1-2 мл бромной воды. Пробирку встряхивают и наблюдают обесцвечивание бромной воды.



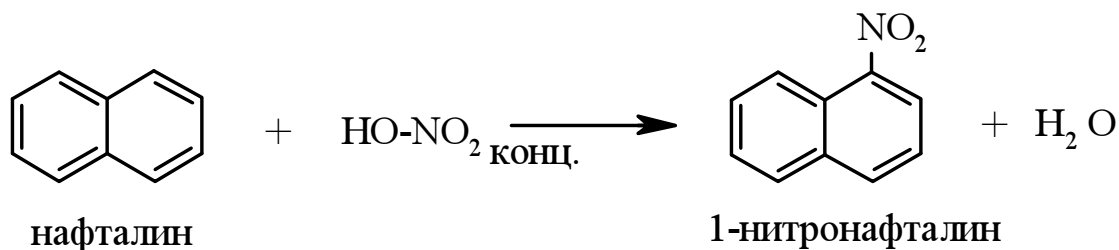
Опыт 6. Окисление толуола

В две пробирки помещают по несколько капель (3-4 капли) раствора перманганата калия и разбавленной серной кислоты и затем добавляют в одну пробирку ~0,5 мл бензола, а в другую – такое же количество толуола. Сильно встряхивают обе пробирки. Наблюдают, что смесь, содержащая бензол, не изменяет окраски, а в пробирке с толуолом розовая окраска постепенно исчезает. Бензол весьма устойчив к действию окислителей, а гомологи бензола окисляются сравнительно легко с образованием бензойной кислоты:



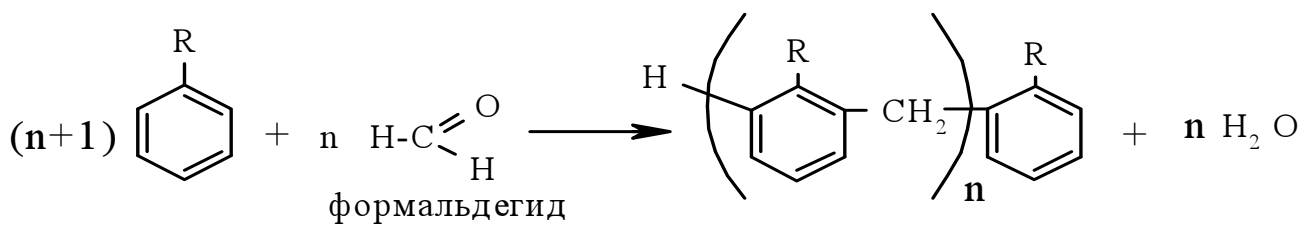
Опыт 7. Нитрование нафталина

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



Опыт 8. Конденсация с формалином (формалитовая реакция – *качественная проба* на присутствие ароматических соединений)

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



Вопросы для самоконтроля

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

9 Напишите схемы реакций бромирования: а) толуола; б) анилина; в) фенола; г) нитробензола. Укажите, в каких случаях необходимо использовать катализатор. Назовите образующиеся соединения.

10 Напишите схемы реакций сульфирования: а) бензола; б) толуола; в) фенола. Назовите образующиеся соединения.

11 Напишите схемы реакций нитрования: а) бензола; б) толуола; в) нафталина. Назовите образующиеся соединения.

12 В чем суть «формалитовой реакции»? Напишите схему этой реакции.

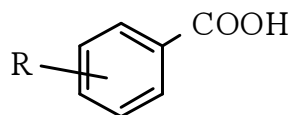
Занятие № 2

Кислородсодержащие соединения

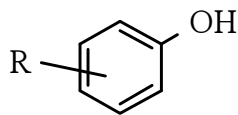
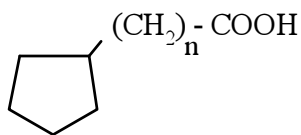
Введение

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

Содержание кислорода в нефтях невелико (0,1-2 %). Кислородсодержащими соединениями нефти являются нефтяные кислоты



(алифатические R-COOH, ароматические , нафтеновые



) и фенолы .

Значительное количество кислорода содержится в смолистых веществах (асфальтеновые кислоты).

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

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

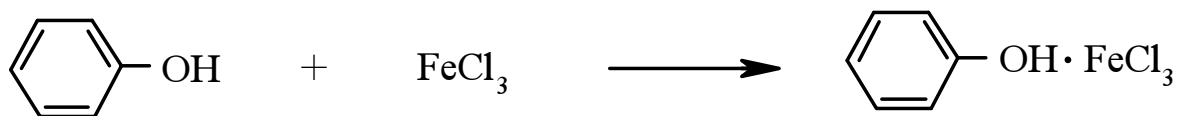
Порядок выполнения работы

Опыт 1. Растворимость фенола в воде

В пробирку помещают шпателем ~1 г фенола и добавляют ~ 4-5 мл воды. Отмечают, что фенол плохо растворяется даже при встряхивании. Разливают суспензию в три пробирки. Одну из пробирок нагревают и отмечают полное растворение фенола.

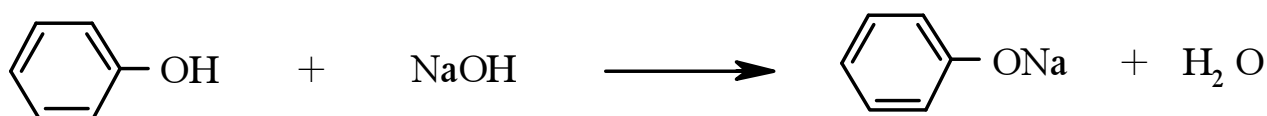
Опыт 2. Цветная реакция на фенол

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

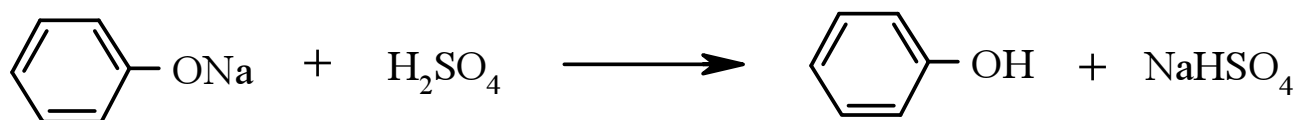


Опыт 3. Получение фенолята натрия

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

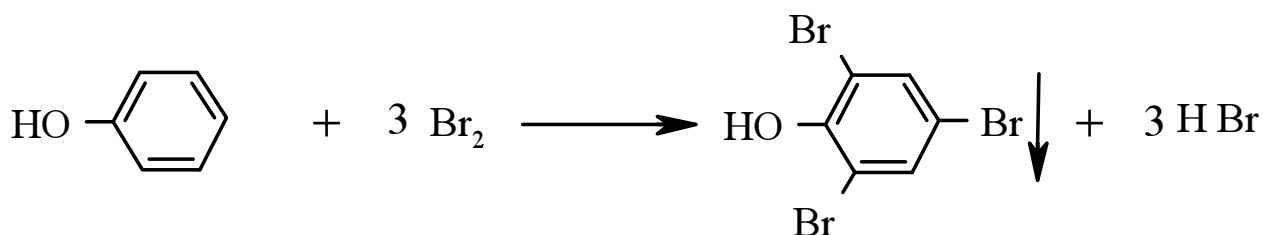


К полученному прозрачному раствору добавляют по каплям разбавленный раствор серной кислоты – появляется эмульсия из-за выделения исходного фенола.



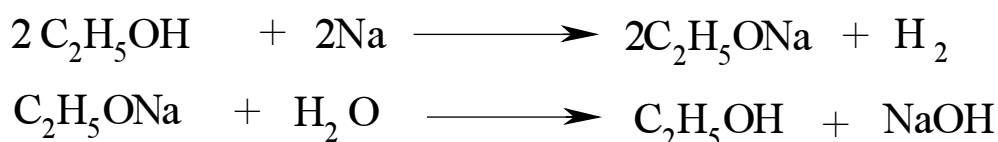
Опыт 4. Получение трибромфенола

В третью пробирку с водной эмульсией фенола добавляют по каплям при постоянном перемешивании бромную воду. Образуется хлопьевидный осадок белого цвета 2,4,6-трибромфенола.



