

БАКАЛАВРИАТ И МАГИСТРАТУРА

# СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГАЗОВ И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

А. Б. Карпов, А. Д. Кондратенко, А. М. Козлов



[www.e.lanbook.com](http://www.e.lanbook.com)



**ЭБС  
ЛАНЬ**

А. Б. КАРПОВ,  
А. Д. КОНДРАТЕНКО,  
А. М. КОЗЛОВ

СОВРЕМЕННЫЕ  
МЕТОДЫ  
АНАЛИЗА ГАЗОВ  
И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ  
ЛАБОРАТОРНЫЙ  
ПРАКТИКУМ

*Учебное пособие*



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •  
• МОСКВА • КРАСНОДАР •  
• 2018 •

ББК 35.514я73  
К 26

**Карпов А. Б., Кондратенко А. Д., Козлов А. М.**  
**К 26** Современные методы анализа газов и газоконденсатов. Лабораторный практикум: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2018. — 120 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

**ISBN 978-5-8114-3020-8**

Сборник методических указаний по выполнению лабораторных работ по курсам «Современные методы анализа газоконденсатов» и «Современные методы анализа газов» предназначен для студентов химико-технологических вузов, изучающих современные методы анализа природных и углеводородных газов, газоконденсатов и нефтепродуктов. Настоящие методические указания представляют собой описание правил проведения лабораторных работ по определению показателей качества с использованием методов и приборов, применяемых для анализа магистральных, сжатых, сжиженных углеводородных и природных газов, товарных продуктов на их основе.

Пособие предназначено для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки и специальностям, входящим в УГСН: «Химия», «Прикладная геология, горное дело, нефтегазовое дело и геодезия», «Химические технологии». Сборник представляет большой интерес для химиков, инженеров и специалистов, работающих в области нефтегазопереработки, основного органического синтеза и нефтегазохимии, а также смежных отраслей химической технологии. Его можно также рекомендовать инженерно-техническим работникам заводских и научно-исследовательских лабораторий, занимающихся анализом газов и нефтепродуктов.

ББК 35.514я73

#### **Рецензенты:**

*Н. А. КОВАЛЬЧУК* — кандидат технических наук, старший научный сотрудник Испытательной лаборатории нефтепродуктов РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина;

*З. М. ЮСУПОВА* — кандидат химических наук, ответственный секретарь ТК 52 «Природный и сжиженные газы».

**Обложка**  
*Е. А. ВЛАСОВА*

© Издательство «Лань», 2018  
© Коллектив авторов, 2018  
© Издательство «Лань»,  
художественное оформление, 2018

## **ВВЕДЕНИЕ**

Методические указания к выполнению лабораторных работ, приведенные в данном сборнике, основываются и учитывают основные положения современной нормативной документации в области качества природных и сжиженных газов, газоконденсатов и моторных топлив. Основная цель выполнения лабораторных работ — это освоение методов выполнения стандартизированных измерений, оптимальный выбор лабораторных средств для получения информации о потребительских параметрах продуктов газовой промышленности, определяющих качество продукции.

Настоящие указания являются рекомендательными и не могут рассматриваться в качестве единственно возможной методики по определению того или иного показателя качества. Большинство методик являются упрощенными, имеют ряд отступлений от нормативной документации, связанных с реализацией измерений и анализов в учебных целях. Для полного соблюдения требований стандартов следует использовать соответствующие нормативы, приведенные после каждой работы в разделе рекомендуемой литературы.

В настоящих лабораторных работах не предусмотрено рассмотрение всех вопросов обеспечения безопасности, связанных с их выполнением. Обучающиеся должны пройти инструктаж по технике безопасности в соответствии с необходимыми требованиями до начала занятий. Выполнение лабораторных работ может быть связано с использованием опасных материалов, операций и оборудования. Пользователь настоящего сборника несет ответственность за установление соответствующих правил по технике безопасности и охране здоровья и определяет целесообразность применения законодательных ограничений перед его использованием.

# Лабораторная работа № 1

## СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Плотность является ключевым параметром для контроля качества и коммерческого учета нефти и нефтепродуктов. Плотность нефтепродуктов измеряют ареометром, пикнометрическим и вибрационным методом при стандартной температуре (20 или 15°C). Допускается измерять плотность нефтепродуктов при температуре, установленной исходя из физико-химических свойств испытуемой жидкости, либо близкой к температуре измерения объема жидкости, после чего показатели приводят к стандартной температуре.

Значение плотности нефти или нефтепродуктов при температуре  $t$  и избыточном давлении  $P$  рассчитывают по формуле (1):

$$\rho_{t,P} = \frac{e^{(-\beta_{15}(t-15)(1+0,8\beta_{15}(t-15)))}}{1 - \gamma_t P}, \quad (1)$$

где

$$\beta_{15} = \frac{K_0 + K_1 \rho_{15}}{\rho_{15}^2} + K_2, \quad (2)$$

где  $K_0, K_1, K_2$  — коэффициенты, определяемые по таблице 1.

Таблица 1

**Значения коэффициентов  $K_0, K_1, K_2$**

Наименование группы		Диапазон плотности при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	$K_0$	$K_1$	$K_2$
Нефть		$611,2 \leq \rho_{15} < 1163,8$	613,9723	0,0000	0,0000
Группы нефтепродуктов	Бензины	$611,2 \leq \rho_{15} < 770,9$	346,4228	0,43884	0,0000
	Топлива, занимающие по плотности промежуточное место между бензинами и керосинами	$770,9 \leq \rho_{15} < 788,0$	2690,7440	0,00000	-0,0033762

Наименование группы		Диапазон плотности при 15°C, кг/м <sup>3</sup>	K <sub>0</sub>	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
	Топлива для реактивных двигателей, керосины для реактивных двигателей, авиационное реактивное топливо ДЖЕТ А, керосины	788,0 ≤ ρ <sub>15</sub> < 838,7	594,5418	0,0000	0,0000
	Дизельные топлива, печные топлива, мазуты	838,7 ≤ ρ <sub>15</sub> < 1163,9	186,9696	0,4862	0,0000

$\gamma_t$  — коэффициент сжимаемости при температуре  $t$ , МПа<sup>-1</sup>, вычисляемый по формуле (3):

$$\gamma_t = e^{\left( -1,62080 + 0,00021592 \cdot t + \frac{0,87096 \cdot 10^6}{\rho_{15}^2} + \frac{4,2092 \cdot t \cdot 10^3}{\rho_{15}^2} \right)}. \quad (3)$$

Значение коэффициента объемного расширения при температуре  $t$  рассчитывают по формуле (4):

$$\beta_t = \beta_{15} + 1,6 \cdot \beta_{15}^2 (t - 15). \quad (4)$$

Значение плотности нефти и нефтепродуктов при температуре 20°C и избыточном давлении, равном нулю, рассчитывают через значение плотности  $\rho_{15}$  по формуле (5):

$$\rho_{20} = \rho_{15} \cdot e^{(-5\beta_{15}(1+4\beta_{15}))}. \quad (5)$$

Значение плотности  $\rho_{15}$  находят методом последовательных приближений, используя итерационный метод «прямых подстановок» или итерационный метод Ньютона. Методом «прямых подстановок» значение плотности  $\rho_{15}$  рассчитывают по следующему алгоритму:

1) измеренное значение плотности  $\rho_{IP}$  подставляют в формулы (2) и (3) вместо  $\rho_{15}$  и вычисляют в первом приближении значения  $\beta_{15}$  и  $\gamma_t$  соответственно;

2) измеренное значение плотности  $\rho_{IP}$  и вычисленные в первом приближении значения  $\beta_{15}$  и  $\gamma_t$  подставляют в формулу (1) и определяют значение  $\rho_{15}$  в первом приближении;

3) значение  $\rho_{15}$ , вычисленное в первом приближении, подставляют в формулы (2) и (3) и вычисляют во втором приближении значения  $\beta_{15}$  и  $\gamma_t$  соответственно;

4) измеренное значение плотности  $\rho_{IP}$  и вычисленные во втором приближении значения  $\beta_{15}$  и  $\gamma_t$  подставляют в формулу (1) и вычисляют значение  $\rho_{15}$  во втором приближении и т. д.

Расчет плотности  $\rho_{15}$  продолжают до тех пор, пока значение  $\rho_{15}$  не перестанет изменяться более чем на  $0,01 \text{ кг/м}^3$ . За результат определения плотности  $\rho_{15}$  принимается значение, полученное в последнем приближении.

При определении значения плотности  $\rho_{15}$  в формулы (1) и (3) подставляют значения температуры и давления нефти или нефтепродукта, при которых была измерена плотность  $\rho_{IP}$ . При расчете значения плотности  $\rho_{IP}$  в формулы (1) и (3) подставляют значения температуры и давления нефти или нефтепродукта, при которых требуется определить плотность.

В зависимости от требуемой точности плотность нефти и нефтепродуктов определяется ареометром, гидростатическими весами Вестфала — Мора, пикнометром, а также с помощью осцилляции U-образной трубки.

### ***Определение плотности ареометром***

Метод определения плотности ареометром основан на действии гидростатического закона Архимеда — глубина погружения тела в жидкость зависит от плотности жидкости.

Образец пробы доводят до температуры испытаний, которая должна быть такой, чтобы проба была достаточно жидкой (на  $9^\circ\text{C}$  выше температуры застывания), но не горячей, чтобы не вызвать потерю легких фракций. Следует учесть, что плотность, относительная плотность или плотность в градусах API определяется ареометром с наибольшей точностью при температуре, близкой к стандартной.

Цилиндр для ареометра устанавливают на ровную, горизонтальную поверхность в месте, где нет сквозняков и температура окружающего воздуха не изменяется более чем на  $2^\circ\text{C}$  во время проведения испытаний. Если температура испытуемой пробы отличается от температуры окружающего воздуха более чем на  $3^\circ\text{C}$ , используют термостат, чтобы сохранить постоянство температуры в процессе измерений.

Пробу переносят в чистый, сухой цилиндр для ареометра, избегая образования воздушных пузырьков и обеспечивая минимальное испарение низкокипящих фракций летучих образцов.

Погружают в цилиндр датчик автоматического термометра или ртутный термометр, закрепляя его так, чтобы участок шкалы, соответствующий температуре испытуемой пробы, был на 5–10 мм выше

уровня жидкости. Записывают температуру образца с точностью до  $0,1^{\circ}\text{C}$  и извлекают термометр из цилиндра.

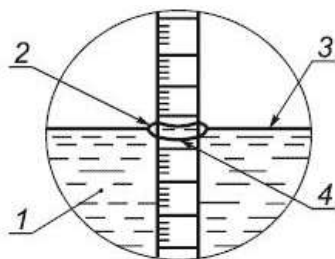
Перед погружением ареометра в цилиндр удаляют пузырьки воздуха с поверхности пробы чистой фильтровальной бумагой.

Ареометр берут за верхний конец стержня, свободный от шкалы, и погружают его в испытуемый образец до тех пор, пока до предполагаемой отметки ареометрической шкалы не останется 2–3 деления, затем отпускают стержень легким вращательным движением. При этом ареометр не должен касаться стенок цилиндра и часть стержня, расположенная выше уровня погружения ареометра, должна оставаться сухой и чистой. Для прозрачных жидкостей с низкой вязкостью проверяют форму мениска. Для этого ареометр погружают приблизительно на 1–2 мм ниже положения равновесия и затем возвращают в начальное положение. Если форма мениска изменяется, очищают шкалу ареометра 2–3 каплями нефраса и повторяют операцию до тех пор, пока форма мениска не перестанет изменяться.

Для непрозрачных вязких жидкостей ареометр медленно погружают в жидкость до получения стабильных показаний ареометра.

После прекращения колебаний ареометра снимают показания шкалы ареометра с точностью до  $0,1 \text{ кг/м}^3$ .

Для прозрачных жидкостей отсчет показаний проводят по линии раздела жидкостью шкалы ареометра в соответствии с рисунком 1, при этом положение глаз наблюдателя должно быть на уровне мениска.



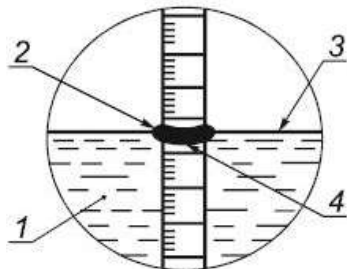
**Рис. 1**

*Показание шкалы ареометра для прозрачных жидкостей:*

1 — жидкость; 2 — точка записи показаний; 3 — горизонтальная поверхность; 4 — мениск.

Для непрозрачных жидкостей (рис. 2) показание шкалы ареометра считывают по верхнему краю мениска (при этом положение глаз наблюдателя должно быть на уровне мениска).





**Рис. 2**

*Показание шкалы ареометра для непрозрачных жидкостей:*

1 — жидкость; 2 — точка записи показаний; 3 — горизонтальная поверхность; 4 — мениск.

После снятия показаний ареометр осторожно вынимают из жидкости, помещают в цилиндр термометр или датчик цифрового термометра. Записывают температуру испытуемой пробы с точностью до  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Если эта температура отличается от первоначально измеренной более чем на  $0,5^{\circ}\text{C}$ , повторяют измерения ареометром и термометром до тех пор, пока температура не стабилизируется в пределах  $0,5^{\circ}\text{C}$ .

Измерения повторяют 2 раза.

Если температура измерения  $t$  плотности  $\rho_t$  испытуемой жидкости ареометром отличается от температуры калибровки ареометра более чем на  $\pm 3,0^{\circ}\text{C}$ , в показания ареометра вводят поправку на расширение стекла ареометра. Для этого показания ареометра  $\rho_{t,ap}$  пересчитывают в плотность нефти или нефтепродуктов  $\rho_i$  по формуле (6):

$$\rho_i = \rho_{t,ap} \cdot K. \quad (6)$$

Для ареометров, градуированных при  $15^{\circ}\text{C}$ , коэффициент  $K$  вычисляют по формуле (7):

$$K = 1 - 0,000023(t - 15) - 0,00000002(t - 15)^2. \quad (7)$$

Для ареометров, градуированных при  $20^{\circ}\text{C}$ , коэффициент  $K$  вычисляют по формуле (8):

$$K = 1 - 0,000025(t - 20). \quad (8)$$

Записывают среднее из двух значений температуры с точностью до  $0,1^{\circ}\text{C}$ , записывают значение плотности, полученное по ареометру с точностью до  $0,1 \text{ кг/м}^3$ ,  $0,0001 \text{ г/см}^3$  или  $0,1^{\circ}\text{API}$ .

Результаты измерений заносят в таблицу 2. Показания ареометра пересчитывают к стандартным условиям (при температуре 20 или  $15^{\circ}\text{C}$ ) в соответствии с заданием.

### Определение плотности ареометром

Испытуемый нефтепродукт	Измерение № 1			Измерение № 2			Среднее значение		
	Температура, $t$	Показания ареометра $\rho_{t, ap}$	Плотность, $\rho_t$	Температура, $t$	Показания ареометра $\rho_{t, ap}$	Плотность, $\rho_t$	Температура, $t$	Показания ареометра $\rho_{t, ap}$	Плотность, $\rho_t$
№ 1									
...									

#### *Определение плотности пикнометрическим методом*

Пикнометрический метод определения плотности жидкости основан на взвешивании жидкости, занимающей в пикнометре известный объем, найденный массовым способом. Плотность рассчитывают определяя разность полученной массы пикнометра с жидкостью и предварительно определенного калибровочного фактора (масса пустого пикнометра) с учетом поправки на равновесие в воздухе.

Пикнометр и пробку тщательно моют дистиллированной водой и высушивают. Для предотвращения появления статического заряда поверхность пикнометра протирают слегка влажной льняной тканью. Далее калибруют пикнометр (определяют «водное число» пикнометра).

Чистый сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах, наполняют дистиллированной водой, охлажденной до температуры 18–20°C.

Пикнометр заполняют немного выше метки, следя за тем, чтобы в пикнометр не попали воздушные пузырьки, и погружают до горловины в термостат. Пикнометр выдерживают в термостате не менее 20 мин при температуре 20°C.

Когда уровень воды в шейке пикнометра с меткой перестанет изменяться, избыток воды отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой и вытирают шейку пикнометра изнутри. Уровень воды в пикнометре определяют по верхнему краю мениска.

Пикнометр с установленным при 20°C уровнем воды тщательно вытирают снаружи льняной тканью и взвешивают. Постоянную калибровки пикнометра  $m$  («водное число») вычисляют по формуле (9):

$$m = m_c - m_0, \quad (9)$$

где  $m_c$  — масса пикнометра с водой, г;  $m_0$  — масса пустого пикнометра, г.

Для установления «водного числа» пикнометра проводят не менее трех измерений. За результат измерений принимают среднеарифметическое трех последовательных измерений. Предел погрешности измерений массы воды в пикнометре не должен превышать  $\pm 0,0002$  г.

При определении плотности вязкой жидкости пикнометр, пипетку и образец жидкости подогревают в сушильном шкафу до рабочей температуры, соответствующей жидкому состоянию образца и малой летучести.

Набирают требуемое количество образца в пипетку и немедленно заполняют теплый пикнометр, стараясь не допустить образования воздушных пузырьков в пикнометре и в его капилляре. Пикнометр заполняют на 10–20 мм выше метки, в зависимости от того, какое ожидается сжатие образца при охлаждении пикнометра.

Пикнометр закрывают пробкой и погружают до горловины в термостат.

Так как уровень жидкости в пикнометре продолжает уменьшаться, добавляют жидкость до тех пор, пока уровень жидкости в капилляре перестанет изменяться или мениск жидкости установится чуть выше метки на горловине пикнометра при заданной температуре измерения. Выдерживают пикнометр в термостате до достижения температурного равновесия (как правило, не менее 30 мин). Избыток жидкости, если необходимо, отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой.

Извлекают пикнометр из термостата, промывают наружную поверхность ацетоном, тщательно вытирают снаружи льняной тканью и ждут, пока пикнометр не примет комнатную температуру, после чего взвешивают с указанной выше погрешностью.

Плотность жидких продуктов  $\rho_t$  вычисляют по формуле (10):

$$\rho_t = \frac{(m_t - m_0)\rho_c}{m_c - m_0} + C, \quad (10)$$

где  $\rho_t$  — плотность образца при температуре измерения,  $\text{кг/м}^3$ ;  $\rho_c$  — плотность воды при температуре калибровки пикнометра (для  $20^\circ\text{C}$  принимается 998,2019),  $\text{кг/м}^3$ ;  $m_0$  — масса пустого пикнометра на воздухе, г;  $m_c$  — масса пикнометра с водой на воздухе при температуре калибровки, г;  $m_t$  — масса пикнометра с пробой на воздухе при температуре измерения, г;  $C$  — поправка на взвешивание воздуха (табл. 3).

### Поправки на взвешивание в воздухе

$\frac{m_t - m_0}{m_c - m_0}$	По- правка С, кг/м <sup>3</sup>	$\frac{m_t - m_0}{m_c - m_0}$	По- правка С, кг/м <sup>3</sup>	$\frac{m_t - m_0}{m_c - m_0}$	По- правка С, кг/м <sup>3</sup>	$\frac{m_t - m_0}{m_c - m_0}$	По- правка С, кг/м <sup>3</sup>
0,60	0,48	0,70	0,36	0,80	0,24	0,90	0,12
0,61	0,47	0,71	0,35	0,81	0,23	0,91	0,11
0,62	0,46	0,72	0,34	0,81	0,22	0,92	0,10
0,63	0,44	0,73	0,32	0,83	0,20	0,93	0,08
0,64	0,43	0,74	0,31	0,84	0,19	0,94	0,07
0,65	0,42	0,75	0,30	0,85	0,18	0,95	0,06
0,66	0,41	0,76	0,29	0,86	0,17	0,96	0,05
0,67	0,40	0,77	0,28	0,87	0,16	0,97	0,04
0,68	0,38	0,78	0,26	0,88	0,14	0,98	0,02
0,69	0,37	0,79	0,25	0,89	0,13	0,99	0,01

#### *Определение плотности вибрационным методом*

Определение плотности вибрационным методом заключается в измерениях плотности нефти и нефтепродуктов с помощью лабораторного плотномера.

Тефлоновую подводку присоединить конусом Люэра к сливному патрубку, а другой ее конец опустить в емкость для сбора стоков. Под нижний край защитной пластины подставить чашку Петри для сбора капель, образующихся при неаккуратном вводе проб.

Включают плотномер и вентилятор для охлаждения радиатора встроенного термостата и дожидаются выхода термостата датчика на режим до появления на дисплее «Готов. Введите пробу».

Для выхода термостата датчика на установившийся режим прогреть плотномер в течение 30 мин.

Для забора пробы необходимо использовать шприц объемом 20 см<sup>3</sup> с иглой. Забор пробы следует производить медленно перемещая поршень шприца до риски 20 см<sup>3</sup>. Затем перевернуть шприц иглой вверх и еще немного потянуть поршень вниз, чтобы освободить иглу от остатков пробы. Отсоединить иглу от шприца. Продолжая удерживать шприц вертикально, нужно стравить воздух так, чтобы граница жидкости переместилась в конус шприца. Это позволит избежать пролива при вводе пробы в измерительную ячейку плотномера.

Для ввода пробы в плотномер после присоединения шприца к входному патрубку необходимо медленно, без остановок, перемещать поршень, осуществляя заполнение и промывку измерительной ячейки до момента появления жидкости в выходном патрубке объе-

мом не менее  $10 \text{ см}^3$ . После заполнения датчика и появления на дисплее «Проба введена. Стабилизация температуры» во избежание утечки пробы шприц следует оставить присоединенным ко входному патрубку.

При температуре термостата датчика  $20^\circ\text{C}$  и температуре окружающей среды  $22\text{--}25^\circ\text{C}$  продолжительность измерения составляет 5–7 мин.

Для получения достоверных результатов следует провести повторное измерение, продвинув шток шприца еще на  $1,5\text{--}2 \text{ см}^3$ . Результаты этих двух последовательных измерений не должны различаться больше, чем на величину  $\pm 0,0001 \text{ г/см}^3$ . Различие на большую величину говорит о расслоении пробы или наличии в ней пузырьков газа или механических загрязнений. В этом случае измерение следует повторить.

После окончания измерений измерительную ячейку следует промыть сначала ацетоном (или иным растворителем) и затем протудить и просушить с помощью воздушного микрокомпрессора.

По результатам всех проведенных измерений заполняется таблица 4 и делаются выводы.

Таблица 4

#### Результаты определения плотности

Испытуемый нефтепродукт	Плотность, $\rho_{15}$		
	ареометр	пикнометр	вибрационный метод
№ 1			
...			
...			

#### Рекомендуемая литература

1. Карпов, А. Б. Современные методы анализа газа и газоконденсата : учеб. пособие / А. Б. Карпов, А. М. Козлов, Ф. Г. Жагфаров. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015. — 238 с.

2. ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности».

3. ГОСТ Р ИСО 3675-2007 «Нефть сырая и нефтепродукты жидкие. Лабораторный метод определения плотности с использованием ареометра».

4. ГОСТ Р 51069-97 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API ареометром».

5. ГОСТ 8.595-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Плотность и объем нефти. Таблицы коэффициентов пересчета плотности и массы».

6. Р 50.2.075-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Нефть и нефтепродукты. Лабораторные методы измерения плотности, относительной плотности и плотности в градусах API».

7. Р 50.2.076-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Плотность нефти и нефтепродуктов. Методы расчета. Программа и таблицы приведения».

## Лабораторная работа № 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Знание плотности газа необходимо при эксплуатации газовых месторождений, при контроле работы отдельных газовых установок, где требуется определить массу газа при различных технических расчетах.

Определение плотности ( $\rho$ ) и относительной плотности ( $d$ ) газов и газовых смесей, которые в условиях опыта не изменяют своего состава, осуществляется в газовом пикнометре, который представляет собой круглодонную колбу из довольно толстого стекла вместимостью не менее 150 мл с капиллярными кранами.

### *Определение массы пикнометра с осушенным воздухом*

Пикнометр продувают воздухом через установку (рис. 3) в течение 10–15 мин с рекомендуемой скоростью 100–120 см<sup>3</sup>/мин. Скорость воздуха не является строго регламентируемой величиной и для лучшего газообмена может быть несколько увеличена, если не возникает осложнений из-за сопротивления в узких каналах кранов пикнометра. Скорость менее 100 см<sup>3</sup>/мин не рекомендуется из-за плохого газообмена и более длительного в этом случае времени продувки пикнометра.

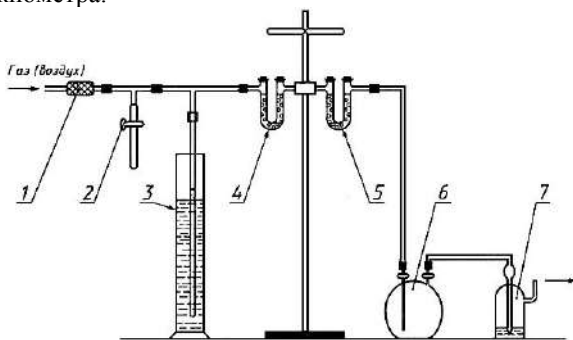


Рис. 3

*Установка для заполнения пикнометра:*

1 — трубка с гигроскопической ватой; 2 — винтовой зажим; 3 — маностат; 4, 5 — U-образные трубки; 6 — пикнометр; 7 — склянка (счетчик пузырьков).

Поток воздуха регулируют винтовым зажимом.

Затем в пикнометре создают избыточное давление, закрывая сначала кран на выходе, а затем на входе пикнометра. Пикнометр отсоединяют от U-образных трубок и счетчика пузырьков и переносят к аналитическим весам. U-образные трубки изолируют от контакта с воздухом, пережимая подводящие трубки.

При визуальном обнаружении наличия влаги (капельки воды на стенках или обводнение верхнего слоя осушителя) в первом отводе U-образной трубки хлористый кальций заменяют на свежeproкаленный.

При всех операциях пикнометр берут за концы отводных трубок, вытирают снаружи лучше всего льняной тканью, не дающей ворсинок.

Пикнометр выдерживают около весов 20–30 мин, соединяют со счетчиком пузырьков, открывают кран и выравнивают давление внутри пикнометра с атмосферным (до прекращения выделения пузырьков). Затем кран закрывают, пикнометр отсоединяют от счетчика пузырьков, взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Записывают барометрическое давление и температуру окружающей среды (около весов).

#### ***Определение массы пикнометра с дистиллированной водой***

Пикнометр заполняют дистиллированной водой. Следят за тем, чтобы на стенках внутри пикнометра, в отводных трубках и каналах кранов не оставалось пузырьков воздуха.

Заполненный пикнометр оставляют с открытыми кранами около весов на 20–30 мин. Затем краны закрывают, излишки воды из отводных трубок удаляют фильтровальной бумагой.

Пикнометр с дистиллированной водой взвешивают на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г, если масса не превышает 220 г, и на технических весах с погрешностью не более 0,001 г, если масса превышает 220 г.

Записывают барометрическое давление и температуру окружающей среды (около весов).

Вместимость  $V$  пикнометра,  $\text{дм}^3$ , вычисляют по формуле (11):

$$V = \frac{m - m_B}{\rho - 1,2047 \cdot K}, \quad (11)$$

где  $m$  — масса пикнометра с дистиллированной водой, г;  $m_B$  — масса пикнометра с сухим воздухом, г;  $\rho$  — плотность дистиллированной воды при температуре опыта,  $\text{кг/м}^3$  (табл. 5); 1,2047 — плотность сухого воздуха при стандартных условиях ( $t = 20^\circ\text{C}$ ,  $P = 101,325 \text{ кПа}$ ),  $\text{кг/м}^3$ ;  $K$  — коэффициент для приведения плотности



сухого воздуха при стандартных условиях ( $T = 293 \text{ K}$ ,  $P = 101,325 \text{ кПа}$ ) к условиям опыта ( $T$ ,  $P$ ) вычисляют по формуле (12):

$$K = \frac{293 \cdot P}{(273 + t) \cdot 101,325}, \quad (12)$$

где  $t$  — температура окружающей среды (около весов) при взвешивании пикнометра с сухим воздухом, °C;  $P$  — барометрическое давление, кПа.

Таблица 5

**Плотность дистиллированной воды при атмосферном давлении (101,325 кПа)**

Температура, °C	Плотность дистиллированной воды ( $\rho$ ), кг/м <sup>3</sup>				
	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
18	998,595	998,558	998,520	998,482	998,444
19	998,405	998,366	998,326	998,286	998,245
20	998,204	998,162	998,120	998,078	998,035
21	997,992	997,949	997,905	997,860	997,816
22	997,770	997,725	997,679	997,632	997,585
23	997,538	997,491	997,443	997,394	997,345
24	997,296	997,247	997,197	997,146	997,096
25	997,045	996,993	996,941	996,889	996,836
26	996,783	996,730	996,676	996,622	996,568
27	996,513	996,458	996,402	996,346	996,290
28	996,233	996,176	996,119	996,061	996,003
29	995,945	995,886	995,827	995,767	995,707
30	995,647	995,586	995,526	995,464	995,403

Результаты отдельных определений вместимости пикнометра вычисляют с точностью до  $0,0001 \text{ дм}^3$  и округляют до третьего десятичного знака.

За результат определения вместимости пикнометра принимают среднее арифметическое результатов двух определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать  $0,001 \text{ дм}^3$ .

**Определение массы пикнометра с газом**

Определение проводят аналогично определению массы пикнометра с осушенным воздухом, за исключением того, что газ на выхо-

де из счетчика пузырьков направляют в вытяжной шкаф или за пределы помещения.

Плотность газа  $\rho_{20}$  при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  и давлении  $101,325\text{ кПа}$ ,  $\text{кг/м}^3$ , вычисляют по формуле (13):

$$\rho_{20} = \frac{m_{\Gamma} - m_{\text{В}}}{KV} + 1,2047, \quad (13)$$

где  $m_{\Gamma}$  — масса пикнометра с газом, г;  $m_{\text{В}}$  — масса пикнометра с воздухом, г;  $V$  — вместимость пикнометра,  $\text{дм}^3$ ;  $K$  — коэффициент для приведения объема газа (воздуха) при условиях опыта ( $P$ ,  $t$ ) к стандартным условиям ( $T = 293\text{ К}$ ,  $P = 101,325\text{ кПа}$ ) вычисляют по формуле (12).

Результаты отдельных определений плотности газа вычисляют с точностью до  $0,0001\text{ кг/м}^3$  и округляют до третьего десятичного знака.

За результат определения принимают среднее арифметическое результатов двух определений, допускаемое расхождение между которыми не превышает  $0,004\text{ кг/м}^3$ .

Плотность газа при температуре  $20^{\circ}\text{C}$  и  $101,325\text{ кПа}$  пересчитывают на температуры  $0$  и  $15^{\circ}\text{C}$  и давление  $101,325\text{ кПа}$  по формулам (14), (15):

$$\rho_0 = \rho_{20} \cdot 1,073, \quad (14)$$

$$\rho_{15} = \rho_{20} \cdot 1,0174, \quad (15)$$

где  $1,073$  и  $1,0174$  — коэффициенты пересчета в зависимости от температуры.

Относительную плотность газа вычисляют по плотности газа при соответствующих условиях (температурах  $0$ ,  $15$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  и давлении  $101,325\text{ кПа}$ ) по формулам (16)–(18):

$$d_0 = \frac{\rho_0}{1,2929}, \quad (16)$$

$$d_{15} = \frac{\rho_{15}}{1,2257}, \quad (17)$$

$$d_{20} = \frac{\rho_{20}}{1,2047}, \quad (18)$$

где  $1,2929$ ;  $1,2257$  и  $1,2047$  — плотности сухого воздуха соответственно при температурах  $0$ ,  $15$  и  $20^{\circ}\text{C}$  и давлении  $101,325\text{ кПа}$ ,  $\text{кг/м}^3$ .

По результатам всех проведенных измерений заполняется таблица 6 и делаются выводы.

## Результаты определения плотности

№ п/п	Температура $t$ , °С	Барометрическое давление $P$ , кПа	Масса пикнометра с дистиллированной водой $m$ , г	Масса пикнометра с сухим воздухом $m_B$ , г	Плотность дистиллированной воды при температуре опыта $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	Коэффициент $K$	Вместимость пикнометра $V$ , дм <sup>3</sup>	Масса пикнометра с газом $m$ , г	Плотность газа, кг/м <sup>3</sup>			Относительная плотность газа				
									$\rho_{20}$	$\rho_{15}$	$\rho_0$	$d_{20}$	$d_{15}$	$d_0$		
1																
...																

**Рекомендуемая литература**

1. Карпов, А. Б. Современные методы анализа газа и газоконденсата : учеб. пособие / А. Б. Карпов, А. М. Козлов, Ф. Г. Жагфаров. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015. — 238 с.
2. ГОСТ 17310-2002 «Газы. Пикнометрический метод определения плотности».

## Лабораторная работа № 3

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ ГАЗОВ

Вязкость газа или жидкостей является основным параметром, который необходимо учитывать при добыче, транспортировке и переработке газа, газоконденсата и нефти. Разработка газовых и газоконденсатных месторождений и перекачка нестабильных углеводородных систем требуют определения вязкости таких дисперсных систем как жидкость в газе (аэрозоли) или газ в жидкости (газовая эмульсия).

Вязкость (внутреннее трение) — это свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой.

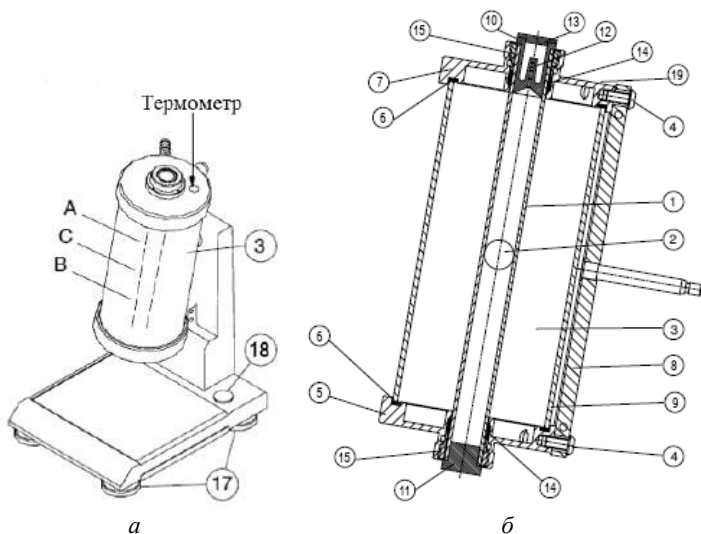
Вязкость — это физическое свойство, имеющее для газов ту же природу, что и вязкость жидкостей. Однако по сравнению с жидкостями зависимость вязкости газов от некоторых технологических параметров имеет свои особенности. Так, с повышением температуры и уменьшением молярной массы вязкость газов повышается. Для жидкостей наблюдается обратная картина.

Для газов и паров приняты динамическая и кинематическая вязкости, единицы измерения которых в СИ те же, что и для жидкостей (соответственно паскаль на секунду и квадратный метр на секунду, а также кратные им).

Одним из способов измерить вязкость газов является определение вязкости с помощью вискозиметра Гепплера (рис. 4). Принцип действия вискозиметра основан на измерении времени падения скатывающегося шарика в наклонной цилиндрической трубке, заполненной тестируемым газом. Вязкость образца пропорциональна измеренному времени. Результат измерения пересчитывается в стандартные единицы абсолютной динамической вязкости: мПа·с (сП). Возвратное движение шарика при повороте измерительной трубки на  $180^\circ$  может быть использовано для дополнительных измерений.

Основной частью прибора является измерительная трубка 1, сделанная из стекла, и шар 2. Данная трубка имеет 2 кольцевые метки А и В, которые расположены на расстоянии 100 мм и имеют предел измерения — кольцевая метка С, расположенная равноудаленно между метками А и В.

Измерительная трубка 1 снаружи покрыта рубашкой 3 (стеклянная трубка), которая должна быть заполнена жидкостью с контролируемой температурой. Стеклоанная трубка крепится к стойке таким образом, чтобы ее ось была расположена под углом во время измерения.