Опыт 5. Образование и гидролиз алкоголятов

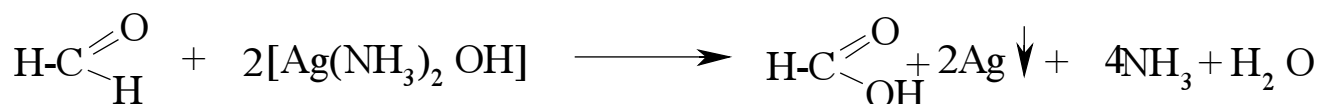
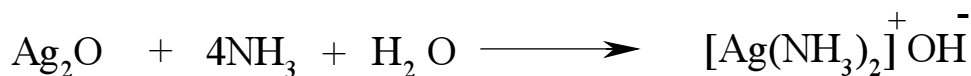
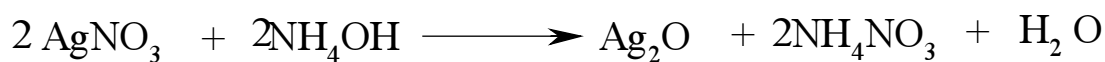
В сухую пробирку помещают маленький кусочек металлического натрия. Добавляют 3 мл этилового спирта и закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Подносят конец газоотводной трубки к пламени горелки. У отверстия газоотводной трубки воспламеняется выделяющийся водород. Оставшийся на дне пробирки беловатый остаток этилата натрия растворяют в 2-3 мл дистиллированной воды, добавляют 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина – появляется малиновое окрашивание.



Опыт 6. Окисление альдегидов соединениями серебра (реакция серебряного зеркала)

К раствору формальдегида приливают 1 мл свежеприготовленного аммиачного раствора окиси серебра и добавляют 2-3 капли разбавленного раствора щелочи. Пробирку встряхивают и ставят в штатив.

Объясните появление в пробирке пузырьков газа.



Опыт 7. Растворимость в воде различных кислот

В три пробирки помещают небольшое количество уксусной (CH_3COOH), бензойной ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) и смесь нафтеновых кислот. В каждую пробирку добавляют по 3-4 мл воды. Наблюдают быстрое растворение уксусной кислоты. Бензойная и нафтеновые кислоты при комнатной температуре растворяются плохо. При нагревании эти кислоты растворяются, а при охлаждении вновь образуются их водные эмульсии.

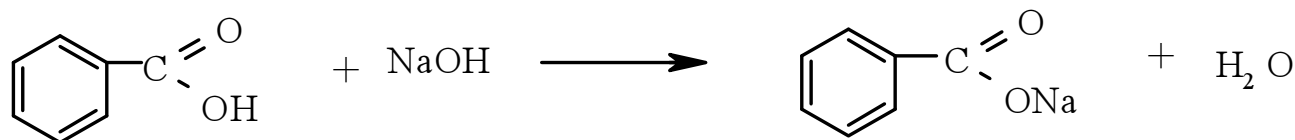
Оставьте содержимое пробирок для дальнейших опытов.

Опыт 8. Взаимодействие уксусной кислоты с магнием

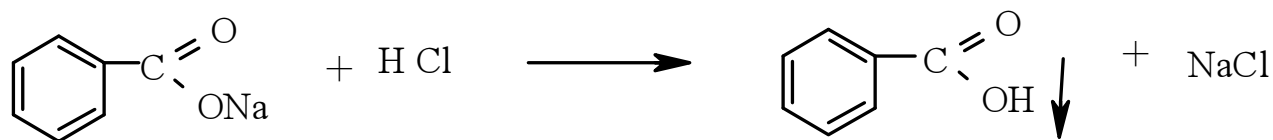
В пробирку с раствором уксусной кислоты (из опыта 7) помещают немного металлического магния. Наблюдают выделение пузырьков газа. Составьте уравнение реакции.

Опыт 9. Взаимодействие кислот со щелочами и содой

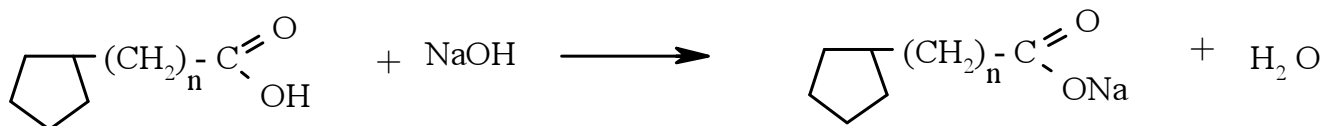
9.1 К содержимому пробирки с водной суспензией бензойной кислоты (из опыта 7) добавляют раствор гидроксида натрия, встряхивают. Наблюдают растворение бензойной кислоты.



К полученному прозрачному раствору натриевой соли бензойной кислоты добавляют несколько капель раствора соляной кислоты. Наблюдают вновь образование хлопьев бензойной кислоты.



9.2 К пробирке с водной эмульсией нафтеновых кислот (**из опыта 7**) приливают раствор щелочи. Встряхивают пробирку и наблюдают образование прозрачного раствора вследствие получения водорастворимых солей.



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

Вопросы для самоконтроля

- 1 В одну пробирку поместим раствор фенола, в другую – масляную (бутановую) кислоту. Как определить, в какой пробирке находится фенол, а в какой – кислота?
- 2 Как разделить бензольный раствор смеси фенола и уксусной кислоты?
- 3 Может ли быть получен с участием фенола (как одного из компонентов) сложный эфир? Если да, приведите пример реакции.
- 4 Какие вещества обладают моющим действием? Приведите примеры.
- 5 В чём заключается механизм моющего действия? Роль явления солубилизации.

Занятие № 3-4

Определение плотности, показателя преломления и кинематической вязкости нефтепродуктов

I Подготовка к анализу. Удаление механических примесей

Механические примеси содержатся в сырой нефти в виде песка, глинистых минералов и различных солей, которые находятся во взвешенном состоянии. При исследованиях нефтей большое содержание механических примесей может в значительной степени повлиять на правильность определения таких показателей, как плотность, молекулярная масса, коксуемость, содержание серы, азота, смолисто-асфальтеновых веществ и микроэлементов. В процессе переработки нефти в нефтепродукты могут попасть продукты коррозии аппаратов и трубопроводов, мельчайшие частицы отбеливающей глины, минеральные со-

ли. Загрязнение нефти и нефтепродуктов может происходить также при хранении и транспортировке.

Механические примеси в топливе могут привести к засорению топливопроводов, фильтров, увеличению износа топливной аппаратуры, нарушению питания двигателя. Эти же примеси в маслах и смазках могут вызвать закупорку маслопроводов, поломку смазочной аппаратуры, образование задиров на трущихся поверхностях.

Из механических примесей наиболее опасными являются песок и другие твердые частицы, истирающие металлические поверхности.

Методы определения общего содержания механических примесей основаны на способности всех органических компонентов нефти растворяться в органических растворителях. Нерастворившийся остаток, задерживаемый фильтром при фильтровании раствора нефти или нефтепродукта, и характеризует содержание в них механических примесей.

Перед началом проведения аналитических работ следует очистить нефть и нефтепродукты от механических примесей обычными методами фильтрования.

II Плотность

Плотностью называется масса единицы объема вещества (нефти, нефтепродукта). Единицей плотности в системе СИ является $\text{кг}/\text{м}^3$.

В исследовательской практике определяется относительная плотность. Относительной плотностью называется отношение плотности нефти или нефтепродукта при $20\text{ }^\circ\text{C}$ к плотности дистиллированной воды (эталонного вещества) при $4\text{ }^\circ\text{C}$, т. е. отношение массы нефти или нефтепродукта при $20\text{ }^\circ\text{C}$ к массе такого же объема дистиллированной воды при $4\text{ }^\circ\text{C}$. Относительную плотность обозначают ρ . Умножив значение относительной плотности на 1000, можно получить плотность в $\text{кг}/\text{м}^3$. Плотность нефти и нефтепродукта зависит от температуры.