**Рис. 4**

*Составные части вискозиметра Генплера с падающим шариком:*

1 — измерительная трубка; 2 — стеклянный шарик; 3 — рубашка (наружная трубка); 4 — винт; 5 — установочный винт; 6 — уплотнение (сальник, прокладка); 7 — крышка; 8 — крепление; 9 — наружная трубка; 10 — полая пробка; 11 — пробка; 12 — капилляр; 13 — заслонка; 14 — прокладка для измерительной трубки; 15 — отверстие с резьбой; 16 — соединяющий стержень; 17 — и панель прибора; 18 — уровень.

Измерительная трубка вместе с наружной трубкой могут поворачиваться в обратном направлении от заданного положения для того, чтобы шарик возвращался в исходное положение перед новым измерением. Измерительная трубка закрыта с одного и другого конца пробками 13 и 14. В пробке 13 находятся капилляр и заслонка. Эта пробка предотвращает нежелательное изменение давления при определении вязкости жидкого образца и имеет проход для пузырьков воздуха при изменении температуры. Термометр, для которого в вискозиметре предусмотрено отверстие, позволяет проводить точный контроль температуры.

Прежде чем проводить испытание по определению вязкости газа или смеси газов, необходимо провести калибровку прибора по воздуху.

Измерительная трубка, стеклянный шар должны быть чистыми и сухими.

Калибровка вискозиметра Гепплера по воздуху проводится при 20°C по следующему алгоритму:

1) выставить прибор на ровную поверхность, чтобы пузырек уровня 16 был по центру;

2) корпус вискозиметра 3 разместить горизонтально, отсоединить пробки 13 и 14, чтобы продуть воздухом измерительную трубку 1. Включить термостат;

3) после продувки закрыть измерительную трубку с одного конца пробкой 14;

4) перевести вискозиметр в рабочее состояние, наклонив вертикально до упора корпус прибора, и опустить стеклянный шарик G в измерительную трубку 1. На шарик опустить пробку 13, не вдавливая шарик в измерительную трубку. Дождаться, пока шарик перейдет в нижнее положение (нижняя точка). Затем перевернуть корпус вискозиметра на 180° и дождаться, чтобы шарик вернулся в исходное положение (верхняя точка). До того как испытание будет начато, шарик должен хотя бы раз пройти по трубке вверх-вниз, чтобы улучшить однородность образца и теплообмен с термостатирующей жидкостью (равномерно распределить температуру воздуха по высоте трубки). С момента начала термостатирования должно пройти не менее 15 минут, чтобы можно было переходить к измерениям;

5) затем снова повернуть корпус вискозиметра на 180° и засечь время падения шарика от метки А до метки В. Перевернув наружную трубку на 180°, можно также определить время падения шарика от метки В до А. Началом опыта считается тот момент, когда нижняя окружность шара сравнивается с кольцевой меткой А, а окончанием опыта считается тот момент, когда нижняя окружность шара сравнивается с кольцевой меткой В. Повторить измерения не менее 3 раз, чтобы расхождение между значениями не превышало 3%;

6) результаты занести в таблицу 7.

После калибровки вискозиметра по воздуху необходимо открыть пробку 13 и извлечь стеклянный шарик.

Затем выполнить пункты 1–2 и продуть измерительную трубку 1 исследуемым образцом газа в течение 5 мин, чтобы удалить остатки воздуха, закрыв измерительную трубку пробкой 14. После заполнения измерительной трубки испытуемым образцом газа опустить шарик и быстро закрыть пробку 13, чтобы воздух не успел проникнуть в трубку. Подождать до установления в вискозиметре температуры ис-

питания. Затем гомогенизировать образец газа, переместив на 180° наружную трубку вверх-вниз.

Испытания по определению вязкости образца газа проводить подобно тем, что и для воздуха (см. п. 5, 6).

По завершению испытаний при 20°C проводится измерение вязкости при других температурах, заданных преподавателем (см. п. 5, 6), и строится графическая зависимость вязкости от температуры.

Рассчитывают вязкость газа по формуле (19), основываясь на сравнении с вязкостью воздуха при 20°C ( $\eta = 1815 \cdot 10^{-5}$  мПа·с):

$$\eta_{\text{газа}} = \frac{F_G}{F_A} \cdot 1815 \cdot 10^{-5}, \quad (19)$$

где  $\eta_{\text{газа}}$  — вязкость газа при температуре T, мПа·с;  $F_G$  — время падения шара в газе при температуре T, с;  $F_A$  — время падения шара в воздухе при температуре 20°C, с.

### **Очистка вискозиметра**

После определения вязкости газа отключают термостат, извлекают шарик, снимают пробки и оставляют вискозиметр в горизонтальном положении на 30 мин, чтобы извлечь остатки испытуемого образца. Протереть салфеткой из набора шарик и при необходимости прочистить измерительную трубку.

*Внимание!!!* Очень важно, чтобы трубка и шар были чистыми, когда проводится измерение вязкости газа.

Таблица 7

### **Образец оформления результатов**

	Воздух 20°C	Испытуемый образец газа		
		20°C	t <sub>2</sub> °C	t <sub>3</sub> °C
Время падения шарика, с				
№ 1				
...				
Среднее значение, с				
Фактическая вязкость, мПа·с				
Справочная величина вязкости, мПа·с				
Относительная погрешность измерения, %				

### ***Рекомендуемая литература***

1. *Карпов, А. Б.* Современные методы анализа газа и газоконденсата : учеб. пособие / А. Б. Карпов, А. М. Козлов, Ф. Г. Жагфаров. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015. — 238 с.

2. *Голубев, И. Ф.* Вязкость газов и газовых смесей: справочное руководство. — М. : Физматгиз, 1959. — 375 с.

3. *Бретшнаyder, С.* Свойства газов и жидкостей: инженерные методы расчета / под ред. П. Г. Романкова. — М. ; Л. : Химия, 1966. — 536 с.

4. *Евдокимов, И. Н.* Молекулярные механизмы вязкости жидкости и газа. Ч. 1. Основные понятия / И. Н. Евдокимов, Н. Ю. Елисеев. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2005. — 59 с.



# Лабораторная работа № 4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО ГАЗА, ГМТ НА ОСНОВЕ МЕТАНА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Хроматография — один из наиболее распространенных физико-химических методов исследования газов и легкокипящих жидкостей. Хроматографические методы широко используются в химии и биохимии, находят применение в химической, нефтехимической, металлургической, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности.

Цель работы — определение компонентного состава газа, содержащего углеводороды  $C_1-C_8$ , а также неуглеводородные компоненты (водород, азот, кислород, гелий и двуокись углерода), и определение физико-химических показателей качества газа: вычисление значения высшей теплоты сгорания, низшей теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе газовой смеси.

В зависимости от задания по данной методике возможен анализ состава природного, попутного нефтяного газа (ПНГ); газового моторного топлива (ГМТ) на основе метана, полученного из биогаза различного происхождения и газа горючего искусственного происхождения; компримированного природного газа (КПГ); отпарного газа сжиженного природного газа (СПГ), а также СПГ при условии его предварительной регазификации. Регазификация пробы осуществляется путем полного испарения отобранного СПГ при нагреве до температуры не менее  $65^\circ\text{C}$ .

Определение состава газа осуществляется методом газожидкостной и газоадсорбционной хроматографии газа с использованием детекторов по теплопроводности и пламенно-ионизационного. Углеводороды  $C_1-C_8$  и двуокись углерода разделяют методом газожидкостной хроматографии. Неуглеводородные компоненты (водород, гелий, кислород и азот) разделяют методом газоадсорбционной хроматографии.

На основании определенного состава и расчета физико-химических показателей устанавливается соответствие:

- природного газа и отпарного газа СПГ требованиям ГОСТ 5542-2014 «Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия» по компонентному составу, молярной доли кислорода и диоксида углерода, плотности при стандартных условиях, низшей теплоте

сгорания, области значений числа Воббе и допустимому отклонению числа Воббе от номинального значения;

- попутного нефтяного газа типу и группе ПНГ по ГОСТ Р 55598-2013 «Попутный нефтяной газ. Критерии классификации»;
- ГМТ на основе метана, полученного из биогаза различного происхождения и газа горючего искусственного происхождения, требованиям и нормам ГОСТ Р «Газовые моторные топлива на основе метана для двигателей внутреннего сгорания транспортных средств. Общие технические условия» по компонентному составу, плотности при стандартных условиях, низшей теплоте сгорания, расчетному метановому числу газа;
- компримированного природного газа требованиям и нормам ГОСТ 27577-2000 «Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания. Технические условия» по суммарной объемной доле негорючих компонентов, объемной доле кислорода, низшей теплоте сгорания, относительной плотности к воздуху, октановому числу (по моторному методу);
- сжиженного природного газа требованиям и нормам ГОСТ Р 56021-2014 «Газ горючий природный сжиженный. Топливо для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок. Технические условия» по компонентному составу, молярной доли метана, азота, кислорода и диоксида углерода, низшей теплоте сгорания, области значений числа Воббе, октановому числу (по моторному методу).

Все значимые компоненты или группы компонентов, подлежащие определению в газовой пробе, физически разделяются методом газовой хроматографии, и их молярная доля измеряется посредством сличения с данными градуировки, полученными при тех же условиях. Градуировочные газы и газовую пробу следует анализировать с помощью той же самой системы измерений и при тех же условиях.

### ***Ход работы***

Компонентный состав газа определяют на двух хроматографических колонках. В качестве сорбента первой колонки для разделения углеводородов  $C_1-C_8$  и двуокиси углерода применяют Porapak S (дивинилбензол/4-винилпиридин). Неуглеводородные компоненты (водород, гелий, кислород, азот) разделяют на второй колонке, заполненной цеолитами NaX.

Подготовка хроматографа:

- 1) включить компьютер;

- 2) подать газы-носители (гелий и аргон), открыв вентили баллонов и задав редуктором давление 4–4,5 атм;
- 3) включить компрессор, генератор водорода и блок фильтров, нажав кнопки питания на передних панелях;
- 4) включить хроматограф, нажав кнопку питания на правой боковой панели;
- 5) передать режим анализа на хроматограф. Для этого необходимо запустить на компьютере ярлык «ЛР состав газа» (рис. 5);
- 6) в появившемся окне выбрать пользователя «Студент» и нажать на кнопку «Войти»;
- 7) в панели управления перейти на вкладку «Планировщик», задать необходимое количество анализов и нажать на кнопку «Старт» в данной вкладке;
- 8) дождаться выхода хроматографа на режим (до появления зеленого индикатора «Готовность») на передней панели прибора.



ЛР состав газа

Планировщик

**Рис. 5**

*Запуск программного обеспечения*

### ***Градуировка***

Градуировка проводится с целью получения градуировочной зависимости, которая характеризует связь между величиной отклика детектора (площадь или высота пика) и количеством компонента в пробе.

Пробу стандартного образца из баллона с градуировочной смесью через термостатируемый кран-дозатор вводят в испаритель хроматографа, откуда он поступает в первую и вторую колонки. Скорость продувки визуально определяют по пузырькам газа в колбе с водой.

После продувки петли необходимо **вытащить отводящий капилляр из стаканчика с водой**, дождаться выравнивания давления в системе и нажать кнопку «Старт» на передней панели хроматографа.

В открывшемся окне паспорта программы «Хроматэк Аналитик» в закладке «Паспорт» проверьте, чтобы в окне назначения хроматограммы был выбран пункт «Анализ», в поле «Название» необходимо ввести номер градуировочной смеси, в поле «Комментарии» — номер учебной группы и фамилию оператора.

Дождитесь выхода всех интересующих компонентов. По завершении анализа необходимо обработать полученную хроматограмму.

Для построения градуировочной зависимости какого-либо компонента необходимо снять нужное количество хроматограмм и обработать их.

### **Обработка хроматограмм градуировочной смеси**

После записи хроматограммы (или в процессе записи) рекомендуется оценить правильность разметки пиков, величину и характер шумов нулевой линии. По умолчанию автоматически устанавливается масштаб, при котором видна вся хроматограмма. Для того чтобы оценить характер хроматограммы у подножия пиков, необходимо воспользоваться операциями масштабирования, которые выполняются с помощью мыши и клавиатуры.

Для того чтобы увеличить некоторый участок хроматограммы, нажмите левую кнопку мыши в одном из углов интересующей области и, не отпуская, переместите указатель мыши в противоположный угол. После отпускания кнопки выбранная область будет увеличена. Для того чтобы вернуться к отображению на экране всей хроматограммы, выполните на любом месте хроматограммы двойной щелчок мыши.

С помощью настройки параметров программы не всегда удается добиться автоматической корректной разметки пиков на хроматограмме. Для устранения этой проблемы прямо на графике хроматограммы можно визуально откорректировать положение характерных точек пика. Корректировка пиков осуществляется левой кнопкой мыши путем изменения положения «ручек», представляющих из себя белые круги на начале и конце пика, а также на самом пике. Порядок выхода компонентов для колонок Porapak S и NaX представлен в таблице 8.

*Таблица 8*

### **Относительное время удерживания**

Компонент	Porapak S			NaX	
	Относительное время удерживания	Компонент	Относительное время удерживания	Компонент	Относительное время удерживания
Воздух	0,21	Пропадиен	4,7	Гелий	0,69
Окись азота	0,23	Метилацетилен	5,14	Водород	0,86
Метан	0,3	Изобутан	8,25	Кислород	1,56
Диоксид углерода	0,52	Бутадиены	8,31	Азот	2,86
Закись азота	0,59	Изобутен	8,58	Метан	4,12
Этилен	0,78	н-бутан + бутены	8,84	Моноксид углерода	4,50

Рогарак S				NaX	
Компонент	Относительное время удерживания	Компонент	Относительное время удерживания	Компонент	Относительное время удерживания
Ацетилен	0,87	Неопентан	9,84		
Этан	1,00	Изопентан	10,08		
Пропилен	3,65	n-Пентан	10,30		
Пропан	4,1	Гексаны	11,64		
Вода	4,12	Гептаны	13,06		

*Примечание.* Относительное время удерживания может изменяться в зависимости от температурного режима и расхода газа-носителя.

Расчет хроматограммы выполняется автоматически при завершении записи хроматограммы. Оператор может выполнить его вручную в любой момент записи, нажав на панели инструментов кнопку «Выполнить расчет» или F9 на клавиатуре компьютера. Выполнять расчет необходимо каждый раз при каких-либо изменениях в хроматограмме.

Для этого в закладке «Компоненты» необходимо ввести названия соответствующих пикам веществ и нажать кнопку F9 или «Выполнить расчет».

После этого в закладке «Результат» необходимо проверить наличие всех веществ, входящих в ПГС и переписать площади соответствующих компонентов.

Дальнейшие хроматограммы обрабатываются аналогично.

Далее проводится расчет градуировочных коэффициентов  $K_j^{\text{град}}$  для каждого  $j$ -го компонента по формуле (20):

$$K_j^{\text{град}} = \frac{x_j^{\text{град}}}{A_j^{\text{град}}}, \quad (20)$$

где  $x_j^{\text{град}}$  — молярная доля  $j$ -го компонента в градуировочной газовой смеси,  $A_j^{\text{град}}$  — значение отклика детектора от  $j$ -го компонента в градуировочной смеси, выраженное в единицах счета.

Рассчитывается среднеарифметическое значение градуировочных коэффициентов  $\bar{K}_{jcp}^{\text{град}}$  по формуле (21):

$$\bar{K}_{jcp}^{\text{град}} = \frac{\sum_n K_j^{\text{град}}}{n}, \quad (21)$$

где  $n$  — число измерений.

### **Определение компонентного состава**

Пробы сухого газа отбирают из движущегося потока газа с соблюдением правил техники безопасности в резиновую камеру (пробоотборный пакет), снабженную тройником и зажимами, или в металлический пробоотборник. Пробоотборник подсоединяют к пробоотборному устройству и открывают входной вентиль пробоотборника. Открывают запорную арматуру пробоотборного устройства и продувают пробоотборник отбираемым газом в течение 1–2 мин (для резиновой камеры — 3–4 раза для удаления остаточного количества воздуха), затем закрывают вентиль и запорную арматуру пробоотборного устройства. Отсоединяют пробоотборник, и его штуцер закрывают заглушками.

Проводят анализ пробы аналогично процедуре получения градуировочной хроматограммы.

Значение молярной доли компонента  $x_j$  в пробе вычисляется в соответствии с формулой (22):

$$x_j^{\text{ан}} = \bar{K}_j^{\text{град}} \cdot A_j^{\text{ан}}, \quad (22)$$

где  $x_j^{\text{ан}}$  — молярная доля  $j$ -го компонента в анализируемой газовой смеси;  $\bar{K}_j^{\text{град}}$  — значение градуировочного коэффициента  $j$ -го компонента;  $A_j^{\text{ан}}$  — значение сигнала детектора  $j$ -го компонента в анализируемой газовой смеси, выраженное в единицах счета.

Вычисляют нормализованную молярную долю  $x_{j,s}$   $j$ -го компонента в пробе по формуле (23):

$$x_{j,s} = \frac{x_{j,s}^*}{\sum_{j=1}^n x_{j,s}^*} \cdot (1 - x_{oc}^*), \quad (23)$$

где  $x_{j,s}$  — ненормализованное значение молярной доли  $j$ -го компонента в пробе;  $x_{oc}$  — ненормализованное значение молярной доли прочих (неанализируемых) компонентов в пробе.

Если обнаружено, что пробы газа содержат кислород из-за неправильного пробоотбора, следует исправить значение молярной доли азота и всех других компонентов. В этом случае исправленное значение молярной доли азота вычисляют по формуле (24):

$$x_{N_2,c} = x_{N_2} - \frac{78}{21} \cdot x_{O_2}, \quad (24)$$

где  $x_{N_2,c}$  — значение молярной доли азота после введения поправки на молярную долю из-за загрязнения воздухом, %;  $x_{N_2}$  — значение молярной доли азота в пробе после нормализации, %;  $x_{O_2}$  — значение молярной доли кислорода в пробе после нормализации, %.

Значение молярной доли  $j$ -го компонента в пробе  $x_{j,c}$ , выраженное в процентах, исправленное с учетом содержания кислорода, нормализуется до 100% в соответствии с формулой (25):

$$x_{j,c} = \frac{x_{j,s}^*}{\sum_{j=1}^{n-2} x_{j,s} + x_{N_2,c}} \cdot 100, \quad (25)$$

где  $x_{j,s}$  — нормализованное значение молярной доли  $j$ -го компонента в пробе, %;  $x_{j,s}^*$  — ненормализованное значение молярной доли  $j$ -го компонента в пробе, %;  $n$  — общее число компонентов;  $n-2$  — общее число компонентов за исключением кислорода и азота.

После окончания анализа хроматограф необходимо перевести в режим охлаждения выбрав в панели управления «Режим» – «Охлаждение». После снижения температур термостата колонок и детекторов хроматограф, фильтр, генератор водорода и воздушный компрессор отключают, закрывают баллон с гелием и аргоном.

#### ***Определение физико-химических показателей качества газа***

После вычисления состава газовой смеси производят определение физико-химических показателей качества соответствующего газа. Все вычисления следует выполнять, используя все доступные на калькуляторе или компьютере цифры, проводя округление только на последнем этапе, чтобы правильно представить результат с соответствующим числом значащих цифр.

**Высшая теплота сгорания** (superior calorific value) — количество теплоты, которое может выделиться при полном сгорании в воздухе определенного количества газа таким образом, что давление  $p_1$ , при котором происходит реакция, остается постоянным, а все продукты сгорания принимают ту же температуру  $t_1$ , что и температура реагентов. При этом все продукты находятся в газообразном состоянии, за исключением воды, которая конденсируется в жидкость при  $t_1$ .

**Низшая теплота сгорания** (inferior calorific value) — количество теплоты, которое может выделиться при полном сгорании в воздухе определенного количества газа таким образом, что давление  $p_1$ , при котором протекает реакция, остается постоянным, все продукты сго-

рания принимают ту же температуру  $t_1$ , что и температура реагентов. При этом все продукты находятся в газообразном состоянии.

Значение молярной теплоты сгорания идеального газа, определяемое исходя из значений молярной доли компонентов смеси известного состава, при температуре  $t_1$  вычисляют по формуле (26):

$$\bar{H}^\circ(t_1) = \sum_{j=1}^N [x_j \cdot \bar{H}_j^\circ(t_1)], \quad (26)$$

где  $\bar{H}^\circ(t_1)$  — значение идеальной теплоты сгорания смеси (высшей или низшей);  $x_j$  — молярная доля  $j$ -го компонента;  $\bar{H}_j^\circ(t_1)$  — значение идеальной теплоты сгорания  $j$ -го компонента (высшей или низшей).

Числовые значения  $\bar{H}_j^\circ$  для различных температур приведены в ГОСТ 31369-2008 (табл. 3 разд. 10).

Значение массовой теплоты сгорания идеального газа, определяемое исходя из значений массовой доли компонентов смеси известного состава, при температуре  $t_1$  вычисляют по формуле (27):

$$H^\circ(t_1) = \frac{\bar{H}^\circ(t_1)}{M}, \quad (27)$$

где  $H^\circ(t_1)$  — значение идеальной (высшей или низшей) теплоты сгорания смеси, рассчитанное исходя из значений массовой доли компонентов газа;  $M$  — молярная масса смеси, которую вычисляют по формуле (28):

$$M = \sum_{j=1}^N [x_j \cdot M_j], \quad (28)$$

где  $x_j$  — молярная доля  $j$ -го компонента;  $M_j$  — молярная масса  $j$ -го компонента.

Значение объемной теплоты сгорания идеального газа, рассчитанное на основе значений объемной доли компонентов, для температуры сгорания  $t_1$  смеси известного состава, измеренных при температуре  $t_2$  и давлении  $p_1$ , вычисляют по формуле (29):

$$\bar{H}^\circ[t_1, V(t_2, p_2)] = \bar{H}^\circ(t_1) \cdot \frac{p_2}{R \cdot T_2}, \quad (29)$$

где  $\bar{H}^\circ[t_1, V(t_2, p_2)]$  — значение идеальной (высшей или низшей) объемной теплоты сгорания смеси;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T_2$  — абсолютная температура, К.

**Плотность** (density) — масса газовой пробы, деленная на ее объем при определенных значениях давления и температуры.



Плотность идеального газа зависит от его температуры  $t$  и давления  $p$ , и ее вычисляют по формуле (30):

$$\rho^\circ(t, p) = \left( \frac{p}{R \cdot T} \right) \sum_{j=1}^N [x_j \cdot M_j], \quad (30)$$

где  $\rho^\circ(t, p)$  — плотность идеального газа;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура, К;  $M_j$  — молярная масса  $j$ -го компонента.

**Относительная плотность** (relative density) — плотность газа, деленная на плотность сухого воздуха стандартного состава (приложение В ГОСТ 31369-2008) при одинаковых заданных значениях давления и температуры. Термин «идеальная относительная плотность» применяют в тех случаях, когда как газ, так и воздух считаются средами, которые подчиняются закону идеального газа; термин «реальная относительная плотность» применяют в тех случаях, когда как газ, так и воздух считаются реальными средами.

Относительная плотность идеального газа не зависит от выбора стандартного состояния, и ее вычисляют по формуле (31):

$$d^\circ = \sum_{j=1}^N x_j \cdot \frac{M_j}{M_{\text{возд}}}, \quad (31)$$

где  $d^\circ$  — относительная плотность идеального газа;  $M_j$  — молярная масса  $j$ -го компонента;  $M_{\text{возд}}$  — молярная масса сухого воздуха стандартного состава, принимается  $28,9626 \text{ кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$ .

**Число Воббе** (Wobbe index) — значение высшей объемной теплоты сгорания при определенных стандартных условиях, деленное на квадратный корень относительной плотности при тех же стандартных условиях измерений.

Число Воббе — характеристика горючего газа, определяющая взаимозаменяемость горючих газов при сжигании в бытовых и промышленных горелочных устройствах, измеряется в мегаджоулях на кубический метр.

Число Воббе идеального газа вычисляют по формуле (32):

$$W^\circ [t_1, V(t_2, p_2)] = \frac{\bar{H}^\circ [t_1, V(t_2, p_2)]}{\sqrt{d^\circ}}, \quad (32)$$

где  $W^\circ$  — число Воббе идеального газа;  $\bar{H}^\circ [t_1, V(t_2, p_2)]$  — значение идеальной объемной теплоты сгорания смеси.

Значения теплот сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе, рассчитанных на основе значений объемной доли

компонентов, при необходимости пересчитывают в значения для реального газа, используя поправочный коэффициент, учитывающий неидеальность газовой смеси (коэффициент сжимаемости смеси).

**Метановое число** (метановый индекс) — показатель, характеризующий детонационную стойкость газового моторного топлива, численно равный объемному процентному содержанию метана в смеси с водородом, при котором эта смесь эквивалентна по детонационной стойкости исследуемому топливу в стандартных условиях испытаний.

Для оценки детонационной стойкости применяют расчетную методику определения метанового числа по компонентному составу. Метановое число (МЧ) вычисляют по формуле (33):

$$\text{МЧ} = 1,445 \cdot \text{МОЧ} - 103,42, \quad (33)$$

где МОЧ — октановое число по моторному методу, вычисляемое по формуле (34):

$$\begin{aligned} \text{МОЧ} = & 137,78 \cdot x_{\text{C}_2\text{H}_6} + 29,948 \cdot x_{\text{C}_3\text{H}_8} + (-18,193) \cdot x_{\text{C}_4\text{H}_{10}} + \\ & + (-167,062) \cdot x_{\text{C}_5\text{H}_{12}} + 181,233 \cdot x_{\text{CO}_2} + 26,994 \cdot x_{\text{N}_2}, \end{aligned} \quad (34)$$

где  $x$  — молярная доля соответствующих компонентов: метана, этана, пропана, бутана,  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ .

При расчете МОЧ эмпирические коэффициенты перед молярными долями компонентов, не входящих в расчетную формулу, принимают нулевые значения.

**Октановое число** — показатель детонационной стойкости топлива, используемого в двигателе внутреннего сгорания с искровым зажиганием, полученный путем сравнения интенсивности детонации испытуемого топлива с эталонными топливами при стандартизованных условиях испытания.

Октановое число по моторному методу — детонационная характеристика моторных топлив на режимах, характерных для работы автомобильных двигателей в жестких условиях эксплуатации, а также в условиях работы авиационных поршневых двигателей.

Расчетное октановое число (РОЧ) вычисляют по формуле (35):

$$\text{РОЧ} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{ОЧ}_i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^n c_i}, \quad (35)$$

где  $\text{ОЧ}_i$  — октановое число  $i$ -го горючего компонента сжатого газа (табл. 9);  $c_i$  — объемная доля  $i$ -го горючего компонента сжатого газа

в смеси;  $n$  — количество горючих компонентов сжатого газа, определенных анализом.

Таблица 9

**Октановые числа углеводородов для расчета октанового числа природного газа по моторному методу**

Наименование компонента	Химическая формула	Октановое число
Метан	$\text{CH}_4$	110
Этан	$\text{C}_2\text{H}_6$	108
Пропан	$\text{C}_3\text{H}_8$	105
<i>n</i> -бутан и изобутан	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	94
<i>n</i> -пентан и изопентан	$\text{C}_5\text{H}_{12}$	70

***Представление результатов***

Число значащих цифр, которое следует приводить для значения каждого показателя качества газа, должно отражать ожидаемую точность вычисления определяемого показателя. Даже в случае «совершенного» анализа результат вычислений для смесей не следует записывать с числом значащих цифр после запятой, превышающим значения для:

- молярной теплоты сгорания —  $0,01 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;
- массовой теплоты сгорания —  $0,01 \text{ МДж}\cdot\text{кг}^{-1}$ ;
- объемной теплоты сгорания —  $0,01 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$ ;
- относительной плотности —  $0,0001$ ;
- плотности —  $0,0001 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ ;
- числа Воббе —  $0,01 \text{ МДж}\cdot\text{м}^{-3}$ ;
- метанового числа —  $1$ ;
- октанового числа —  $1$ .

Необходимо, однако, обратить внимание на то, действительно ли аналитические данные подтверждают возможность записи результата в установленных единицах с таким числом значащих цифр после запятой, и, если нет, следует соответственно уменьшить их число.

На основании определенных и рассчитанных значений физико-химических показателей устанавливается соответствие газа тем или иным требованиям нормативной документации (табл. 10) и делаются выводы по работе.

## Результаты определения показателей качества газа (пример)

Проба газа	Газ сжиженный природный			
Нормативный документ	ГОСТ Р 56021-2014 «Газ горючий природный сжиженный. Топливо для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок. Технические условия»			
Наименование показателя	Норма по ГОСТ Р 56021	Определенное значение	Вывод о соответствии	Примечание
Молярная доля метана, %, не менее	99,0 (марка А) / 80,0 (марка Б) / 75,0 (марка В)	90,1	Соотв. марке Б и В	
Область значений числа Воббе (высшего) при стандартных условиях, МДж/м <sup>3</sup>	от 47,2 до 49,2 (марка А) / не нормируется (марка Б) / от 41,2 до 54,5 (марка В)	51,11	Соотв. марке Б и В	
...				

**Рекомендуемая литература**

1. Карпов, А. Б. Современные методы анализа газа и газоконденсата : учеб. пособие / А. Б. Карпов, А. М. Козлов, Ф. Г. Жагфаров. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015. — 238 с.

2. Козлов, А. М. Определение состава природного газа методом газовой хроматографии : методические указания / А. М. Козлов, А. Б. Карпов, Т. А. Авакян. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2013. — 31 с.

3. ГОСТ 5542-2014 «Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия».

4. ГОСТ Р 56835-2015 «Газ природный сжиженный. Газ отпарной производства газа природного сжиженного. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии».

5. ГОСТ Р 55598-2013 «Попутный нефтяной газ. Критерии классификации».

6. ГОСТ Р «Газовые моторные топлива на основе метана для двигателей внутреннего сгорания транспортных средств. Общие технические условия».

7. ГОСТ 27577-2000 «Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания. Технические условия».

8. ГОСТ Р 56021-2014 «Газ горючий природный сжиженный. Топливо для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок. Технические условия».

9. ГОСТ 31371.1-2008 «Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 1. Руководство по проведению анализа».

10. ГОСТ 31371.3-2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до C<sup>8</sup> с использованием двух насадочных колонок».

11. ГОСТ 31371.7-2008 «Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов».

12. ГОСТ 31369-2008 (ИСО 6976:1995) «Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава».

# Лабораторная работа № 5

## РАСЧЕТ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО ГАЗА, ЕГО КОМПОНЕНТОВ И ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ

По сравнению с молекулами жидкости молекулы газов удалены друг от друга на неизмеримо большие расстояния, чем их собственные размеры. С этим связаны некоторые особые свойства газов, например, способность к сжатию со значительным изменением объема, заметное повышение давления с ростом температуры, и т. д.

В данной работе осуществляется расчет коэффициента сжимаемости, плотности, показателя адиабаты, коэффициента динамической вязкости природного газа и скорости распространения звука в среде природного газа по измеренным значениям давления, температуры и молярных долей компонентов природного газа.

Реальные газовые смеси, встречающиеся на практике, могут иметь более или менее значительные отклонения от свойств идеальных газов. Поэтому для технологических расчетов часто используют уравнения Клайперона — Менделеева с поправкой  $z$ :  $pV = zNRT$ . Здесь  $z$  — безразмерная эмпирическая поправка, называемая *коэффициентом (фактором) сжимаемости*.

*Показатель адиабаты газа* — это отношение относительного изменения давления  $P$  к соответствующему относительному изменению плотности газа  $\rho$  в процессе изменения его состояния без теплообмена с окружающей средой.

Показатель адиабаты для идеального газа всегда больше единицы. С увеличением количества атомов в молекуле газа значение показателя адиабаты возрастает.

Адиабатические процессы могут протекать обратимо и необратимо. В случае обратимого адиабатического процесса энтропия системы остается постоянной. Поэтому обратимый адиабатический процесс называют еще изоэнтропийным. В необратимых адиабатических процессах энтропия возрастает.

Показатель адиабаты применяется при расчете коэффициента расширения газа и зависит от параметров состояния газа (давления и температуры), а в случае смеси газов — и от состава смеси.

Адиабатическим дросселированием называется процесс необратимого перехода газа (жидкости) с высокого давления на низкое (расширение) при прохождении его через сужение поперечного сече-

ния (перегородка с отверстием, пористая перегородка) без совершения внешней работы и без сообщения и отнятия теплоты.

Процесс протекает быстро, вследствие чего теплообмен с окружающей средой практически не происходит и энтальпия вещества не изменяется. Полезная же работа не совершается, так как работа проталкивания переходит в теплоту трения.

При адиабатическом дросселировании реального газа, в отличие от идеального, в результате изменения внутренней энергии производится работа против сил взаимодействия молекул. Это приводит к изменению температуры газа. Изменение температуры газа при дросселировании называется эффектом Джоуля — Томпсона.

В зависимости от начального состояния реального газа перед дросселем температура его при дросселировании может уменьшаться, увеличиваться или оставаться без изменений.

Точка, соответствующая начальному состоянию газа, в котором температура газа при адиабатическом дросселировании не изменяется и, следовательно, изменяется знак температурного эффекта, называется точкой инверсии.

Процесс протекает быстро, вследствие чего теплообмен с окружающей средой практически не происходит и энтальпия вещества не изменяется.

Показатель адиабаты применяется при расчете коэффициента расширения газа. Показатель адиабаты зависит от параметров состояния газа (давления и температуры), а в случае смеси газов — и от состава смеси.

*Вязкость* применяется для вычисления числа Рейнольдса, которое является одной из важнейших характеристик течения вязкой среды и определяется отношением инерционных сил к силам вязкости. Число Рейнольдса применяется для определения коэффициента истечения. Вязкость газов и их смесей сильно зависит от температуры и плотности газов при низких давлениях. Зависимость вязкости от давления выражена слабо.

*Скорость звука* применяется при определении поправочного множителя показаний вибрационных плотномеров. Скорость звука зависит от параметров состояния газа (давления и температуры), а в случае смеси газов — и от состава смеси.

Исходными данными для расчета физических свойств природного газа являются:

- молярные доли компонентов природного газа  $\{x_i\}$ ;
- абсолютное давление природного газа;
- температура природного газа.

Молярные доли компонентов природного газа определяют хроматографическим анализом (см. лабораторную работу № 4).

Избыточное давление природного газа измеряют с применением соответствующих средств измерений. Для расчета абсолютного давления и перевода его в МПа применяют следующую формулу (36):

$$p = K_{p1} \cdot p_{\text{изб}} + K_{p2} \cdot p_{\text{атм}}, \quad (36)$$

где  $K_{p1}$  и  $K_{p2}$  — переводные коэффициенты, значения которых приведены в таблице 11;  $p_{\text{изб}}$  — избыточное давление природного газа;  $p_{\text{атм}}$  — атмосферное давление.

Таблица 11

### Переводные коэффициенты $K_{p1}$ и $K_{p2}$

Единица измерения	Коэффициенты $K_{p1}$ и $K_{p2}$
1 кгс/см <sup>2</sup>	$9,80665 \cdot 10^{-2}$
1 кгс/м <sup>2</sup>	$9,80665 \cdot 10^{-6}$
1 МПа	1
1 бар	$10^{-1}$
1 мм рт. ст.	$1,33322 \cdot 10^{-4}$

Температуру природного газа измеряют с применением соответствующих средств измерений, как правило, в градусах Цельсия. Для перевода измеренной температуры  $t$ , °С, в температуру  $T$ , К, применяют следующую формулу (37):

$$T = t + 273,15. \quad (37)$$

### Порядок расчета

Рассчитывают характерные параметры природного газа и функции молярных долей компонентов природного газа.

Смесевой параметр размера ( $K_X$ ) рассчитывают по формуле (38):

$$K_X = \left\{ \left[ \sum_{i=1}^{N_c} x_i K_i^{5/2} \right]^2 + 2 \sum_{i=1}^{N_c-1} \sum_{j=i+1}^{N_c} x_i x_j (K_{ij}^5 - 1) (K_i K_j)^{5/2} \right\}^{1/5}, \quad (38)$$

где  $N_c$  — число компонентов природного газа;  $K_i$  и  $K_j$  — параметры размера компонентов природного газа, значения которых приведены в таблице А.1 ГОСТ 30319.3-2015;  $K_{ij}$  — параметры бинарного взаимодействия, значения которых приведены в таблице А.2 ГОСТ 30319.3-2015.