Значение плотности для характеристики нефтей и нефтепродуктов

Плотность принадлежит к числу наиболее распространенных показателей, применяемых при исследовании нефтей и нефтепродуктов. Особое значение этот показатель имеет при расчете массы нефтепродуктов, занимающих данный объем, и, наоборот, объема нефтепродуктов, имеющих определенную массу. Это очень важно как для конструктивно-расчетных исследований, так и для практической работы на местах производства, транспортировки и потребления нефтепродуктов.

Если принять во внимание, что основная масса нефтепродуктов падает на долю углеводородов, а последние в подавляющей части состоят из трех основных классов – парафинов, нафтенов и ароматических углеводородов, заметно

различающихся по величине плотности для соединений с одинаковым числом атомов в молекуле, то можно сделать вывод, что величина плотности будет до известной степени характеризовать не только состав и происхождение продукта, но также и его качество.

В самом деле, при прочих равных показателях качества нефтепродуктов можно считать, что более высокая плотность указывает на большее содержание ароматических компонентов, а более низкая – на большее содержание углеводов, и с этим положением приходится считаться не только в процессе производства, но и в процессе потребления нефтепродуктов.

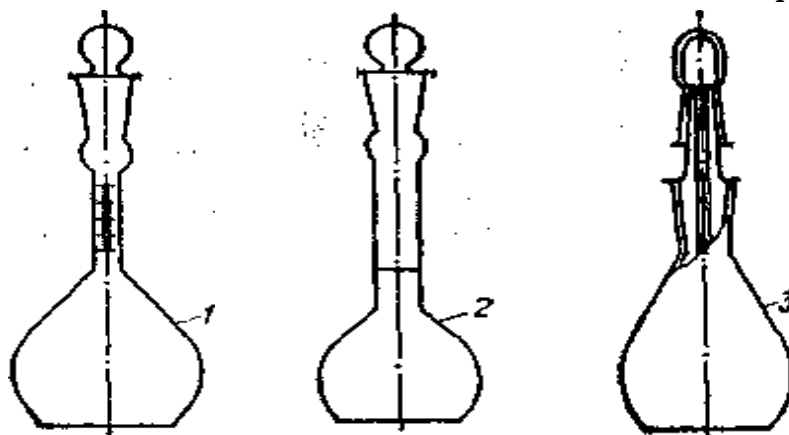
Экспериментально плотность нефти (нефтепродукта) определяют одним из трех стандартных методов: ареометром (нефтеденсиметром), гидростатическими весами Вестфал-Мора и пикнометром. Из них наиболее быстрым является ареометрический метод, а наиболее точным – пикнометрический. Преимуществом пикнометрического метода является использование сравнительно малых количеств анализируемой пробы.

Определение плотности пикнометром

Приборы, реактивы, материалы:

пикнометр, хромовая смесь, вода дистиллированная, этиловый спирт, пипетка, бумага фильтровальная.

Стандартной температурой, при которой определяется плотность нефти и нефтепродукта, является 20 °С. Для определения плотности применяют стеклянные пикнометры с меткой и капиллярной трубкой различной емкости (рисунок 1). Каждый конкретный пикнометр характеризуется так называемым «водным числом», т. е. массой воды в объеме данного пикнометра при 20 °С.



1 – пикнометр Бирона, 2 – пикнометр с меткой, 3 – пикнометр с капилляром.

Рисунок 1 – Пикнометры

Перед определением водного числа пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и сушат. Чистый и сухой пикнометр взвешивают с точностью до 0,0002 г. С помощью пипетки наполняют пикнометр дистиллированной свежекипяченой и охла-

жденной до комнатной температуры водой (пикнометры с меткой заполняют по верхнему краю мениска). Пикнометр с установленным уровнем воды при $20 \pm 0,1$ °С тщательно вытирают снаружи и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число m пикнометра вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1,$$

где m_1, m_2 – масса пикнометра с водой и пустого, соответственно, г.

Плотность нефти (нефтепродукта) с вязкостью не более 75 мм²/с при 50 °С определяют следующим образом. Сухой и чистый пикнометр наполняют с помощью пипетки анализируемой нефтью (нефтепродуктом) при 18-20 °С (уровень нефтепродуктов в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска), стараясь не замазать стенки пикнометра. Пикнометр с установленным уровнем тщательно вытирают и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

«Видимую» плотность ρ' анализируемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

$$\rho' = (m_3 - m_1) / m_2,$$

где m_3 – масса пикнометра с нефтью (нефтепродуктом), г; m_1 – масса пустого пикнометра, г; m_2 – водное число пикнометра, г.

«Видимую» плотность пересчитывают в плотность ρ_4^{20} по формуле:

$$\rho_4^{20} = (0,99823 - 0,0012) \rho' + 0,0012 = 0,99703 \rho' + 0,0012,$$

где 0,99823 – значение плотности воды при 20 °С; 0,0012 – значение плотности воздуха при 20 °С и давлении 0,1 МПа (760 мм рт. ст.).

Вычисленные по этой формуле поправки к «видимой» плотности приведены в таблице 1. Для получения плотности ρ_4^{20} анализируемой нефти (нефтепродукта) поправку вычитают из значения «видимой» плотности. Расхождение между параллельными определениями плотности не должно превышать 0,0004.

Следует иметь в виду, что результаты определения плотности искажаются при наличии в исходной пробе нефти (нефтепродукта) воды и механических примесей.

III Показатель преломления

Показатель преломления (коэффициент рефракции) также является одной из основных характеристик нефтепродуктов. Он характеризует способность нефтепродукта преломлять падающий на него световой луч. При этом отношение синуса угла падения луча к синусу угла преломления луча для каждого нефтепродукта постоянно и называется показателем преломления. Определение показателя преломления основано на явлении предельного угла, при котором наступает полное внутреннее отражение. Показатель преломления определяют с помощью прибора, который называется рефрактометр.

Таблица 1 – Поправки к «видимой» плотности

«Видимая» плотность	Поправка	«Видимая» плотность ρ'	Поправка
0.6900 - 0.6999	0.0009	0.8500 - 0.8599	0.0013
0.7000 - 0.7099	0.0009	0.8600 - 0.8699	0.0014
0.7100 - 0.7199	0.0009	0.8700 - 0.8799	0.0014
0.7200 - 0.7299	0.0010	0.8800 - 0.8899	0.0014
0.7300 - 0.7399	0.0010	0.8900 - 0.8999	0.0015
0.7400 - 0.7499	0.0010	0.9000 - 0.9099	0.0015
0.7500 - 0.7599	0.0010	0.9100 - 0.9199	0.0015
0.7600 - 0.7699	0.0011	0.9200 - 0.9299	0.0015
0.7700 - 0.7799	0.0011	0.9300 - 0.9399	0.0016
0.7800 - 0.7899	0.0011	0.9400 - 0.9499	0.0016
0.7900 - 0.7999	0.0012	0.9500 - 0.9599	0.0016
0.8000 - 0.8099	0.0012	0.9600 - 0.9699	0.0017
0.8100 - 0.8199	0.0012	0.9700 - 0.9799	0.0017
0.8200 - 0.8299	0.0013	0.9800 - 0.9899	0.0017
0.8300 - 0.8399	0.0013	0.9900 - 1.0000	0.0018
0.8400 - 0.8499	0.0013		

Показатель преломления зависит от температуры и длины световой волны. Чем больше длина волны светового луча, тем меньше показатель преломления.

Показатель преломления нефтепродукта обычно определяют для желтой линии натрия при 20 °С и соответственно обозначают n_D^{20} .

По показателю преломления можно оценить чистоту индивидуального углеводорода, углеводородный состав нефтяной фракции. Из углеводородов наименьшее значение показателя преломления имеют n-алканы. С утяжелением фракционного состава нефтяной фракции повышается ее показатель преломления.

По изменению показателя преломления можно судить о фазовых превращениях твердых углеводородов. При этом анизотропная жидкая фаза характеризуется одним значением показателя преломления, а анизотропная твердая фаза – двумя значениями показателя преломления. Область появления твердой фазы в некотором интервале температур характеризуется двумя показателями преломления: для жидкой и твердой фазы.

Для определения показателя преломления применяют два типа рефрактометров: Аббе и Пульфриха. К первому типу относятся отечественные рефрактометры РЛУ, ИРФ-22, ИРФ-454. Рефрактометром типа Пульфриха является прибор ИРФ-23. В лабораторной практике наиболее часто применяют рефрактометры типа Аббе. Для более точных определений показателя преломления и дисперсии необходимо использовать рефрактометр типа Пульфриха.

Определение показателя преломления рефрактометром ИРФ-454

Приборы, реактивы, материалы:

рефрактометр типа ИРФ-454, стеклянная палочка или пипетка, петролейный эфир или этиловый спирт, салфетка или вата.

Рефрактометр ИРФ-454 позволяет определять показатель преломления нефтепродукта в интервале от 1,2 до 2,0 для линии D с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении светом границы раздела двух сред с разными показателями преломления.

Определение показателя преломления проводят при дневном или электрическом свете. Рефрактометр и источник света устанавливают так, чтобы свет падал на входное окно осветительной призмы или на зеркало, которым направляют свет во входное окно измерительной призмы. Перед началом работы следует откинуть осветительную призму и очистить поверхность измерительной призмы. Поверхность призмы очищают путем протирки чистой мягкой неворсистой салфеткой (тканью), смоченной петролейным эфиром или спиртом. Затем по дистиллированной воде или по контрольному образцу проверяют юстировку рефрактометра при 20 °С.

После юстировки на чистую полированную поверхность измерительной призмы стеклянной палочкой или пипеткой осторожно, не касаясь призмы, наносят две-три капли исследуемого нефтепродукта и опускают осветительную призму. Измерения прозрачных нефтепродуктов проводят в проходящем свете, когда он проходит через открытое окно осветительной призмы, при этом окно измерительной призмы закрыто зеркалом. Окуляр устанавливают на отчетливую видимость перекрестия. Поворотом зеркала добиваются наилучшей освещенности шкалы. Вращением нижнего маховика границу светотени следует ввести в поле зрения окуляра. Верхний маховик необходимо вращать до исчезновения окраски граничной линии. Наблюдая в окуляр, нижним маховиком наводят границу светотени точно на перекрестие и по шкале показателей преломления снимают отсчет. Цена деления шкалы $1 \cdot 10^{-3}$. Целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале, а десятитысячные доли оценивают на глаз.

Для окрашенных и темных нефтепродуктов измерения проводят в отраженном свете.

IV Вязкость

Вязкость, как и плотность, – важный физико-химический параметр, используемый при подсчете запасов нефти, проектировании разработки нефтяных месторождений, выбора способа транспорта и схемы переработки нефти.

Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость. Динамическая вязкость η – это отношение действующего касательного напряжения к градиенту скорости при заданной температуре. Единица измерения динами-

ческой вязкости паскаль-секунда – Па·с, на практике используют обычно мПа·с.

Необходимость определения кинематической и условной вязкости связана с тем, что для определения динамической вязкости требуется источник постоянного давления (постоянно приложенного напряжения) на жидкость. Это условие предопределяет дополнительные технические трудности, сложность воспроизведения и трудоемкость анализа. Кинематическая вязкость ν – это отношение динамической вязкости жидкости к плотности при той же температуре:

$$\nu = \eta/\rho.$$

Единица кинематической вязкости м²/с, на практике используют обычно мм²/с.

Сущность метода определения кинематической вязкости заключается в замене постоянного давления (внешней силы) давлением столба жидкости, равным произведению высоты столба жидкости, плотности жидкости и ускорения силы тяжести. Эта замена привела к значительному упрощению и распространению метода определения кинематической вязкости в стеклянных капиллярных вискозиметрах.

Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (как правило, для этих целей используют трубку с диаметром отверстия 5 мм) под влиянием силы тяжести. Условная вязкость – отношение времени истечения нефтепродукта при заданной температуре ко времени истечения дистиллированной воды при 20 °С. Единица измерения – условные градусы (°ВУ). Метод определения условной вязкости применяется для нефтепродуктов, дающих непрерывную струю в течение всего испытания и для которых нельзя определить кинематическую вязкость по ГОСТ 33-82. Условную вязкость определяют для нефтяных топлив (мазутов).

Определение кинематической вязкости обязательно для таких товарных нефтепродуктов, как дизельные топлива и смазочные масла (ньютоновские жидкости).

Согласно унифицированной программе исследования для нефтей определяют кинематическую (или динамическую) вязкость при температурах от 0 до 50 °С (через 10 °С). Для маловязких нефтей определение начинают с 20 °С. Для керосиновых дистиллятов определяют кинематическую вязкость при 20 – 40 °С. Для дизельных – при 20 С, для масляных при 40, 50 и 100 С. Для остатков, выкипающих выше 350 С, определяют условную вязкость при 50, 80 и 100 С.

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

сти обладают алифатические углеводороды. Наибольшей вязкостью и наиболее крутой кривой вязкости – ароматические (особенно би- и полициклические) углеводороды.

Важным эксплуатационным показателем топлив и масел является прокачиваемость. Прокачиваемость моторных топлив и топлив для газотурбинных и котельных установок существенно зависит от их вязкости. Например, количество бензина вязкостью $0,65 \text{ мм}^2/\text{с}$, поступающего в двигатель за одну минуту, составляет 100 г, а бензина вязкостью $1,0 \text{ мм}^2/\text{с}$ – 95 г. В технических требованиях на товарные топлива и смазочные масла предусмотрены соответствующие ограничения значения вязкости. Так, топлива для быстроходных дизелей должны иметь кинематическую вязкость при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ в пределах $1,5\text{--}6,0 \text{ мм}^2/\text{с}$.

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

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

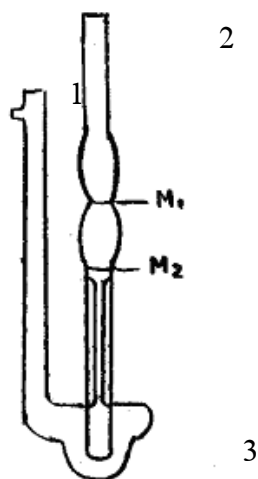
Определение кинематической вязкости

Приборы, реактивы, материалы:

вискозиметр стеклянный Оствальда, термостат, резиновая трубка, резиновая груша, секундомер.

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах. Для проведения анализа подбирают вискозиметр с таким диаметром капилляра, чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с (рисунок 2).

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого в вискозиметр через воронку заливают точное количество нефтепродукта (отмеченное на вискозиметре). Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и надевают на конец колена 2 резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 3 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдержки в термостате не менее 15 мин. засасывают нефть (нефтепродукт) в колено 2, примерно до $1/3$ высоты расширения 3. Соединяют колено 2 с атмосферой и определяют время перемещения мениска нефти (нефтепродукта) от метки M_1 до M_2 (с погрешностью не более 0,2 с).



1 – первое колено, 2 – второе колено, 3 – расширение

Рисунок 2 – Вискозиметр Оствальда

Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2 %, кинематическую вязкость ν , мм²/с, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C \cdot \tau,$$

где C – постоянная вискозиметра, мм²/с²; τ – среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, с.

Динамическую вязкость η , мПа•с, исследуемой нефти (нефтепродукта) вычисляют по формуле:

$$\eta = \nu \cdot \rho,$$

где ν – кинематическая вязкость, мм²/с; ρ – плотность при той же температуре, при которой определялась вязкость, г/см³.

Допускаемые расхождения последовательных определений кинематической вязкости от среднего арифметического значения не должны превышать следующих значений:

Температура измерения, °С	от - 60 до - 30	от -30 до 15	от 15 до 150
Допускаемое расхождение, %	±2,5	±1,5	±1,2

Вопросы для самоконтроля

1 Плотность, единицы измерения абсолютной и относительной плотности нефти (нефтепродуктов).

2 Классификация нефтей по плотности. Зависимость плотности от состава нефти.

3 Вязкость: динамическая и кинематическая (условия и единицы измерения).

4 Классификация нефтей по вязкости. Значение вязкости нефтепродуктов для процессов использования и переработки.

5 Показатель преломления. Влияние состава нефти на показатель преломления. Использование в анализе.