Параметр приведения для давления (давление нормировки) рассчитывают по формуле (39):

$$p_{0m} = 10^{-3} K_X^{-3} R L_T, \quad (39)$$



где  $K_X$  — смесевой параметр размера, м/кмоль<sup>1/3</sup>;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $L_T$  — параметр приведения для температуры, равный 1 К.

Молярную массу смеси рассчитывают по формуле (40):

$$M_m = \sum_{i=1}^{N_c} x_i M_i, \quad (40)$$

где  $M_i$  — молярная масса  $i$ -го компонента природного газа, значения которой для каждого компонента приведены в таблицах А.1 и А.9 ГОСТ 30319.3-2015;  $N_c$  — число компонентов природного газа.

Функции молярных долей компонентов природного газа ( $D_n$ ) и ( $U_n$ ) рассчитывают по формулам (41), (42):

$$D_n = \begin{cases} B_n K_X^{-3}, & 1 \leq n \leq 12; \\ B_n K_X^{-3} - C_n & 13 \leq n \leq 18; \\ 0, & 19 \leq n \leq 58; \end{cases} \quad (41)$$

$$U_n = \begin{cases} 0, & 1 \leq n \leq 12; \\ C_n, & 13 \leq n \leq 58. \end{cases} \quad (42)$$

Вспомогательные функции ( $C_n$  и  $B_n$ ) рассчитывают по формулам (43)–(51):

$$C_n = (G+1-g_n)^{g_n} (Q^2+1-q_n)^{q_n} (F+1-f_n)^{f_n} V_n^u, \quad (43)$$

$$B_n = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j B_{nij} E_{ij}^{u_n} (K_i K_j)^{3/2}, \quad (44)$$

$$G = \sum_{i=1}^{N_c} x_i G_i + \sum_{i=1}^{N_c-1} \sum_{j=i+1}^{N_c} x_i x_j (G_{ij}^* - 1)(G_i + G_j), \quad (45)$$

$$Q = \sum_{i=1}^{N_c} x_i Q_i, \quad (46)$$

$$F = \sum_{i=1}^{N_c} x_i^2 F_i, \quad (47)$$

$$V = \left[ \sum_{i=1}^{N_c} x_i E_i^{5/2} \right]^2 + 2 \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=i+1}^{N_c} x_i x_j (V_{ij}^5 - 1)(E_i E_j)^{1/5}, \quad (48)$$

$$B_{nij} = (G_{ij} + 1 - g_n)^{g_n} (Q_i Q_j + 1 - q_n)^{q_n} (\sqrt{F_i F_j} + 1 - f_n)^{f_n} (S_i S_j + 1 - s_n)^{s_n} \times (W_i W_j + 1 - w_n)^{w_n}, \quad (49)$$

$$E_{ij} = E_{ij}^* \sqrt{E_i E_j}, \quad (50)$$

$$G_{ij} = G_{ij}^* (G_i + G_j) / 2, \quad (51)$$

где  $g_n, q_n, f_n, s_n, w_n$  — параметры, значения которых приведены в таблице А.3 ГОСТ 30319.3-2015;  $E_i, G_i, Q_i, F_i, S_i, W_i$  — параметры компонентов природного газа, значения которых приведены в таблице А.1 ГОСТ 30319.3-2015;  $E_{ij}^*, V_{ij}, G_{ij}^*$  — параметры бинарного взаимодействия компонентов природного газа, значения которых приведены в таблице А.2 ГОСТ 30319.3-2015.

Далее расчет приведенной плотности ( $\delta$ ) осуществляется в результате решения уравнения (52):

$$\pi = \delta \tau \cdot (1 + A_0), \quad (52)$$

где  $\pi$  — приведенное давление;  $\tau$  — приведенная температура;  $A_0$  — безразмерный комплекс (см. 4.1.1.2).

Приведенные давление ( $\pi$ ) и температуру ( $\tau$ ) рассчитывают по формулам (53), (54):

$$\pi = p / p_{0m}, \quad (53)$$

$$\tau = T / L_T, \quad (54)$$

где  $p_{0m}$  — параметр приведения для давления, МПа;  $L_T$  — параметр приведения для температуры, равный 1 К.

Безразмерный комплекс ( $A_0$ ) рассчитывают по формуле (55):

$$A_0 = \sum_{n=1}^{58} a_n \delta^n \tau^{-u_n} [b_n D_n + (b_n - c_n k_n \delta^{k_n}) U_n \exp(-c_n \delta^{k_n})], \quad (55)$$

где  $a_n, b_n, u_n, c_n, k_n$  — коэффициенты и показатели степеней, значения которых приведены в таблице А.3 ГОСТ 30319.3-2015;  $D_n, U_n$  — функции молярных долей компонентов природного газа.

Значение начального приближения приведенной плотности ( $\delta^{(0)}$ ) рассчитывают, используя значения исходных данных ( $T, p, x_i$ ), по формуле (56):

$$\delta^{(0)} = \frac{10^3 p K_x^3}{RT}. \quad (56)$$

Окончательное значение приведенной плотности ( $\delta$ ) определяет по методу Ньютона в следующем итерационном процессе:

а) приведенную плотность ( $\delta^{(k)}$ ) на итерационном шаге ( $k$ ) определяют из выражений (57) и (58):

$$\Delta \delta^{(k)} = [\pi / \tau (1 + A_0^{(k-1)}) \delta^{(k-1)}] / (1 + A_1^{(k-1)}), \quad (57)$$

$$\delta^{(k)} = \delta^{(k-1)} + \Delta \delta^{(k)}, \quad (58)$$

где безразмерные комплексы  $A_0^{(k-1)}$  и  $A_1^{(k-1)}$  рассчитывают по формулам (55) и (59) при плотности на итерационном шаге  $(k-1)$ , т. е. при  $\delta^{(k-1)}$ :

$$A_1 = \sum_{n=1}^{58} a_n \delta^{b_n} \tau^{u_n} \{ (b_n + 1) b_n D_n + [(b_n - c_n k_n \delta^{k_n}) \times (b_n - c_n k_n \delta^{k_n} + 1) - c_n k_n^2 \delta^{k_n}] \times U_n \exp(-c_n \delta^{k_n}) \}; \quad (59)$$

б) условие завершения итерационного процесса:

$$|(\pi_{\text{расч}}^{(k)} - \pi) / \pi| < 10^{-6}, \quad (60)$$

где приведенное давление  $\pi_{\text{расч}}^{(k)}$  рассчитывают по формуле (61):

$$\pi_{\text{расч}}^{(k)} = \delta^{(k)} \tau (1 + A_0^{(k)}), \quad (61)$$

где безразмерный комплекс  $A_0^{(k)}$  рассчитывают по формуле (55) при плотности на итерационном шаге  $(k)$ , т. е. при  $\delta^{(k)}$ .

Если условие (60) не выполняется, то продолжают итерационный процесс, возвращаясь к пункту а) итерационного процесса. Если условие (60) выполняется, то уравнение (52) считается решенным. После этого рассчитывают плотность по формуле (62) и коэффициент сжимаемости  $(z)$  по формуле (63) при  $\delta = \delta^{(k)}$ , т. е. при найденном решении уравнения (52).

Плотность смеси рассчитывают по формуле (62):

$$\rho = M_m K_X^{-3} \delta, \quad (62)$$

где  $M_m$  — молярная масса смеси, кг/кмоль;  $K_X$  — смесевой параметр размера (см. формулу (38)).

Коэффициент сжимаемости природного газа рассчитывают по формуле (63):

$$z = 1 + A_0. \quad (63)$$

Расчет показателя адиабаты и скорости звука выполняют по формулам (64) (108) и (65) при заданных  $(\tau)$  и  $(\{x_i\})$  и найденном значении  $\delta = \delta^{(k)}$ :

$$k = \frac{1 + A_1 + (1 + A_2)^2 / (c_{p0r} - 1 + A_3)}{z}, \quad (64)$$

$$u = \left\{ 10^3 \frac{RT}{M} [1 + A_1 + (1 + A_2)^2 / (c_{p0r} - 1 + A_3)] \right\}^{0.5}, \quad (65)$$

где  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  — безразмерные комплексы (см. формулы (59), (66), (67));  $c_{p0r}$  — безразмерная изобарная теплоемкость природного газа в идеально-газовом состоянии (см. формулу (68)).

$$A_2 = - \sum_{n=1}^{40} b_n \varphi_n [X_n (Y_n + 1) + X_{vn}], \quad (66)$$

$$A_3 = - \sum_{n=1}^{40} b_n \phi_n [Y_n (Y_n + 1) + Y_{\tau n}], \quad (67)$$

$$c_{p0ri} = \sum_{i=1}^N x_i c_{p0ri}, \quad (68)$$

где  $c_{p0ri}$  — безразмерные изобарные теплоемкости компонентов природного газа в идеально-газовом состоянии;  $N$  — число компонентов природного газа.

Значения величин  $c_{p0ri}$  рассчитывают по формуле (69):

$$c_{p0ri} = B_{0i} + C_{0i} \left[ \frac{D_{0i} \theta}{\sinh(D_{0i} \theta)} \right]^2 + E_{0i} \left[ \frac{F_{0i} \theta}{\cosh(F_{0i} \theta)} \right]^2 + G_{0i} \left[ \frac{H_{0i} \theta}{\sinh(H_{0i} \theta)} \right]^2 + I_{0i} \left[ \frac{J_{0i} \theta}{\cosh(J_{0i} \theta)} \right], i = 1, 2, \dots, Nc, \quad (69)$$

где  $\theta = \tau^{-1}$ .

Коэффициенты  $B_{0i}$ ,  $C_{0i}$ ,  $D_{0i}$ ,  $E_{0i}$ ,  $F_{0i}$ ,  $G_{0i}$ ,  $H_{0i}$ ,  $I_{0i}$ ,  $J_{0i}$  формулы приведены в таблице А.4 ГОСТ 30319.3-2015.

Расчет вязкости осуществляется по формулам (71)–(80) при заданных значениях  $T$  и  $x_i$  и найденному значению молярной плотности:

$$\tilde{\rho} = \rho / M_m, \quad (70)$$

где  $\rho$  — плотность, рассчитанная по формуле (62) при значении  $\delta = \delta^{(k)}$ .

Вязкость природного газа рассчитывают по формуле (71):

$$\mu = \mu_0 + \frac{2,63094 \cdot M_m^{1/2} \rho_{\text{пк}}^{2/3}}{T_{\text{пк}}^{1/6}} \Delta\mu, \quad (71)$$

где  $\mu_0$  — вязкость природного газа в разреженном состоянии;  $M_m$  — молярная масса природного газа (см. формулу (40));  $\rho_{\text{пк}}$  — псевдокритическое давление природного газа;  $T_{\text{пк}}$  — псевдокритическая температура природного газа (см. формулу (37));  $\Delta\mu$  — избыточная составляющая вязкости природного газа.

Вязкость природного газа в разреженном состоянии вычисляют по формуле (72):

$$\mu_0 = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{x_i \mu_{0i}}{\sum_{j=1}^{N_c} \frac{x_j [1 + (\mu_{0i} / \mu_{0j})^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i / M_j)]^{1/2}}}, \quad (72)$$

где  $\mu_{0i}$  и  $\mu_{0j}$  — соответственно вязкость  $i$ -го и  $j$ -го компонентов природного газа в разреженном состоянии;  $M_i$  и  $M_j$  — соответственно

молярная масса  $i$ -го и  $j$ -го компонентов природного газа, значения которых для каждого компонента приведены в таблицах А.1 и А.9 ГОСТ 30319.3-2015.

Вязкость компонентов природного газа в разреженном состоянии  $\mu_{0i}$  вычисляют по формуле (73):

$$\mu_{0i} = \sum_{k=0}^3 a_{ik} (T/100)^k, \quad i=1,2,\dots,N_A, \quad (73)$$

где  $a_{ik}$  — коэффициенты, значения которых для каждого компонента приведены в таблице А. 6 ГОСТ 30319.3-2015;  $N_c$  — число компонентов природного газа.

Псевдокритическое давление природного газа рассчитывают по формуле (74):

$$p_{\text{пк}} = 10^{-3} R \tilde{\rho}_{\text{пк}} T_{\text{пк}} \left( 0,291 - 0,08 \sum_{i=1}^{N_c} x_i \Omega_i \right), \quad (74)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $\tilde{\rho}_{\text{пк}}$  — псевдокритическая молярная плотность природного газа (см. формулу (75));  $\Omega_i$  — ацентрический фактор Питцера  $i$ -го компонента природного газа, значения  $\Omega_i$  для компонентов приведены в таблице А.5 ГОСТ 30319.3-2015;  $N_c$  — число компонентов природного газа.

Псевдокритическую молярную плотность  $\tilde{\rho}_{\text{пк}}$  и температуру  $T_{\text{пк}}$  вычисляют по следующим формулам (75), (76):

$$\tilde{\rho}_{\text{пк}}^{-1} = 0,125 \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j \left[ (M_i / \rho_{kpi})^{1/3} + (M_j / \rho_{kpj})^{1/3} \right]^3, \quad (75)$$

$$T_{\text{пк}} = 0,125 \cdot \tilde{\rho}_{\text{пк}} \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{j=1}^{N_c} x_i x_j \left[ (M_i / \rho_{kpi})^{1/3} + (M_j / \rho_{kpj})^{1/3} \right]^3 (T_{kpi} T_{kpj})^{1/2}, \quad (76)$$

где  $\rho_{kpi}$ ,  $\rho_{kpj}$ ,  $M_i$ ,  $M_j$  и  $T_{kpi}$ ,  $T_{kpj}$  — критические плотности, молярные массы и критические температуры для компонентов  $i$ ,  $j$  природного газа соответственно;  $N_c$  — число компонентов природного газа.

Значения критических параметров  $T_{kpi}$ ,  $\rho_{kpi}$  и молярной массы  $\{M_i\}$  для компонентов природного газа приведены в таблицах А.5 и А.1, А.9 ГОСТ 30319.3-2015 соответственно.

Избыточную составляющую вязкости рассчитывают по формуле (77):

$$\Delta\mu = \sum_{n=1}^8 c_n (\phi_1 \omega_m^{\phi_2} \tau_m^{\phi_3})^{r_n} (\phi_4 \omega_m^{\phi_5} \tau_m^{\phi_6})^{-t_n}, \quad (77)$$

где  $c_n$ ,  $r_n$ ,  $t_n$  — коэффициенты и показатели степеней, значения которых приведены в таблице А.7 ГОСТ 30319.3-2015;  $\phi_1$ , ...,  $\phi_6$  — пара-

метры преобразований для приведенных значений плотности и температуры природного газа (см. формулу (78));  $\omega_m$  и  $\tau_m$  — приведенные плотность и температура природного газа (см. формулы (79), (80)).

Параметры преобразований для приведенных значений плотности и температуры природного газа рассчитывают по формуле (78):

$$\phi_i = \delta_i + \sum_{k=1}^{N_c} x_k d_{ik}, i = 1, 2, \dots, 6, \quad (78)$$

где  $\delta_i$  и  $d_{ik}$  — коэффициенты, значения которых приведены в таблице А.8 ГОСТ 30319.3-2015;  $N_c$  — число компонентов природного газа.

Приведенные плотность  $\omega_m$  и температуру  $\tau_m$  природного газа рассчитывают по формулам (79), (80):

$$\omega_m = \tilde{\rho} / \tilde{\rho}_{\text{пк}}, \quad (79)$$

$$\tau_m = T / T_{\text{пк}}, \quad (80)$$

где  $\tilde{\rho}_{\text{пк}}$ ,  $T_{\text{пк}}$  — псевдокритические молярная плотность и температура природного газа.

### ***Рекомендуемая литература***

1. ГОСТ 30319.1-2015 «Газ природный. Методы расчета физических свойств. Общие положения».

2. ГОСТ 30319.2-2015 «Газ природный. Методы расчета физических свойств. Вычисление физических свойств на основе данных о плотности при стандартных условиях и содержании азота и диоксида углерода».

3. ГОСТ 30319.3-2015 «Газ природный. Методы расчета физических свойств. Вычисление физических свойств на основе данных о компонентном составе».

## Лабораторная работа № 6

# РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЖИЖЕННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

СПГ является смесью углеводородов, состоящей преимущественно из метана, которая также содержит этан, пропан, азот и другие компоненты, обычно присутствующие в природном газе.

Физические и термодинамические свойства метана и других компонентов природного газа можно найти в справочной литературе и программах для термодинамических вычислений. Несмотря на то, что основным компонентом СПГ является метан, для вычисления характеристик СПГ не следует использовать параметры чистого метана.

В данной работе осуществляется расчет термодинамических свойств (коэффициент сжимаемости, плотность, показатель адиабаты, скорость распространения звука) сжиженного природного газа по измеренным значениям давления, температуры и молярных долей компонентов.

Исходными данными для расчета термодинамических свойств СПГ являются:

- молярные доли компонентов СПГ,  $x_i$ ;
- абсолютное давление СПГ;
- температура СПГ.

Молярные доли компонентов СПГ (после регазификации) определяют хроматографическим анализом (см. лабораторную работу № 4).

Избыточное давление СПГ измеряют с применением соответствующих средств измерений. Для расчета абсолютного давления и перевода его в МПа применяют формулу (36).

Температуру СПГ измеряют с применением соответствующих средств измерений, как правило, в градусах Цельсия. Для перевода измеренной температуры  $t$ , °С, в температуру  $T$ , К, применяют формулу (37).

### *Порядок расчета*

Рассчитывают псевдокритические параметры ( $z_{пк}$ ,  $p_{пк}$ ,  $\tilde{p}_{пк}$ ,  $T_{пк}$ ) и ацентрический фактор Питцера СПГ ( $\Omega$ ) по формулам (81)–(85):

$$Z_{пк} = 0,291 - 0,08\Omega, \quad (81)$$

$$p_{пк} = 10^{-3} R\tilde{p}_{пк} T_{пк} z_{пк}, \quad (82)$$

$$\bar{\rho}_{\text{пк}} = \frac{8}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \alpha_{ij} \left[ (M_i \rho_{kpi}^{-1})^{1/3} + (M_j \rho_{kpj}^{-1})^{1/3} \right]^3}, \quad (83)$$

$$T_{\text{пк}} = 0,125 \bar{\rho}_{\text{пк}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \alpha_{ij} \left[ (M_i \rho_{kpi}^{-1})^{1/3} + (M_j \rho_{kpj}^{-1})^{1/3} \right]^3 \beta_{ij} (T_{kpi} T_{kpj})^{0,5}, \quad (84)$$

$$\Omega = \sum_{i=1}^N x_i \Omega_i, \quad (85)$$

где  $M_i$  и  $M_j$  — молярная масса компонентов СПГ;  $\rho_{kpi}$  и  $\rho_{kpj}$  — критическая плотность компонентов СПГ;  $T_{kpi}$  и  $T_{kpj}$  — критическая температура компонентов СПГ;  $\Omega_i$  — фактор Питцера компонентов СПГ;  $\alpha_{ij}$  и  $\beta_{ij}$  — параметры бинарного взаимодействия;  $N$  — число компонентов СПГ.