Занятие № 5

Определение фракционного состава нефти и нефтепродуктов путем прямой перегонки и ректификации

Введение

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

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

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

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

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

Разделение нефти и нефтепродуктов методом перегонки

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

Перегонка (дистилляция) – это физический метод разделения, основанный на испарении жидкости и конденсации паров, обогащенных легколетучим компонентом. Термин «дистилляция» означает «разделение по каплям» или «стекание по каплям». История перегонки насчитывает около 3500 лет. В древности с помощью перегонки получали розовое и другие эфирные масла, дистиллированную (пресную) воду из морской, использовали перегонку для приготовления микстур и напитков. Современная нефтепереработка берет свое начало с перегонного куба, целевым назначением которого было получение осветительного керосина. Кубовая батарея и трубчатая установка для перегонки нефти были изобретены в России во второй половине XIX века. В этих разработках выдающаяся роль принадлежит инженеру В. С. Шухову.

Перегонку можно проводить периодически и непрерывно. При периодической перегонке содержимое перегонного аппарата частично или полностью

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

Прямой перегонкой можно разделить до определенной степени смесь компонентов, температуры кипения которых отличаются более, чем на 50 °С.

Ректификация – физический метод разделения, основанный на многократном противоточном контакте жидкой и паровой фаз. При этом паровая фаза обогащается низкокипящим компонентом, а жидкая – высококипящим. Ректификация, как перегонка, может осуществляться периодически и непрерывно. Ректификацией можно разделять смесь компонентов, различающихся по температуре кипения всего на 0,5 °С.

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

1 *Бензиновая фракция* (от начала кипения до **150–205 °С** в зависимости от технологической цели получения авто-, авиа- или другого специального бензина) – смесь алканов, нафтенов и ароматических углеводородов. Во всех этих углеводородах содержится от 5 до 10 атомов углерода.

2 *Керосиновая фракция* (**180–270 °С**) – содержит углеводороды C_{10} – C_{15} , используется в качестве компонента моторного топлива для реактивных и дизельных двигателей, для бытовых нужд (осветительный керосин).

3 *Газойлевая фракция* (**270–350 °С**) содержит углеводороды C_{16} – C_{20} , может быть использована в качестве компонента дизельного топлива, а также как сырье для крекинга.

4 *Мазут* – нефтяной остаток, кипящий выше **320–350 °С**. Мазут может использоваться как котельное топливо или подвергаться дальнейшей переработке: крекингу либо перегонке при пониженном давлении (в вакууме) для предотвращения его термического разложения. При этом отбирают масляные фракции (для получения солярового, трансформаторного, веретенного, машинного и др. масел) или широкую фракцию вакуумного газойля (в свою очередь, служащего сырьем для каталитического крекинга с целью получения высокооктанового компонента бензина).

5 *Гудрон* – почти твердый остаток после отгона от мазута масляных фракций. Из него получают так называемые остаточные масла и битум, из которого путем окисления получают асфальт, используемый при строительстве дорог и

т. п. Из гудрона и других остатков вторичного происхождения может быть получен путем коксования кокс, применяемый в металлургической промышленности.

Приборы, реактивы, материалы:

нефть, колба Вюрца, насадка Вюрца, прямой холодильник, алонж, приемники, термометр на 250 °С, кипелки, электронагревательный прибор.

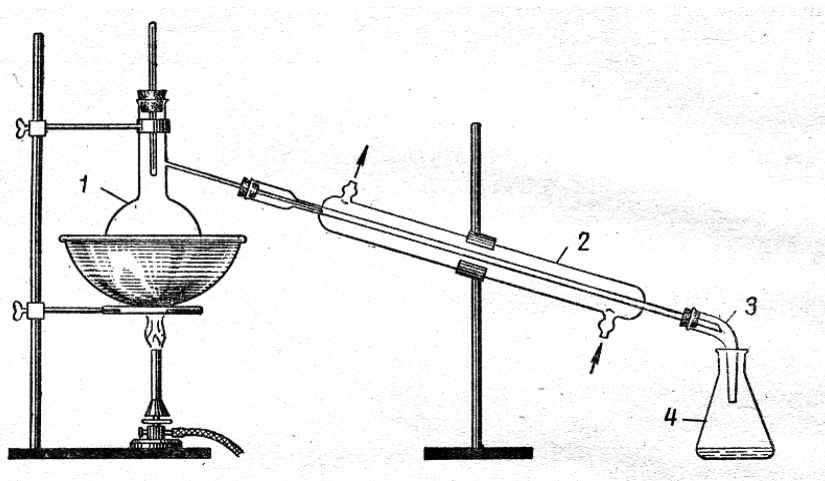
Методика проведения работы

В колбу Вюрца (объемом 100 мл) наливают 50 мл сырой нефти. Колбу закрывают пробкой с термометром и соединяют с холодильником, к которому присоединяют алонж и приемники (рисунок 3). Массу взятой нефти вычисляют по формуле:

$$m = V \cdot \rho, \quad (1)$$

где V – объем, а ρ – плотность нефти.

В колбу помещают **кипелки**. При простой перегонке термометр следует помещать так, чтобы верхняя граница ртутного шарика находилась на уровне нижнего края отверстия отводной трубки. После того, как установка для перегонки полностью собрана, подставляют нагревательный прибор. В качестве приемников используют три небольшие конические колбочки, которые предварительно взвешивают. Результаты взвешивания вносят в таблицу 2. Колбу Вюрца осторожно нагревают на песчаной бане или на колбонагревателе. Отмечают начало кипения (н. к.) первой фракции и отбирают продукт до 180 °С (при достижении температуры отгоняющихся паров 135 °С прекращают подачу воды в холодильник). Затем колбу-приемник меняют и отбирают керосиновую (180–270 °С) и газойлевую (270–350 °С) фракции.



1 – перегонная колба (колба Вюрца); 2 – холодильник;
3 – алонж; 4 – приемник.

Рисунок 3 – Установка для перегонки нефти

Приемники с отобранными дистиллятами взвешивают и по разности определяют массу каждой фракции, заполняя таким образом таблицу 2.

Таблица 2 – Результаты взвешивания продуктов перегонки

№	m пустого приемника	m приемника с фракцией	m фракции
1			
2			
3			
...			

Затем при помощи мензурок определяют объем каждой фракции и вычисляют плотность ($\rho_{расч}$) для каждой фракции, используя формулу (1). Результаты заносят в таблицу 3. Убеждаются, что плотность фракций растет с увеличением температуры их кипения.

Таблица №3 – Материальный баланс фракционной перегонки нефти

Название продукта (фракции)	Пределы кипения, °С	Объем, см ³ (мл)	Масса, г	Плотность, г/мл		Выход в %	
				вычисл.	экспер.	Объемный	Весовой
<u>Взято:</u> Нефть		50				100	100
<u>Получено:</u> 1 Бензин 2 Керосин 3 Газойль 4 Остаток (мазут)	н. к. –180 180–270 270–350 > 350°				-		
Всего получено:		50		-	-	100	100

После этого аналогичные фракции от всех опытов сливаются в одну мензурку, и плотность всех фракций определяется с помощью ареометров ($\rho_{экс}$). Полученные данные сравниваются с вычисленными.

Результаты перегонки заносят и таблицу 3.

Вопросы для самоконтроля:

- 1 Что представляет собой нефть? Газ? Газоконденсат?
- 2 Приведите примеры углеводородов, содержащихся в нефти.
- 3 Что такое первичная перегонка нефти?
- 4 В чем заключается атмосферная перегонка нефти? На какие фракции разделяют нефть при перегонке?
- 5 В чем заключается вакуумная перегонка? Когда она применяется? На какие фракции разделяют мазут при вакуумной перегонке?