Значения молярной массы, критических значений плотности и температуры компонентов СПГ, а также значения фактора Питцера компонентов СПГ приведены в таблице А.1 ГОСТ Р 56851-2016, а значения параметров бинарного взаимодействия — в таблице А.2 ГОСТ Р 56851-2016.

Затем рассчитывают параметры  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_6$  по формуле (86) и молярную массу СПГ по формуле (87).

$$\psi_i = \delta_i + \sum_{j=1}^N x_j a_{ji}, i = 1, 2, \dots, 6, \quad (86)$$

где  $\delta_i, a_{ji}$  — коэффициенты, значения которых приведены в таблице А.4 ГОСТ Р 56851-2016;  $N$  — число компонентов СПГ;

$$M = \sum_{i=1}^N x_i M_i, \quad (87)$$

где  $M_i$  — молярная масса  $i$ -го компонента СПГ, значения которой для каждого компонента приведены в таблицах А. 1 и А. 6 ГОСТ Р 56851-2016;  $N$  — число компонентов СПГ.

Рассчитывают функции приведенных значений плотности и температуры  $\varphi_n, X_n$  по формулам (88) и (89), а  $X_{\omega n}, X_{\tau n}, Y_n, Y_{\tau n}$  — по формулам (93)–(96).



$$\varphi_n = \begin{cases} \left( \psi_1 \omega^{\psi_2} \tau^{\psi_3} \right)^{r_n} \left( \psi_4 \omega^{\psi_5} \tau^{\psi_6} \right)^{-t_n} \exp \left[ g_n \left( \psi_1 \omega^{\psi_2} \tau^{\psi_3} \right)^{l_n} \right] \\ \left( \psi_1 \omega^{\psi_2} \tau^{\psi_3} \right)^{r_n} \left( \psi_4 \omega^{\psi_5} \tau^{\psi_6} \right)^{-t_n} \exp \left\{ \begin{aligned} & \alpha_n \left( \psi_1 \omega^{\psi_2} \tau^{\psi_3} - \varepsilon_n \right)^2 + \\ & + \beta_n \left[ \left( \psi_4 \omega^{\psi_5} \tau^{\psi_6} \right)^{-1} - \gamma_n \right]^2 \end{aligned} \right\}, n \geq 37, \end{cases} \quad (88)$$

$$x_n = \begin{cases} \psi_2 r_n - \psi_5 t_n + g_n \psi_1^{l_n} \psi_2^{1_n} \omega^{\psi_2^{1_n}} \tau^{\psi_3^{1_n}}, n \leq 36 \\ 2 \left\{ \begin{aligned} & \alpha_n \psi_2 \left( \psi_1 \omega^{\psi_2} \tau^{\psi_3} - 1 \right) \psi_1 \omega^{\psi_2} \tau^{\psi_3} - \\ & - \beta_n \psi_5 \left[ \left( \psi_4 \omega^{\psi_5} \tau^{\psi_6} \right)^{-1} - \gamma_n \right] \left( \psi_4 \omega^{\psi_5} \tau^{\psi_6} \right)^{-1} \end{aligned} \right\} + \psi_2 r_n - \psi_5 t_n, n \geq 37, \end{cases} \quad (89)$$

где  $g_n, \alpha_n, \beta_n, \varepsilon_n, \gamma_n, r_n, t_n, l_n$  — коэффициенты и показатели степеней, значения которых приведены в таблице А.3 ГОСТ Р 56851-2016;  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_6$  — параметры, которые рассчитывают по формуле (86).

Приведенные значения давления  $\pi$ , плотности  $\omega$  и температуры  $\tau$  рассчитывают по формулам (90)–(92):

$$\pi = p / p_{\text{пк}}, \quad (90)$$

$$\omega = \tilde{\rho} / \tilde{\rho}_{\text{пк}}, \quad (91)$$

$$\tau = T / T_{\text{пк}}, \quad (92)$$

где  $p_{\text{пк}}$  — псевдокритическое давление СПГ;  $\tilde{\rho}_{\text{пк}}$  — псевдокритическая молярная плотность СПГ;  $T_{\text{пк}}$  — псевдокритическая температура СПГ.

Функции  $X_{\omega n}, X_{tn}, Y_n, Y_{tn}$  от приведенных значений плотности ( $\omega$ ) и температуры ( $\tau$ ) вычисляют по формулам:

$$x_{\omega n} = \begin{cases} g_n \psi_1^{l_n} \left( \psi_2^{1_n} \right)^2 \omega^{\psi_2^{1_n}} \tau^{\psi_3^{1_n}}, n \leq 36 \\ 2 \left\{ \begin{aligned} & \alpha_n \psi_2 \left( 2 \psi_1 \omega^{\psi_2} \tau^{\psi_3} - 1 \right) \psi_1 \omega^{\psi_2} \tau^{\psi_3} + \\ & + \beta_n \psi_5^2 \left[ 2 \left( \psi_4 \omega^{\psi_5} \tau^{\psi_6} \right)^{-1} - \gamma_n \right] \left( \psi_4 \omega^{\psi_5} \tau^{\psi_6} \right)^{-1} \end{aligned} \right\}, n \geq 37, \end{cases} \quad (93)$$

$$x_{tn} = \begin{cases} g_n \psi_1^{l_n} \psi_2 \psi_3^2 \omega^{\psi_2^{1_n}} \tau^{\psi_3^{1_n}}, n \leq 36 \\ 2 \left\{ \begin{aligned} & \alpha_n \psi_2 \psi_3 \left( 2 \psi_1 \omega^{\psi_2} \tau^{\psi_3} - 1 \right) \psi_1 \omega^{\psi_2} \tau^{\psi_3} + \\ & + \beta_n \psi_5 \psi_6 \left[ 2 \left( \psi_4 \omega^{\psi_5} \tau^{\psi_6} \right)^{-1} - \gamma_n \right] \left( \psi_4 \omega^{\psi_5} \tau^{\psi_6} \right)^{-1} \end{aligned} \right\}, n \geq 37, \end{cases} \quad (94)$$

$$Y_n = \begin{cases} \Psi_3 r_n - \Psi_6 t_n + g_n \Psi_1^{1_n} \Psi_3 1_n \omega^{\Psi_2 1_n} \tau^{\Psi_3 1_n}, & n \leq 36 \\ 2 \left\{ \begin{array}{l} \alpha_n \Psi_3 (\Psi_1 \omega^{\Psi_2} \tau^{\Psi_3} - 1) \Psi_1 \omega^{\Psi_2} \tau^{\Psi_3} - \\ -\beta_n \Psi_6 \left[ (\Psi_4 \omega^{\Psi_5} \tau^{\Psi_6})^{-1} - \gamma_n \right] (\Psi_4 \omega^{\Psi_5} \tau^{\Psi_6})^{-1} \end{array} \right\} + \Psi_3 t_n, & n \geq 37, \end{cases} \quad (95)$$

$$Y_{\text{тн}} = \begin{cases} g_n \Psi_1^{1_n} (\Psi_3 1_n)^2 \omega^{\Psi_2 1_n} \tau^{\Psi_3 1_n}, & n \leq 36 \\ 2 \left\{ \begin{array}{l} \alpha_n \Psi_3^2 (2\Psi_1 \omega^{\Psi_2} \tau^{\Psi_3} - 1) \Psi_1 \omega^{\Psi_2} \tau^{\Psi_3} + \\ +\beta_n \Psi_6^2 \left[ 2(\Psi_4 \omega^{\Psi_5} \tau^{\Psi_6})^{-1} - \gamma_n \right] (\Psi_4 \omega^{\Psi_5} \tau^{\Psi_6})^{-1} \end{array} \right\}, & n \geq 37, \end{cases} \quad (96)$$

где  $g_n, \alpha_n, \beta_n, \varepsilon_n, \gamma_n, r_n, t_n, l_n$  — коэффициенты и показатели степеней, значения которых приведены в таблице А.3 ГОСТ Р 56851-2016.

Расчет приведенной плотности  $\omega$  осуществляется в результате решения уравнения (97):

$$\pi = \omega \tau (1 + A_0) / z_{\text{пк}}, \quad (97)$$

где  $\pi$  — приведенное давление;  $\tau$  — приведенная температура;  $A_0$  — безразмерный комплекс (см. формулу (98));  $z_{\text{пк}}$  — псевдокритический коэффициент сжимаемости.

Безразмерный комплекс  $A_0$  рассчитывают по формуле (98):

$$A_0 = \sum_{n=1}^{40} b_n \varphi_n X_n, \quad (98)$$

где  $\{b_n\}$  — коэффициенты, значения которых приведены в таблице А.3 ГОСТ Р 56851-2016.

Значение начального приближения приведенной плотности  $\omega^{(0)}$  равно 3. Окончательное значение приведенной плотности  $\omega$  определяется по методу Ньютона в следующем итерационном процессе:

а) приведенную плотность  $\omega^{(k)}$  на  $k$ -м итерационном шаге определяют из выражений (99), (100):

$$\Delta \omega^{(k)} = \left[ \pi z_{\text{пк}} / \tau - (1 + A_0^{(k-1)}) \omega^{(k-1)} \right] / (1 + A_1^{(k-1)}), \quad (99)$$

$$\omega^{(k)} = \omega^{(k-1)} + \Delta \omega^{(k)}, \quad (100)$$

где безразмерные комплексы  $A_0^{(k-1)}$  и  $A_1^{(k-1)}$  рассчитывают по формулам (98) и (101) при плотности на итерационном шаге  $(k-1)$ , т. е. при  $\omega^{(k-1)}$ :

$$A_1 = \sum_{n=1}^{40} b_n \varphi_n [X_n (X_n + 1) + X_{\text{ом}}]; \quad (101)$$

б) условие завершения итерационного процесса:

$$|\Delta\omega^{(k)} / \omega^{(k)}| < 10^{-6}. \quad (102)$$

Если условие (102) не выполняется, то продолжают итерационный процесс, возвращаясь к пункту а) итерационного процесса. Если условие (102) выполняется, то уравнение (97) считается решенным. После этого рассчитывают плотность по формуле (103) и коэффициент сжимаемости  $z$  по формуле (104) при  $\omega = \omega^{(k)}$ , т. е. при найденном решении уравнения (97):

$$\rho = M\tilde{\rho}_{\text{нк}}\omega, \quad (103)$$

$$z = 1 + A_0. \quad (104)$$

Расчет показателя адиабаты и скорости звука выполняют по формулам (105) и (106) при заданных  $\tau$  и  $x_i$  и найденном значении  $\omega = \omega^{(k)}$ :

$$k = \frac{1 + A_1 + (1 + A_2)^2 / (c_{p0r} - 1 + A_3)}{z}, \quad (105)$$

$$u = \left\{ 10^3 \frac{RT}{M} \left[ 1 + A_1 + (1 + A_2)^2 / (c_{p0r} - 1 + A_3) \right] \right\}^{0.5}, \quad (106)$$

где  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  — безразмерные комплексы (см. формулы (101), (107), (108));  $c_{p0r}$  — безразмерная изобарная теплоемкость СПГ в идеально-газовом состоянии (см. формулу (109)).

$$A_2 = \sum_{n=1}^{40} b_n \varphi_n [X_n(Y_n + 1) + X_{vn}], \quad (107)$$

$$A_3 = \sum_{n=1}^{40} b_n \varphi_n [Y_n(Y_n + 1) + Y_{vn}]. \quad (108)$$

Безразмерную изобарную теплоемкость СПГ в идеально-газовом состоянии  $c_{p0r}$  рассчитывают по формуле (109):

$$c_{p0r} = \sum_{i=1}^N x_i c_{p0ri}, \quad (109)$$

где  $c_{p0ri}$  — безразмерные изобарные теплоемкости компонентов СПГ в идеально-газовом состоянии;  $N$  — число компонентов СПГ.

Безразмерные изобарные теплоемкости компонентов СПГ  $c_{p0ri}$  рассчитывают по формуле (110):

$$c_{p0r} = \sum_{n=0}^4 b_{ni} \left( \frac{T}{T_{kpi}} \right)^n, \quad (110)$$

где  $b_{ni}$  — коэффициенты уравнения для  $i$ -го компонента СПГ, приведенные в таблице А.5 ГОСТ Р 56851-2016;  $T_{kpi}$  — критическая темпе-

ратура для  $i$ -го компонента СПГ, которая приведена в таблице А.1 ГОСТ Р 56851-2016.

***Рекомендуемая литература***

1. ГОСТ Р 56851-2016 «Газ природный сжиженный. Метод расчета термодинамических свойств».

2. ГОСТ Р 57431-2017 (ИСО 16903:2015) «Газ природный сжиженный. Общие характеристики».

# Лабораторная работа № 7

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Сжиженные углеводородные газы — это сжиженные углеводородные смеси пропана, пропилена, бутанов и бутенов с примесями углеводородных и неуглеводородных компонентов, получаемые путем переработки природного газа и нефти, применяемые в качестве моторного топлива, для коммунально-бытового и промышленного потребления, отвечающие требованиям соответствующих нормативных документов.

Количественное определение углеводородного состава СУГ выполняется с применением газовой хроматографии. Метод определения заключается в разделении компонентов пробы сжиженных углеводородных газов. Идентификацию компонентов проводят сравнением положения их пиков на хроматограмме пробы и на хроматограмме стандартных образцов состава (или на хроматограммах чистых углеводородов) или сравнением относительных объемов удерживания на хроматограмме пробы и типовых хроматограммах. Содержание компонентов вычисляют с использованием метода внутренней нормализации по площадям пиков с учетом поправочных коэффициентов.

Цель данной работы — определение массовой доли метана, предельных и непредельных углеводородов  $C_2$ – $C_5$  и группы углеводородов  $C_6$ , а также проведение расчетов плотности и давления насыщенных паров сжиженных углеводородных газов (СУГ), основанных на данных о составе и коэффициентах плотности и давления насыщенных паров отдельных компонентов СУГ.

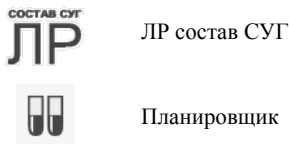
На основании определенного состава и расчета физико-химических показателей устанавливается соответствие СУГ следующим нормативным документам:

- ГОСТ ISO 9162-2013 «Нефтепродукты. Топлива (класс F). Газы углеводородные сжиженные. Технические условия»;
- ГОСТ 27578-87 «Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. Технические условия»;
- ГОСТ 20448-90 «Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия»;

- ГОСТ 21443-75 «Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия»;
- ГОСТ Р 51104-97 «Газы Российского региона углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия»;
- ГОСТ Р 52087-2003 «Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия».

### **Подготовка хроматографа**

1. Включить компьютер.
2. Подать газ-носитель (гелий), открыв вентиль баллона и задав редуктором давление 4–4,5 атм.
3. Включить компрессор, генератор водорода и блок фильтров, нажав кнопки питания на передних панелях.
4. Включить хроматограф, нажав кнопку питания на правой боковой панели.
5. Передать режим анализа на хроматограф. Для этого необходимо запустить на компьютере ярлык «ЛР состав СУГ» (рис. 6).
6. В появившемся окне выбрать пользователя «Студент» и нажать на кнопку «Войти».
7. В панели управления перейти на вкладку «Планировщик», задать необходимое количество анализов и нажать на кнопку «Старт» в данной вкладке.
8. Дождаться выхода хроматографа на режим (до появления зеленого индикатора «Готовность» на передней панели прибора).



**Рис. 6**

*Запуск программного обеспечения*

### **Ввод пробы СУГ в хроматограф в жидком состоянии**

При вводе пробы СУГ из двухвентильных пробоотборников типа ПУ или ПГО нижний вентиль вертикально закрепленного пробоотборника соединяют с дозатором сжиженного газа прозрачной тефлоновой трубкой длиной от 30 до 50 см. На сбросной линии хроматографа из прозрачной тефлоновой трубки устанавливают регулируемое пневмосопротивление.

Открывают нижний вентиль пробоотборника и заполняют анализируемой пробой линию, ведущую к дозирующему устройству, до регулируемого пневмосопротивления (дозирующее устройство устанавливают в положение «ОТБОР»). Осторожно открывают регулируемое пневмосопротивление. При этом через дозирующее устройство начинает проходить поток пробы. После установления однофазного (без пузырьков газа) потока пробы на линии, ведущей к дозирующему устройству, вводят пробу в хроматограф, переключая кран-дозатор в положение «АНАЛИЗ», и, нажав кнопку «Старт» на передней панели хроматографа, закрывают нижний вентиль пробоотборника.

Пробу из пробоотборника поршневого типа подают в хроматограф путем вытеснения с помощью газообразного гелия при давлении, превышающем давление пробы не менее чем на 0,2 МПа. Давление пробы контролируют по манометру газовой камеры пробоотборника. Затем открывают выходной вентиль камеры пробы и заполняют пробой линию, ведущую к дозирующему устройству, при закрытом регулируемом пневмосопротивлении хроматографа. Рабочее давление поддерживают путем поддавливания поршня ППТ инертным газом. Затем осторожно открывают регулируемое пневмосопротивление хроматографа. При этом через дозирующее устройство начинает проходить поток пробы. После установления однофазного потока пробы без пузырьков газа вводят пробу в хроматограф и закрывают регулируемое пневмосопротивление. После ввода пробы закрывают выходной вентиль камеры пробы, вентиль газовой камеры и баллон с инертным газом.

В открывшемся окне паспорта программы «Хроматэк Аналитик» в закладке «Паспорт» проверьте, чтобы в окне назначение хроматограммы был выбран пункт «Анализ», в поле «Название» необходимо ввести наименование СУГ, в поле «Комментарии» — номер учебной группы и фамилию оператора.

Дождитесь выхода всех интересующих компонентов. По завершении анализа необходимо обработать полученную хроматограмму аналогично лабораторной работе № 4.

Идентификацию углеводов на хроматограмме пробы проводят по относительным временам удерживания углеводов, приведенным в таблицах 12–13, или по типовым хроматограммам смесей углеводов.

**Относительные времена удерживания углеводородов  
на капиллярной колонке НР-А1/5**

Углеводород	Относительное время удерживания	Углеводород	Относительное время удерживания
Метан	0,501	Ацетилен	1,387
Этан	0,538	Бутен-1	1,996
Этен	0,578	транс-бутен-2	1,865
Пропан	0,669	Изобутен	2,189
Циклопропан	0,864	цис-бутен-2	2,369
Пропен	0,903	Изопентан	2,711
Изобутан	1,082	н-пентан	3,019
н-бутан	1,161	Бутадиен-1,3	4,216
Пропадиен	1,236	Пропин	5,170

Таблица 13

**Относительные времена удерживания углеводородов  
на насадочной колонке с трепелом, модифицированным  
вазелиновым маслом и дибутилфталатом**

Углеводород	Относительное время удерживания	Углеводород	Относительное время удерживания
Метан + воздух	0,05	цис-бутен-2	1,82
Этан + этен	0,09	Изопентан	2,32
Пропан	0,32	3-метилбутен-1	2,65
Пропен	0,44	н-пентан	2,94
Изобутан	0,76	Пентен-1	3,56
н-бутан	1,00	2-метилбутен	4,41
Бутен-1	1,29	транс-пентен-2	4,76
Изобутен	1,44	цис-пентен-2	5,06
транс-бутен-2	1,59	2-метилбутен-2	5,38
Бутадиен-1,3	1,71		

После окончания анализа хроматограф необходимо перевести в режим охлаждения, выбрав в панели управления «Состояние» — «Завершение работы» — «Охлаждение ГХ». После снижения температур термостата колонок и детектора хроматограф, фильтр, генератор водорода и воздушный компрессор отключают, закрывают баллон с гелием.

Массовую долю углеводородов вычисляют методом внутренней нормализации площадей пиков с учетом поправочных коэффициентов чувствительности (табл. 14).



Массовую долю углеводорода в пробе  $X_i$ , %, вычисляют по формуле (111):

$$X_i = \frac{F_i \cdot S_i}{\sum_{i=1}^n F_i \cdot S_i} \cdot 100, \quad (111)$$

где  $F_i$  — относительный массовый коэффициент чувствительности для  $i$ -го углеводорода;  $S_i$  — площадь пика  $i$ -го углеводорода, единицы счета;  $n$  — число углеводородов в смеси.

Таблица 14

**Массовые поправочные коэффициенты чувствительности для пламенно-ионизационного детектора**

Углеводород	Коэффициент чувствительности	Углеводород	Коэффициент чувствительности
Метан	1,11	н-бутан	1,00
Этан	1,03	2.2-диметилпропан	0,99
Этен	0,97	Бутен-1	0,97
Пропан	1,01	Изобутен	0,97
Пропен	0,97	транс-бутен-2	0,97
Циклопропан	0,97	Метилацетилен	0,92
Пропадиен	0,92	цис-бутен-2	0,97
Изобутан	1,00	Бутадиен-1.3	0,93
Изопентан	0,99	транс-пентен-2	0,97
3-метилбутен-1	0,97	цис-пентен-2	0,97
н-пентан	0,99	2-метилбутен-2	0,97
Пентен-1	0,97	Группа $C_6$	1,00
2-метилбутен-1	0,97		

Плотность СУГ  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>, при температуре 15°C вычисляют по формуле (112):

$$\rho = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\rho_i}}, \quad (112)$$

где  $\rho_i$  — плотность  $i$ -го компонента в смеси при температуре 15°C, кг/м<sup>3</sup> (табл. 15).

Парциальное давление насыщенных паров  $p_{vp}$  для каждого компонента смеси вычисляют по формуле (113):

$$p_{vp,i} = x_i \cdot p_{v,i}, \quad (113)$$

где  $p_{vp,i}$  — абсолютное парциальное давление насыщенных паров  $i$ -го компонента в смеси при температуре 37,8; 40; 50 или 70°C, кПа;  $x_i$  —

мольная доля  $i$ -го компонента в смеси;  $p_{v,i}$  — коэффициент давления насыщенных паров  $i$ -го компонента в смеси при температуре 37,8; 40; 50 или 70°C, кПа (табл. 15).

Таблица 15

**Коэффициенты для определения плотности жидкости и давления насыщенных паров сжиженных углеводородных газов путем расчета**

Компонент	Относительная молекулярная масса	Коэффициент плотности, кг/м <sup>3</sup> , при температуре 15°C	Коэффициент давления насыщенных паров, кПа, при температуре, °C			
			37,8	40	50	70
Этан	30,0694	375,76	5269	5611	6282	9119
Этилен	28,0536	369,00	8106	8821	9930	13679
Пропан	44,0972	507,30	1317	1352	1672	2634
Пропилен	42,0814	521,33	1570	1661	2026	3141
2-метилпропан (изобутан)	58,1230	562,98	507	531	659	1115
Бутан	58,1230	584,06	355	377	468	831
1-бутен	56,1072	601,15	415	457	588	973
2-метилпропен (изобутен)	56,1072	600,50	426	467	598	993
Цис-2-бутен	56,1072	627,20	314	337	436	729
Транс-2-бутен	56,1072	610,00	340	365	466	800
1,2-бутадиен	54,0914	658,00	—	272	—	—
1,3-бутадиен	54,0914	627,30	405	436	547	973
Метилбутан (изопентан)	72,1498	624,35	142	151	203	355
Пентан	72,1498	631,00	106	115	152	284
1-пентен	70,1340	645,65	130	141	200	—

Абсолютное давление насыщенных паров СУГ  $p_v$ , кПа, при температуре 37,8; 40; 50 или 70°C вычисляют по формуле (114):

$$p_v = \sum_{i=1}^n p_{vp,i} \cdot \quad (114)$$

Избыточное давление насыщенных паров  $p_{vg}$  вычисляют по формуле (115):

$$p_{vg} = p_v - p_{атм}, \quad (115)$$

где  $p_{атм}$  — локальное атмосферное давление, кПа.

На основании определенных и рассчитанных значений физико-химических показателей устанавливается соответствие СУГ тем или

иным требованиям нормативной документации и делаются выводы по работе.

### ***Рекомендуемая литература***

1. *Карпов, А. Б.* Современные методы анализа газа и газоконденсата : учеб. пособие / А. Б. Карпов, А. М. Козлов, Ф. Г. Жагфаров. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015. — 238 с.

2. ГОСТ 33012-2014 (ISO 7941:1988) «Пропан и бутан товарные. Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии».

3. ГОСТ Р 54484-2011 «Газы углеводородные сжиженные. Методы определения углеводородного состава».

4. ГОСТ 10679-76 «Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава».

5. ГОСТ Р 56869-2016 «Газы углеводородные сжиженные и смеси пропан-пропиленовые. Определение содержания углеводородов методом газовой хроматографии».

6. ГОСТ ISO 8973-2013 «Газы углеводородные сжиженные. Расчет плотности и давления насыщенных паров».

7. ГОСТ 28656-90 «Газы углеводородные сжиженные. Расчетный метод определения плотности и давления насыщенных паров».

## **Лабораторная работа № 8**

# **ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗОВОМ КОНДЕНСАТЕ, ПРИРОДНЫХ И СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХ**

Углеводородное сырье (нефтегазоконденсат, газовое сырье, попутный нефтяной газ) многих месторождений содержит большие количества серосодержащих соединений. Содержание сероводорода в попутном нефтяном газе и газе сепарации может достигать 7% мол. и 30% мол. соответственно. Например, суммарная концентрация серосодержащих соединений в газоконденсате Астраханского ГКМ может превышать 20% масс., а в газоконденсате Оренбургского ГКМ — 5% масс.

Жидкая углеводородная продукция (СУГ, ШФЛУ, СГК), вырабатываемая из серосодержащего сырья на Астраханском ГПЗ, Оренбургском ГПЗ и Оренбургском гелиевом заводе, также может содержать значительные количества серосодержащих соединений.

Наличие серосодержащих соединений в углеводородном сырье и товарной продукции интенсифицирует коррозию применяемого оборудования, может вызывать отравление катализаторов в процессах нефтехимического синтеза. Продукты сгорания серосодержащих соединений (оксиды серы) оказывают вредное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. Поэтому содержание серосодержащих соединений в углеводородной продукции нормируется обычно в виде содержания сероводорода, меркаптановой серы и общей серы.

Ведущее место в мировой практике в области очистки природного газа от кислых компонентов занимают аминовые процессы. Они применяются для очистки природного газа уже несколько десятилетий, но до настоящего времени остаются основными — примерно 70% от общего числа установок. Наиболее известными этаноламинами, используемыми в процессах очистки газа от  $H_2S$ , являются моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА).

Меркаптаны  $RSH$ , серооксид углерода  $COS$ , сероуглерод  $CS_2$  относятся к трудноудаляемым примесям. В процессе аминовой очистки сероорганика извлекается частично. Для полной очистки газов применяют специальные процессы — абсорбция физическими аб-

сорбентами, адсорбция молекулярными ситами, химические процессы и др.

Для эффективной очистки продукции от серосодержащих соединений необходима информация не только по их количественному, но и по качественному составу.

Цель данной работы — определение серосодержащих соединений в пробах газа или газового конденсата и установление соответствия показателей требованиям соответствующей нормативной документации (табл. 16).

*Таблица 16*

**Нормативные документы, регламентирующие содержание серосодержащих соединений**

<b>Товарный продукт</b>	<b>Нормативная документация</b>
Природный газ	ГОСТ 5542-2014 «Газы горючие природные промышленного и коммунально-бытового назначения. Технические условия»
Попутный нефтяной газ	ГОСТ Р 55598-2013 «Попутный нефтяной газ. Критерии классификации»
ГМТ на основе метана, полученное из биогаза различного происхождения, и газ горючий искусственного происхождения	ГОСТ Р «Газовые моторные топлива на основе метана для двигателей внутреннего сгорания транспортных средств. Общие технические условия»
Компримированный природный газ	ГОСТ 27577-2000 «Газ природный топливный компримированный для двигателей внутреннего сгорания. Технические условия»
Сжиженный природный газ	ГОСТ Р 56021-2014 «Газ горючий природный сжиженный. Топливо для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок. Технические условия»
Сжиженный углеводородный газ	ГОСТ ISO 9162-2013 «Нефтепродукты. Топлива (класс F). Газы углеводородные сжиженные. Технические условия» ГОСТ 27578-87 «Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. Технические условия» ГОСТ 20448-90 «Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия» ГОСТ 21443-75 «Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия»

Товарный продукт	Нормативная документация
	ГОСТ Р 51104-97 «Газы Российского региона углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия» ГОСТ Р 52087-2003 «Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия»
Газоконденсат	ГОСТ Р 54389-2011 «Конденсат газовый стабильный. Технические условия»

Измерения массовой концентрации серосодержащих компонентов в пробе газа или газоконденсата выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном или газожидкостном варианте хроматографии с индикацией компонентов детектором, специфичным к сере.

Типы детекторов, наиболее часто используемых при анализе серосодержащих соединений:

- пламенно-фотометрический детектор (ПФД);
- пульсирующий пламенно-фотометрический детектор (ППФД);
- Фотоионизационный детектор (ФИД).

### ***Ход работы***

Пробы природного газа отбирают из движущегося потока газа с соблюдением правил техники безопасности в резиновую камеру, снабженную тройником и зажимами. Пробоотборник подсоединяют к пробоотборному устройству и открывают входной вентиль пробоотборника. Открывают запорную арматуру пробоотборного устройства и продувают пробоотборник отбираемым газом в течение 1–2 мин 3–4 раза для удаления остаточного количества воздуха, затем закрывают вентиль и запорную арматуру пробоотборного устройства. Отсоединяют пробоотборник и его штуцер закрывают заглушками.

Для отбора проб сжиженных углеводородных газов применяют стальные пробоотборники, рассчитанные на рабочее давление 4,9 МПа (50 кгс/см<sup>2</sup>), которое указывается на корпусе пробоотборника.

Отбор проб проводят в соответствии с ГОСТ 14921-78 «Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб» или ГОСТ Р 55609-2013 «Отбор проб газового конденсата, сжиженного углеводородного газа и широкой фракции легких углеводородов. Общие требования».

Пробоотборники подлежат осмотру перед каждым отбором пробы. Поверхность пробоотборника осматривают визуально; она не должна иметь вмятин, трещин и других дефектов, влияющих на качество и ухудшающих внешний вид пробоотборника. Проверяют наличие уплотнительных колец и прокладок в запирающих втулках и заглушках.

Снимают заглушки с пробоотборника.

Подсоединяют пробоотборник вертикально к пробоотборному устройству любым штуцером, затем открывают на один оборот выпускную и впускную запирающие втулки.

Открывают запорную арматуру на пробоотборном устройстве и продувают пробоотборник отбираемым продуктом. Продувку заканчивают после появления ровной струи жидкости, затем закрывают последовательно выпускную, впускную запирающие втулки и запорную арматуру пробоотборного устройства.

Отсоединяют пробоотборник и наворачивают на оба штуцера запирающих втулок заглушки.

Отбор проб СПГ проводят по ГОСТ Р 56719-2015 «Газ горючий природный сжиженный. Отбор проб».

### ***Подготовка хроматографа***

1. Включить компьютер.
2. Подать газ-носитель (гелий), открыв вентиль баллона и задав редуктором давление 4,0–4,5 атм.
3. Включить блок фильтров, нажав кнопку питания на передней панели.
4. Включить компрессор, нажав кнопку питания на передней панели.
5. Включить генератор водорода, нажав кнопку питания на передней панели.
6. Включить хроматограф, нажав кнопку питания на правой боковой панели.
7. Передать режим анализа на хроматограф. Для этого необходимо запустить на компьютере ярлык «СС».
8. В появившемся окне выбрать пользователя «Студент» и нажать на кнопку «Войти».
9. В панели управления перейти на вкладку «Планировщик», задать необходимое количество анализов и нажать на кнопку «Старт» в данной вкладке.
10. Дождаться выхода хроматографа на режим (до появления зеленого индикатора «Готовность» на передней панели прибора).

### **Условия анализа**

Измерения массовой концентрации серосодержащих компонентов в пробе выполняют газохроматографическим методом, основанным на разделении компонентов в газоадсорбционном варианте хроматографии с индикацией компонентов детектором ПФД. Условия анализа для хроматографа Кристалл-5000.2 приведены в таблице 17.

*Таблица 17*

#### **Условия анализа (для хроматографа Кристалл-5000.2)**

Длина колонки Varian, м	50	Газ-носитель 1	Гелий
Внутренний диаметр колонки Varian, мм	0,53	Давление газа-носителя 1, кПа	52
Температура термостата, °С	40	Расход водорода, мл/мин	140
Температура испарителя, °С	70	Расход воздуха, мл/мин	40
Температура детектора, °С	180	Деление потока	1:10

### **Проведение анализа**

Пробу газа из пробоотборника через кран-дозатор вводят в испаритель хроматографа, откуда он поступает в колонку. Скорость продувки визуально определяют по пузырькам газа в колбе с водой.

После продувки петли дождаться выравнивания давления в системе, повернуть кран-дозатор, повернув ручку из положения «А» в «Б» (при использовании дозы 2 объемом 750 мкл) и одновременно нажать кнопку «Старт» на передней панели хроматографа.

Для проведения анализа жидких проб микрошприцем вводят от 0,4 до 1,0 мкл в испаритель прибора и проводят испытания при условиях, приведенных в таблице 17.

В открывшемся окне паспорта хроматограммы в поле «Название» ввести номер группы и фамилию оператора.

По завершении анализа обработать полученную хроматограмму по аналогии с обработкой хроматограмм в лабораторной работе № 4.

Идентификацию пиков серосодержащих соединений проводят по характеристикам удерживания, полученным при хроматографировании газовых стандартных образцов или градуировочных растворов, а также по типовым хроматограммам.

После окончания анализа хроматограф необходимо перевести в режим охлаждения, выбрав в панели управления «Состояние» — «Завершение работы» — «Охлаждение ГХ». После снижения температур термостата колонок и детектора, хроматограф, фильтр, генератор водорода и воздушный компрессор отключают, закрывают баллон с гелием.



### **Обработка хроматограмм градуировочной смеси**

Градуировку хроматографа проводят методом абсолютной градуировки, используя государственные стандартные образцы состава серосодержащих компонентов природного газа — газовые смеси в баллонах под давлением (далее — градуировочная смесь).

При использовании детекторов с нелинейной градуировочной характеристикой, например, ПФД, ППФД, градуировку хроматографа проводят для рабочего диапазона (от 1 до 20 мг/м<sup>3</sup> или от 20 до 50 мг/м<sup>3</sup>) по двум точкам, соответствующим 20% ( $C_1$ ) и 80% ( $C_2$ ) от верхнего предела диапазона измерений, либо используется одна градуировочная смесь, но закапываются разные ее объемы, при этом отношение концентраций  $C_1$  и  $C_2$  будет равно отношению вводимых объемов  $V_1$  и  $V_2$ .

Выходной сигнал для этих детекторов и массовая концентрация каждого  $j$ -го серосодержащего компонента связаны уравнением (116):

$$A = k \cdot C^n \quad (116)$$

где  $k$  и  $n$  — коэффициенты, определяемые по формулам (117), (118):

$$k = \frac{A_2}{C_2^n}, \quad (117)$$

$$n = \frac{\lg \frac{A_1}{A_2}}{\lg \frac{V_1}{V_2}}, \quad (118)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  — значения сигнала детектора от  $j$ -го компонента в градуировочных газовых смесях  $C_1$  и  $C_2$ , выраженные в единицах счета.

Например, зная концентрацию сероводорода в поверочной газовой смеси, и отклик детектора при градуировке (табл. 18), по формулам (117) и (118) определяются градуировочные коэффициенты.