- 6 Что определяет температуру кипения фракции?
- 7 От чего зависит фракционный состав нефти?
- 8 Что такое плотность нефти и плотность нефтепродуктов? В каких пределах изменяется плотность нефти? Как изменяется плотность фракции в зависимости от температуры? Какими методами можно определить плотность нефтепродукта?
- 9 Углеводороды каких классов содержатся в нефти?
- 10 Углеводороды с каким числом углеродных атомов содержатся в бензиновой фракции? Какие углеводороды входят в состав газойлевой фракции? Керосиновой фракции? Мазута?
- 11 В какой фракции содержатся углеводороды: C_6H_6 , C_6H_{12} , $C_6H_5-CH_3$? Углеводороды $C_6H_5-C_2H_5$, C_7H_{16} , C_8H_{18} ? Углеводороды C_8H_{18} , C_6H_6 ? Назовите их.
- 12 Охарактеризуйте фракционный состав нефти и поясните использование в нефтепереработке следующих нефтяных фракций: а) бензиновой фракции; б) керосиновой фракции; в) дизельной фракции; г) мазута; д) вакуумного газойля; е) масляных фракций; ж) гудрона.
- 13 Почему мазут перегоняют при пониженном давлении?
- 14 Как вы представляете себе работу ректификационной колонны?
- 15 Что такое крекинг?
- 16 По каким основным параметрам качества оценивают товарную нефть?
- 17 Дайте определение понятию «глубина переработки нефти».
- 18 Охарактеризуйте основные направления переработки нефти (топливный, масляный и нефтехимический).

Занятие № 6

Определение кислотного числа нефтепродукта

Введение

Кислотное число является показателем содержания в нефтепродуктах соединений кислого характера, к числу которых в первую очередь относятся нафтеновые кислоты, а также жирные и ароматические кислоты, содержание которых в нефтепродуктах значительно ниже.

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

Кислотным числом называется количество миллиграммов КОН, необходимое для нейтрализации 1 г вещества.

Исследуя химический состав нефти и нефтепродуктов, кислотное число определяют при изучении:

- 1) качества нефтепродуктов;
- 2) состава и свойств нефтяных кислот.

Цель работы состоит в определении кислотного числа нефтепродуктов и определении процентного содержания нефтяных кислот.

Кислотное число определяется титрованием навески нефтепродукта методом объемно-метрического титрования в присутствии индикатора – фенолфталеина.

Небольшую коническую колбу взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Добавляют в неё некоторое количество нефтепродукта (0,3-0,5 г) и вновь взвешивают. По разности масс определяют массу навески нефтепродукта.

Растворяют навеску в 25 мл спиртобензольной смеси. Затем титруют 0,1 н. раствором КОН в присутствии фенолфталеина (1-2 капли) до слабо розового окрашивания. Записывают в рабочий журнал (таблица 4) количество мл КОН, пошедшее на титрование. Опыт проводят в трёхкратной повторности, рассчитывают среднее значение кислотного числа (КЧ) нефтепродукта(НП).

Таблица 4 – Определение кислотного числа нефтепродукта

№ колбы	m колбы, г	m колбы с НП, г	m(НП), г	V(КОН), мл	КЧ, г(КОН)/г	КЧ (ср.), г(КОН)/г
1						
2						
3						

Кислотное число рассчитывается по формуле:

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

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

m – навеска нефтепродукта в г,

A – количество миллилитров 0,1 н. раствора КОН,

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

Таким образом, на основании данных, полученных при титровании исследуемого вещества, мы находим кислотное число этого образца. Зная кислотное число, можно вычислить среднюю молекулярную массу исследуемого продукта, в частности среднюю молекулярную массу кислоты, содержащейся в нефтепродукте. Так как нефтяные кислоты являются монокарбоновыми кислотами, на нейтрализацию каждой молекулы кислоты должна быть затрачена одна молекула КОН. Отсюда при известной молекулярной массе кислоты теоретическое кислотное число может быть выражено формулой:

$$K = 56 \cdot 1000 / M(\text{кислоты}).$$

Молекулярную массу исследуемой кислоты можно рассчитать следующим образом: $M(\text{кислоты}) = 56 \cdot 1000 / K$.

Вопросы для самоконтроля

- 1 Что такое «кислотное число»? На какой реакции основано его определение? Приведите схему реакции.
- 2 Какие вещества называют индикаторами? Какие индикаторы можно использовать для определения кислотности среды и как изменяется их окраска?
- 3 Что такое рН? Значения рН в нейтральной, кислой и щелочной среде.

Занятие № 7

Очистка нефтепродуктов от ароматических углеводородов адсорбцией на адсорбционной колонке

Введение

При изучении химического состава углеводородов важное место отводится хроматографическим методам исследования. Бензиновые фракции разделяют на группы углеводородов при помощи жидкостно-адсорбционной хроматографии, чаще называемой просто адсорбционной. Для исследования индивидуального химического состава фракций (особенно низкокипящих) часто применяется газожидкостная хроматография.

Адсорбционный анализ основан на способности адсорбентов избирательно извлекать из смесей соединения определенных типов. Для разделения углеводородов применяют различные адсорбенты: окись алюминия, активированный уголь, силикагель и др. Чаще всего используют силикагель. Ароматические углеводороды более прочно удерживаются на поверхности адсорбента, чем парафиновые и нафтеновые. Пропуская смесь углеводородов сверху вниз по колонке с адсорбентом, обычно с добавлением растворителя, выделяют из колонки вначале парафиновые и нафтеновые углеводороды, а затем ароматические. Для выделенных фракций измеряют объем и исследуют (определяют наличие ароматических углеводородов, показатель преломления, анилиновую точку и т. п.).

При адсорбционном разделении бензиновых фракций применяют два типа растворителей: вытесняющие и смещающие. Вытесняющие растворители – спирты (изопропиловый, этиловый, метиловый) – адсорбируются сильнее компонентов бензина и выделяются из колонки вслед за ароматическими углеводородами. В этом случае нельзя достигнуть полного разделения бензина на две фракции – парафино-нафтеновую и ароматическую, так как они движутся по колонке вплотную друг к другу. Поэтому приходится еще отбирать промежуточную фракцию, представляющую собой их смесь. Смещающие (разбавляющие) растворители – пентан, изопентан – близки по адсорбируемости к парафино-нафтеновой фракции. Такие растворители смешиваются в колонке с углеводородами, постепенно десорбируя их и заставляя двигаться вниз. Если вслед за смещающим растворителем (изопентан) ввести в колонку вытесняющий (метанол,

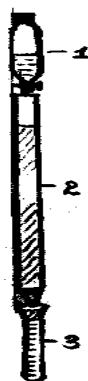
этанол), то можно отделить парафино-нафтеновую фракцию без отбора промежуточной. Измеряя показатель преломления фильтрата, можно обнаружить компоненты смеси в такой последовательности: *парафины + нафтенны => парафины + нафтенны + изопентан => изопентан + ароматические углеводороды => метанол + ароматические углеводороды => метанол*. Фракции парафино-нафтеновых и ароматических углеводородов выделяют из фильтрата отгонкой изопентана. Фракцию ароматических углеводородов отделяют от метанола промывкой водой, после чего обезвоживают CaCl_2 и металлическим натрием.

Для бензинов, содержащих до 15 % по объёму ароматических углеводородов, удобно применять адсорбционное разделение с вытесняющим растворителем и отбором промежуточной фракции, при более высоком содержании в бензине ароматических углеводородов рекомендуется разделение при помощи смещающей жидкости + вытесняющий растворитель.

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

Приборы, реактивы, материалы: исследуемый нефтепродукт или смесь, стеклянная колонка (рисунок 4) высотой 200 мм, диаметром 8–10 мм с воронкой для подсадки пробы, рефрактометр типа ИРФ, изопропиловый спирт или пентан (изопентан), адсорбент – Al_2O_3 , мерные цилиндры (градуированные пробирки) с ценой деления 0,1 мл.

В сухую бюретку, закрепленную в штативе строго вертикально, помещают небольшой слой ваты, на который насыпают 15 г предварительно просушенного силикагеля или оксида алюминия, который утрамбовывают равномерным постукиванием по колонке. Наверху бюретки закрепляют делительную воронку 1 для подсадки пробы и элюента, под нижний конец колонки 2 подводят градуированную пробирку 3.



1 – делительная воронка, 2 – колонка с адсорбентом,
3 – градуированная пробирка

Рисунок 1 – Адсорбционная колонка

Исследуемую фракцию в количестве 5 мл заливают в колонку и после того, как она полностью впитается в адсорбент, добавляют в качестве десорбирующей жидкости 15–20 мл изопропилового спирта.

(10 мл исследуемой фракции, вытесняющая жидкость: вначале этиловый спирт (3–5 мл), затем дистиллированная вода. Воды должно быть столько, чтобы она покрывала слой адсорбента, поэтому ее подливают в бюретку до окончания опыта. Как только спирт входит в адсорбент, между спиртом и углеводородным слоем обычно появляется резкая граница, часто в виде желтого кольца, опускающегося вниз по мере вытеснения продукта спиртом или водой. При неудачном опыте кольцо принимает неправильное очертание и в нем появляются разрывы. В таком случае опыт следует повторить).

Сначала из колонки будет выходить насыщенная (алканоциклоалкановая) часть исследуемой фракции, которая адсорбируется Al_2O_3 менее прочно. Первую порцию отбирают в количестве 1 мл, а все последующие – по 0,5 мл. Для каждой отобранной фракции определяют показатель преломления. Фракции, отличающиеся по показателю преломления не более чем на 0,0005 смешиваются.

Появление аренов замечают по формалитовой реакции (**Занятие 1, опыт 8**).

Пробу, для которой формалитовая реакция положительна, относят к ароматическим углеводородам, и дальнейшее хроматографирование прекращают. Определяют общий объем фракций, в которых нет ароматических углеводородов, и рассчитывают объемный выход смеси нафтенных и парафиновых по формуле:

$$\eta_{(н+п)} = V_{(н+п)} \cdot 100\% / V,$$

где $\eta_{(н+п)}$ – процентное (объемное) содержание нафтенных и парафиновых углеводородов во фракциях;

V – объем (5–10 мл) взятой для хроматографирования бензиновой фракции;

$V_{(н+п)}$ – общий объем в мл нафтенных и парафиновых, полученных при хроматографировании.

Вопросы для самоконтроля:

- 1 Что такое хроматография?
- 2 Перечислите виды хроматографии.
- 3 В чем состоит суть жидкостно-адсорбционной хроматографии?
- 4 Какие два типа растворителей применяют при адсорбционном разделении?
- 5 Каким образом осуществляют контроль за ходом хроматографического разделения бензиновой фракции на нафтенно-парафиновую и ароматическую части?
- 6 По какой формуле рассчитывают объемное содержание смеси нафтенных и парафиновых в бензиновой фракции?

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Примерный список вопросов к зачёту

- 1 Теории происхождения нефти.
- 2 Какие физико-химические свойства нефти используют при ее химической и технологической характеристике? В чем суть метода анализа нефти $n - \rho - M$?
- 3 Физико-химические свойства нефти. Характеризующий фактор. Что можно сказать о групповом составе нефтепродуктов на основании значений этого фактора?
- 4 Охарактеризуйте групповой и элементный состав нефти. Что понимают под гетероатомными соединениями нефти? Объясните их распределение по фракциям нефти. Охарактеризуйте основные недостатки присутствия гетероатомных соединений во фракциях нефти.
- 5 Углеводороды нефти и продуктов ее переработки. Физические и химические свойства. Методы идентификации, качественного и количественного определения.
- 6 Гетероатомные соединения и минеральные вещества нефти. Выделение, количественное определение и идентификация.
- 7 Кислородные соединения. Нефтяные кислоты. Сернистые соединения. Меркаптаны. Сульфиды. Дисульфиды. Тиофаны. Тиофены.
- 8 Азотистые соединения. Азотистые основания и нейтральные азотистые соединения.
- 9 Смолисто-асфальтеновые вещества. Асфальтогеновые кислоты. Нейтральные смолы. Асфальтены.
- 10 Физико-химические методы идентификации и количественного определения углеводородов и других компонентов нефти и газа. Основные физико-химические константы углеводородов нефти. Спектральные методы идентификации углеводородов. Молекулярная спектроскопия. Масс-спектрометрия. ЯМР ^{13}C . ПМР. ЭПР.
- 11 Экспертиза нефти и нефтепродуктов. Оценка их свойств для определения качества.
- 12 Фракционный состав нефти. Методы его определения.
- 13 Основные этапы подготовки нефти к переработке.
- 14 Первичная переработка нефти. Установки АТ, ВТ и АВТ, их продукция. Классификация установок первичной переработки нефти в зависимости от направления использования фракций. Особенности переработки нефти, связанные с уровнем ее предварительной подготовки.
- 15 Гидрогенизационные процессы. Катализаторы гидрокрекинга и гидроочистки.
- 16 Термические процессы переработки нефти. Особенности протекания термических процессов для разных классов углеводородов. Проанализируйте состав продуктов термического крекинга для парафиновых, нафтеновых нефтей и нефтей промежуточного типа.

17 Процессы термической переработки нефти. Механизм термической деструкции углеводородов. Напишите уравнение реакции термического крекинга н-октана. Поясните, какими способами можно влиять на состав продуктов термических процессов.

18 Процессы термической переработки нефти. Термический крекинг. Пирролиз углеводородов. Коксование нефтяного сырья. Что общего и чем отличаются эти процессы?

19 Производство олефинов. Крекинг этана и пропана. Особенности осуществления. Состав продуктов.

20 Каталитический риформинг. Катализаторы каталитического риформинга. Особенности термокatalитических реакций при каталитическом риформинге. Цель введения водорода в реакционную зону.

21 Ароматические углеводороды как продукты каталитического риформинга. Риформат – один из компонентов компаундированного бензина.

22 В чем различие механизмов термических и термокatalитических процессов? Как по составу отличаются продукты термического и каталитического крекинга?

23 Термокatalитические процессы. Алкилирование. Сырье. Катализаторы. Механизм. Назначение. С-алкилирование. Алкилат как один из компонентов компаундированного бензина. Понятие О-алкилирования. Метил-трет-бутилбензол как один из компонентов компаундированного бензина.

24 Термокatalитические процессы. Изомеризация. Сырье. Катализаторы. Механизм. Назначение.

25 Окисление углеводородов. Получение синтез-газа. Синтезы на основе оксида углерода и водорода. Производство высших углеводородов. Сущность процесса Фишера–Тропша и его значение для получения синтетических жидких топлив.

26 Классификация нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов. Бензины. Дизельное топливо. Остаточное топливо.

27 Бензины. Эксплуатационные свойства. Давление паров по Рейду. Компаундирование в соответствии с давлением паров.

28 Бензины. Эксплуатационные свойства. Детонационная стойкость. Получение заданного октанового числа смеси.

29 Дайте сравнительную характеристику применяемых в нефтеперерабатывающей промышленности способов увеличения октанового числа бензина.

30 Компаундирование бензина. Охарактеризуйте основные возможности и проблемы процесса оптимизации состава бензина.

31 Нефтяные минеральные масла на дистиллятной и компаундированной основе.

32 Парафины и церезины.

33 Нефтяные битумы. Получение. Классификация. Свойства. Применение.

34 Простая и сложная (комплексная) переработка нефти.

35 Физико-химические методы разделения компонентов нефти и газа. Разделение углеводородных смесей методами перегонки, экстракции, кристаллизации, термической диффузии.

36 Хроматографические методы разделения и анализа углеводородных смесей. Жидкостно- и газоадсорбционная хроматография. Жидкостнораспределительная и газожидкостная хроматография. Фронтальный, проявительный и вытеснительный анализ. Характеристика адсорбентов, используемых при хроматографическом исследовании углеводородных смесей.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б ОШИБКИ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ

Любое измерение имеет определенную ошибку, связанную с точностью измерительной аппаратуры, особенностями метода и случайными причинами. Во время анализа возникают ошибки при выполнении отдельных операций (взятии навески, растворении и т. д.). Ошибки в количественном анализе делятся на систематические, случайные и промахи.

Систематические ошибки вызывают однотипные (одного знака) отклонения от истинного значения. Они зависят от особенностей данного метода анализа (методические ошибки), неточности измерений (инструментальные ошибки), недостаточной чистоты реагентов (реактивная ошибка), индивидуальных особенностей самого аналитика. Их можно выявить, уменьшить или внести поправки.

Случайные погрешности не имеют определенного знака, в их появлении отсутствуют любые закономерности. Их нельзя устранить введением каких-либо поправок, но они могут быть значительно уменьшены при повышении тщательности работы и увеличении числа параллельных определений.

Промахи – это грубые погрешности, возникающие при неверных измерениях, расчетах, неправильных записях и т. д. При обработке экспериментальных данных результаты с грубыми ошибками должны быть выявлены и отброшены.

По способу выражения погрешности количественных определений делят на абсолютные и относительные.

Абсолютной ошибкой (ΔX_i) называют разность между полученным результатом (X_i) и истинным значением величины (μ), которую определяют как $\Delta X_i = X_i - \mu$. При этом в большинстве случаев среднее выборки (\bar{X}) является лучшей оценкой истинного значения измеряемой величины (μ). Измеряется в тех же единицах, что и измеряемая величина.

Относительной ошибкой называется отношение абсолютной ошибки к истинному значению определяемой величины, выраженное в процентах: $X = \Delta X_i / \mu$. Обычно выражают в процентах или долях единицы.

Правильность анализа показывает близость результата или среднего арифметического нескольких результатов X_i к истинному значению. Правильность анализа указывает на его качество, то есть практическое отсутствие систематической ошибки.

Воспроизводимость анализа определяют близостью параллельно полученных результатов и обозначают величиной отклонения полученных результа-

тов от их среднеарифметического значения. Воспроизводимость анализа зависит от случайных ошибок.

Точность анализа отображает приближение к нулю ошибок всех видов.

Проверка однородности выборки

Выборкой называют совокупность статистически эквивалентных результатов. Например, ряд результатов, полученных при параллельных определениях любого вещества в пробе. Результаты, полученные при статистической обработке выборки, будут достоверны в том случае, если выборка однородна, то есть в полученных результатах анализа отсутствуют грубые ошибки.

Оценку однородности выборки удобно проводить по Q-критерию, если число опытов не превышает 10.

1 Размах варьирования (диапазон выборки) w – разность между максимальным и минимальным значениями выборки.

2 Исключение данных

При $n \geq 5$ можно отбросить наибольший и наименьший результат. Более строгий подход основан на использовании статистических критериев, в частности, Q-критерия. Отношение разности между выпадающим и ближайшим к нему результатами к размаху варьирования. Полученное значение $Q_{\text{эксп}}$ сравнивают с $Q_{\text{крит}}$ (таблица Б1).

Если $Q_{\text{эксп}} > Q_{\text{крит}}$, выпадающий результат исключают;

если $Q_{\text{эксп}} < Q_{\text{крит}}$, результат исключать нельзя, он принадлежит выборке.

Если выборка мала ($n \leq 3$), следует провести дополнительные измерения. Если такой возможности нет, для дальнейшей обработки лучше пользоваться медианой, а не средним выборки.

Таблица Б1 – Значения Q-критерия

n	Значения критерия $Q(P, n)$		
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,40	0,48	0,58
9	0,44	0,51	0,64
10	0,41	0,48	0,60

Оценка воспроизводимости

3 Центр распределения выборки

Среднее значение X_{cp} или медиана M – единичный результат, относительно которого число результатов с большими и меньшими значениями одинаково.

4 Отклонение от среднего или от медианы d – разность между единичным результатом и средним (медианой) без учета знака.

5 Дисперсия и стандартное отклонение

Генеральная совокупность охватывает все мыслимые результаты. *Выборочная совокупность* – это конечный ряд, включающий n вариант. При $n > 20$ ряд можно считать генеральной совокупностью. В генеральной совокупности *число степеней свободы f* равно числу вариант. В выборке f равно числу вариант минус число связей, накладываемых на выборку ($n - 1$), так как исключается степень свободы, связанная с определением среднего. Если известно истинное значение, то $f = n$.

Дисперсия $S^2 = (d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2)/(n - 1)$

Стандартное отклонение равно квадратному корню из дисперсии: $S = \sqrt{S^2}$

Оценка правильности

6 Доверительный интервал

Если истинное значение известно, то правильность характеризуется разностью между полученным результатом и истинным. Чаще истинное значение не известно, тогда оценка правильности заключается в нахождении доверительных границ. *Доверительная вероятность P* показывает, сколько вариант из 100 попадает в данный интервал, может выражаться в процентах. Величина доверительного интервала определяется воспроизводимостью результатов, их числом и доверительной вероятностью. Связь между этими величинами для выборочной совокупности выводится на основании законов t -распределения. Для выборки из n вариант доверительный интервал $\delta = t(P,n)S/\sqrt{n}$, где $t(P,n)$ – коэффициент Стьюдента, приводимый в таблицах для разных доверительных вероятностей P и разных степеней свободы (таблица Б2). При $P = 0,95$ и $f = 4$ $t(P,n) = 2,78$.

Таблица Б2 – Значения t -критерия Стьюдента

f	Значения критерия $t(P,f)$		
	$P = 0,90$	$P = 0,95$	$P = 0,99$
1	6,31	12,7	63,7
2	2,92	4,30	9,92
3	2,35	3,18	5,84
4	2,13	2,78	4,60
5	2,02	2,57	4,03
6	1,94	2,45	3,71
7	1,90	2,36	3,50
8	1,86	2,31	3,36
9	1,83	2,26	3,25
10	1,81	2,23	3,17

$t(P, f)$ – **критерий Стьюдента** (табличное значение), при числе степеней свободы f и доверительной вероятности $P = 0,95$ или 95% , принятой в аналитических расчетах.

7 Относительная ошибка среднего результата

$$A = \delta \cdot 100\% / X_{\text{ср}}$$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

1. Магеррамов, А. М. Нефтехимия и нефтепереработка : учебник для высших учебных заведений. / А. М. Магеррамов, Р. А. Ахмедова, Н. Ф. Ахмедова. – Баку : Издательство «Баку Университети», 2009. – 660 с. – URL: /<http://elibrary.bsu.az/kitablar/972.pdf>/ (дата обращения 19.04.2019).
2. Сейтенова, Г. Ж. Основы нефтепереработки : учебное пособие / Г. Ж. Сейтенова. – Павлодар : Кереку, 2014. – 188 с. – URL: /<http://elibrary.psu.kz/fulltext/buuk/b1761.pdf>/ (дата обращения 19.04.2019).

Дополнительная литература:

1. Васильев, В. В. Основы химии нефти : Конспект лекций. / В. В. Васильев, Е. В. Саламатова. – Санкт-Петербург, 2011. – URL: /<http://www.studfiles.ru/preview/2800306/> (дата обращения 26.04.2019).
2. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учебник / В. Д. Рябов; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И. М. Губкина. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва : Техника, 2014. – 287 с.
3. Технология переработки нефти : в 2-х ч. Первичная переработка нефти : учебное пособие для вузов / О. Ф. Глаголева, В. М. Капустин, Т. Г. Гюльмисарян и др.; под ред. О. Ф. Глаголевой, В. М. Капустина. – Москва: Химия, 2006. – 398 с.
4. Потехин, В. М. Основы теории химических процессов технологии органических веществ и нефтепереработки. / В. М. Потехин, В. В. Потехин. – Санкт-Петербург : Химиздат, 2005. – 912 с.
5. Мановян, А. К. Технологии переработки природных энергоносителей. / А. К. Мановян. – Москва: Химия, Колосс, 2004. – 465 с.
6. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа : учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа : Гилем, 2002. – 671 с.

Рыкова Анна Ивановна

ОСНОВЫ НЕФТЕХИМИИ

Методические указания
для подготовки к лабораторным занятиям
для студентов направления подготовки 23.03.03
«Эксплуатация транспортно-технологических машин и комплексов»
Направленность: «Автомобильный сервис»

Редактор Л. П. Чукомина

Подписано в печать 26.11.19	Формат 60*84 1/16	Бумага тип. 65 г/м ²
Печать цифровая	Усл.печ.л. 2,5	Уч.-изд.л. 2,5
Заказ 182	Тираж 20	Не для продажи

БИЦ Курганского государственного университета.
640020, г. Курган, ул. Советская, 63/4.
Курганский государственный университет.