*Таблица 18*

#### **Пример градуировки компонента «Сероводород»**

№	Объем	Концентрация	Отклик по площади
3,2	200	26	1043,467
4,2	750	26	10187,116

$$n = \frac{\lg \frac{1043,467}{10187,116}}{\lg \frac{200}{750}} = 1,724,$$

$$k = \frac{10187,116}{26^{1,724}} = 37,049.$$

Аналогичный расчет производится по всем серосодержащим соединениям, присутствующим в градуировочной смеси.

### **Расчет массовой концентрации серосодержащих компонентов**

Массовую концентрацию серосодержащих компонентов  $C_j$  в пробе газа при нелинейной градуировочной зависимости использованного детектора (ПФД или ППФД) рассчитывают для каждого определяемого компонента по формулам (119), (120) или при помощи градуировочных прямых зависимости логарифма массы серосодержащего соединения от логарифма отклика:

$$\lg C_j = \frac{\lg A_j - \lg k_j}{n_j}, \quad (119)$$

где  $k_j$  и  $n_j$  — коэффициенты, определяемые по формулам (117) и (118) для каждого  $j$ -го компонента:

$$C_j = 10^{\lg C_j}. \quad (120)$$

Например, на основании данных хроматограммы исследуемого газа (табл. 19) рассчитывают массовую концентрацию серосодержащих компонентов по формулам (119) и (120):

$$\lg C_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{\lg 100,734 - \lg 37,049}{1,724} = 0,252,$$

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = 10^{0,252} = 1,79 [\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}].$$

Таблица 19

### **Пример хроматограммы**

Время, мин	Компонент	Группа	Площадь	Высота	Детектор
2,757	Сероводород		100,734	22,559	ПФД-1
3,792	Метилмеркаптан		68 449,555	26 896,841	ПФД-1
5,302	Этилмеркаптан		80,455	19,740	ПФД-1

Аналогичный расчет проводится для метилмеркаптана и этилмеркаптана.

Массовую долю индивидуального серосодержащего соединения в жидкой пробе, %, вычисляют по формуле (121):

$$x_j = \frac{10^{\lg m_j} \cdot 100}{10^9 \cdot V \cdot \rho}, \quad (121)$$

где  $\lg m_j$  — значение, полученное по градуировочному графику (логарифм массы  $i$ -го серосодержащего соединения в объеме пробы, введенной в хроматограф);  $10^9$  — коэффициент пересчета граммов в нанogramмы;  $V$  — объем пробы,  $\text{см}^3$ ;  $\rho$  — плотность жидкой пробы,  $\text{г}/\text{см}^3$  (определенная в лабораторной работе № 1).

Логарифм массы серосодержащих компонентов  $\lg m_j$  в жидкой пробе при нелинейной градуировочной зависимости использованного детектора (ПФД или ППФД) рассчитывают для каждого определяемого компонента аналогично формуле (119).

### ***Расчет массовой концентрации меркаптановой серы***

Полученные результаты измерения массовой концентрации меркаптанов могут быть использованы для расчета суммарного содержания меркаптановой серы. Массовую концентрацию серы для каждого меркаптана определяют по формуле (122):

$$C_{S_j} = \frac{C_{(\text{RSH})_j} \cdot 32,07}{M_{(\text{RSH})_j}}, \quad (122)$$

где  $C_{S_j}$  — массовая концентрация меркаптановой серы в  $j$ -м меркаптane,  $\text{мг}/\text{м}^3$  (или %);  $C_{(\text{RSH})_j}$  — массовая концентрация  $j$ -го меркаптана в пробе,  $\text{мг}/\text{м}^3$  (или %); 32,07 — атомная масса серы,  $\text{г}/\text{моль}$ ;  $M_{(\text{RSH})_j}$  — молярная масса  $j$ -го меркаптана, указанная в ГОСТ Р 53367-2009 (в таблице 4),  $\text{г}/\text{моль}$ .

Суммарную массовую концентрацию меркаптановой серы  $C_{\sum S_j}$  в анализируемой пробе рассчитывают по формуле (123):

$$C_{\sum S_j} = \sum_j C_{S_j}, \quad (123)$$

где  $C_{S_j}$  — рассчитанные значения массовой концентрации меркаптановой серы в определяемых меркаптанах.

### ***Расчет массовой концентрации общей серы***

Полученные результаты измерения массовой концентрации сероводорода и карбонилсульфида могут быть использованы для расчета массовой концентрации общей серы. Массовую концентрацию серы в сероводороде и карбонилсульфиде вычисляют по формулам (124), (125):

$$C_{S_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{C_{(\text{H}_2\text{S})} \cdot 32,07}{M_{(\text{H}_2\text{S})}}, \quad (124)$$

где  $C_{S_{\text{H}_2\text{S}}}$  — массовая концентрация серы в сероводороде,  $\text{мг}/\text{м}^3$  (или %);  $C_{(\text{H}_2\text{S})}$  — массовая концентрация сероводорода в пробе,  $\text{мг}/\text{м}^3$

(или %); 32,07 — атомная масса серы, г/моль;  $M_{(H_2S)}$  — молярная масса сероводорода, указанная в ГОСТ Р 53367-2009 (табл. 4), г/моль;

$$C_{S_{cos}} = \frac{C_{(cos)} \cdot 32,07}{M_{(cos)}}, \quad (125)$$

где  $C_{S_{cos}}$  — массовая концентрация серы в карбонилсульфиде, мг/м<sup>3</sup> (или %);  $C_{(cos)}$  — массовая концентрация карбонилсульфида в пробе, мг/м<sup>3</sup> (или %); 32,07 — атомная масса серы, г/моль;  $M_{(cos)}$  — молярная масса карбонилсульфида, указанная в ГОСТ Р 53367-2009 (табл. 4), г/моль.

Массовую концентрацию общей серы вычисляют по формуле (126):

$$C_{\sum S} = \sum_j C_{S_j} + C_{S_{H_2S}} + C_{S_{cos}}. \quad (126)$$

На основании определенных и рассчитанных значений физико-химических показателей устанавливается соответствие пробы тем или иным требованиям нормативной документации в соответствии с целями работы и делаются выводы.

#### **Рекомендуемая литература**

1. Карпов, А. Б. Современные методы анализа газа и газоконденсата : учеб. пособие / А. Б. Карпов, А. М. Козлов, Ф. Г. Жагфаров. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015. — 238 с.

2. Козлов, А. М. Определение серосодержащих соединений в природных и сжиженных газах. Методические указания по выполнению лабораторной работы / А. М. Козлов, А. Б. Карпов, Т. А. Авакян. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2013. — 29 с.

3. ГОСТ Р 53367-2009 «Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом».

4. ГОСТ Р 56718-2015 «Дистилляты и конденсат газовый стабильный. Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии».

5. ГОСТ Р 50802-95 «Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов».

## Лабораторная работа № 9

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ЗАПАХА ПРИРОДНОГО И СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ

Товарный природный газ (метан) и сжиженные газы (пропан-бутаны) изначально не имеют запаха, поэтому любая их утечка из закрытой системы может быть обнаружена только специальными датчиками. Поскольку такие газы, широко применяемые на промышленных объектах и в быту, в случае утечки могут вызывать сильные отравления и, кроме того, при определенных концентрациях создают взрывоопасную среду, возникает потребность оперативного выявления наличия газа в окружающем воздухе без применения специальных технических устройств.

С давних пор в России и в зарубежных странах эту проблему решают путем добавления в газ веществ, имеющих резко выраженный запах, присутствие которого должно означать наличие утечек в системах газопровода или газового оборудования. Такие вещества, придающие газу специфический запах, называют *одорантами*, а процесс их ввода в поток газа — одоризацией газа. Одоризация природного газа производится, как правило, на газораспределительных станциях (перед подачей газа потребителям) или на централизованных одоризационных пунктах.

Одоранты, добавляемые в природный газ, в идеале должны обладать следующими свойствами:

- иметь резко выраженный специфический запах (для четкого распознавания);
- проявлять физическую и химическую устойчивость в паровом состоянии при смешении с природным газом и движении по трубопроводу (для обеспечения стабильной дозировки);
- быть сильно концентрированными (для уменьшения общего расхода вещества);
- обладать минимальной токсичностью в рабочих концентрациях и не образовывать токсичных продуктов при сгорании (для безопасной эксплуатации);
- не оказывать корродирующего воздействия на материалы газопроводов, емкостей для хранения и транспортирования, запорно-регулирующей арматуры (для обеспечения длительного срока службы газопроводов и газового оборудования).

В настоящее время не существует одоранта, в полной мере отвечающего вышеперечисленным требованиям, поэтому потребителям приходится мириться с рядом неудобств, работая с имеющимися одорантами.

Этилмеркаптан был одним из первых промышленных одорантов, применявшихся в бывшем СССР (изготовитель — Дзержинский завод жирных спиртов). Его основным недостатком является химическая нестабильность, выражающаяся в легкой окисляемости и способности к взаимодействию с оксидами железа (всегда присутствующими в газопроводах) с образованием диэтилдисульфида. Как известно, дисульфиды имеют значительно меньшую интенсивность запаха, что снижает эксплуатационные свойства одоранта и ведет, в итоге, к увеличению расхода исходного вещества (этилмеркаптана). Особенно заметно снижение интенсивности запаха при транспортировании одорированного этилмеркаптаном газа по трубопроводам на большие расстояния. К другим недостаткам этилмеркаптана можно отнести его высокую токсичность и растворимость в воде (7,5 г/л).

С 1984 г. практически на всех газораспределительных станциях (ГРС) России используется одорант СПМ (смесь природных меркаптанов). Этот одорант производится на Оренбургском газоперерабатывающем заводе из сырья, основой которого служит уникальный по своему составу конденсат Оренбургского и Карачаганского месторождений. Одорант СПМ является многокомпонентным веществом. Согласно техническим условиям, в его составе могут содержаться следующие массовые доли отдельных меркаптанов:

- этилмеркаптан — до 44,0%;
- изопропилмеркаптан — до 31,0%;
- бутилмеркаптан — до 11,0%;
- н-пропилмеркаптан — до 6,0%;
- трет-бутилмеркаптан — до 5,0%;
- н-бутилмеркаптан — до 1,5%;
- тетрогидротиофен — до 1,5%.

В зарубежных странах в качестве одорантов широко используются меркаптаны, получаемые в результате химического синтеза на основе серы, сероводорода, сульфидов и других сернистых соединений. Как правило, используются смеси нескольких веществ, то есть синтезированный одорант так же, как и природный, является многокомпонентным веществом. Такие одоранты — более стабильны по своему химическому составу и не содержат посторонних примесей. Хранятся и транспортируются синтезированные одоранты в специ-

ально предназначенных для этих целей сосудах из коррозионностойких материалов.

Например, в Европейском союзе в качестве одоранта бытового газа используют тетрагидротиофен (ТНТ), обычно в качестве единственного одоранта. В Северной Америке в качестве основного одоранта широко используют трет-бутилмеркаптан, часто в сочетании с другими алкилмеркаптанами и различными сульфидами и дисульфидами. Например, в качестве одоранта для сжиженного нефтяного газа используют этилмеркаптан. Однако с точки зрения факторов защиты окружающей среды серосодержащие соединения менее пригодны, потому что при сгорании одорированных ими газов образуется диоксид серы.

До недавнего времени все производители и потребители одоризационных смесей ориентировались на требования международного стандарта, рекомендующего в качестве одоранта применять летучие органические соединения серы с температурой кипения ниже 130°C. Сегодня в западных странах начато производство и использование в качестве одорантов бессернистых соединений (алкиновые соединения, акрилаты, кротоновый альдегид и др.).

Для своевременного принятия мер по предотвращению аварийных ситуаций в случае утечек природный газ должен обнаруживаться по запаху при его содержании в воздухе не более 20% от нижнего предела взрываемости. Исходя из этого требования, процесс одоризации должен обеспечивать такое содержание одоранта в газе, чтобы человек с нормальным обонянием мог обнаружить запах при объемной доле газа в воздухе, равной 1%. Количественное содержание одоранта в подаваемом потребителю газе нормируется в зависимости от химического состава используемой одоризационной смеси. Например, для этилмеркаптана норма ввода составляет 16 г (19,1 см<sup>3</sup>) на 1000 м<sup>3</sup> газа, приведенного к нормальным условиям.

Норма ввода многокомпонентного одоранта СПМ в России такая же, как и для этилмеркаптана, — 16 г (19,1 см<sup>3</sup>) на 1000 м<sup>3</sup> газа, приведенного к нормальным условиям.

Одорант может вводиться в поток газа как в жидком, так и в парообразном состоянии. В жидком состоянии подача одоранта в газопровод производится с помощью капельницы или дозирующего насоса. Для одорирования парами одоранта часть общего потока газа отводится, насыщается парами одоранта, перемещаясь над жидким одорантом, барботируя через него или обдувая смачиваемый в одоранте фитиль, и возвращается в общий поток газа.

Одорирование газа для коммунально-бытового потребления производится поставщиком, а контроль интенсивности запаха — владельцем газовых сетей в соответствии с правилами безопасности.

Одорирование газа, поставляемого промышленным организациями и электростанциям, подключенным непосредственно к магистральным газопроводам или отдельным выходам с газораспределительных станций, может не производиться. Эти потребители должны быть оборудованы системами автоматического контроля и сигнализации загазованности помещений.

Цель данной работы — установление соответствия проб газа по интенсивности запаха требованиям нормативной документации.

Определение интенсивности запаха газа осуществляется в соответствии с ГОСТ 22387.5-2014 «Газ для коммунально-бытового потребления. Методы определения интенсивности запаха».

Сущность метода заключается в оценке интенсивности запаха газовой смеси, создаваемой в комнате-камере.

Интенсивность запаха определяют по пятибалльной шкале:

0 — запаха нет;

1 — запах очень слабый, неопределенный;

2 — запах слабый, но определенный;

3 — запах умеренный;

4 — запах сильный;

5 — запах очень сильный.

**Внимание:** природный газ и пары сжиженных углеводородных газов взрыво- и пожароопасны. Процесс горения (взрыв) происходит при определенных соотношениях газа и воздуха.

Пределы воспламеняемости для метана составляют 5–15%. Предел взрываемости пропан-бутана в смеси с воздухом: нижний — 1,5%; верхний — 9%.

*Не допускается превышение нижнего предела взрываемости смеси. При проведении работы в помещении отключаются все электроприборы, искусственное освещение. Запрещается применение в загазованной среде электрических инструментов (в т. ч. переносных электронных устройств: мобильные телефоны, ноутбуки, планшеты и др.) и инструментов из цветных металлов, дающих искрение.*

#### **Подготовка к испытанию**

1. Измеряют внутренний объем комнаты-камеры с учетом объема ниши окна и двери.

2. Температуру комнаты-камеры поддерживают в пределах от 16 до 25°C.



3. К подводке газа подсоединяют газовый счетчик, проверяют его на герметичность и записывают начальные показания.

4. Комнату-камеру проветривают не менее 15 мин, открыв окно, включив вентиляцию.

5. Отключают вентиляцию, закрывают окно и убеждаются в отсутствии запаха.

6. Руководитель испытания выделяет пять испытателей (без признаков простудных заболеваний) и каждый оформляет бланк испытания (табл. 20).

Таблица 20

**Результаты камерных испытаний запаха газа**

Наименование газа _____			
Фамилия и инициалы испытателя _____			
Курит: да или нет ( <i>подчеркнуть</i> ) _____			
<b>Критерии оценки запаха</b>		<b>Оценка (отметить крестиком)</b>	
<b>Баллы</b>	<b>Интенсивность</b>	<b>В начале испытания</b>	<b>Через 1 мин</b>
0	Запаха нет		
1	Запах очень слабый, неопределенный		
2	Запах слабый, но определенный		
3	Запах умеренный		
4	Запах сильный		
5	Запах очень сильный		
Оценка характера запаха: запах своеобразный — да или нет ( <i>подчеркнуть</i> ) _____ запах похож на _____			
Дата испытания _____			
Подпись испытателя _____			

***Проведение испытания***

1. Записывают начальное показание газового счетчика в итоговую таблицу испытания (табл. 21). Через газовый счетчик в комнату-камеру впускают газ  $V_{г}$ ,  $\text{дм}^3$  в количестве, необходимом для создания концентрации 1% газа в воздухе комнаты, вычисленном по формуле (127):

$$V_{г} = 0,01 \cdot 1000 \cdot V_{к}, \tag{127}$$

где  $V_k$  — объем комнаты-камеры,  $\text{м}^3$ ; 0,01 — объемная доля испытуемого газа в воздухе комнаты-камеры; 1000 — коэффициент пересчета кубических метров в кубические дециметры.

Для создания необходимой объемной доли СУГ в процентах в воздухе комнаты-камеры через газовый счетчик в комнату-камеру подают объем испытуемого СУГ  $V_r$ ,  $\text{дм}^3$ , вычисляемый по формуле (128):

$$V_r = \frac{W \cdot V_k \cdot 1000}{100}, \quad (128)$$

где  $V_k$  — объем комнаты-камеры,  $\text{м}^3$ ;  $W$  — объемная доля испытуемого газа в воздухе комнаты-камеры, равная 1,0 (для СУГ марки ПА), 0,8 (для СУГ марки ПБА), 0,5 (для СУГ марки ПТ), 0,4 (для СУГ марок ПБТ и СПБТ), 0,3 (для СУГ марки БТ), %; 1000 — коэффициент пересчета кубических метров в кубические дециметры; 100 — коэффициент для перевода процентов в доли.

При заполнении комнаты-камеры испытуемым СУГ из пробоотборника газовый счетчик присоединяют к верхнему штуцеру вертикально установленного пробоотборника и устанавливают расход вентилем пробоотборника.

Записывают конечное показание газового счетчика.

2. Перемешивают газоздушную смесь в комнате-камере в течение 3–5 мин.

3. Руководитель с испытателями быстро входят в комнату-камеру, плотно закрыв дверь. Руководитель размещает испытателей равномерно по комнате-камере не более чем через 30 с после входа в комнату-камеру и не ближе 1 м от выпуска газа. Затем подает сигнал о начале испытания, засекая время секундомером, через минуту подает сигнал о вторичной оценке.

Все испытатели заполняют бланки одновременно, без информации друг друга, после чего покидают комнату-камеру.

4. Комнату-камеру проветривают, включив вытяжную механическую вентиляцию и открыв окно.

### ***Обработка результатов***

1. Оформляется итоговая таблица испытания (табл. 21), вносятся данные всех испытателей.

2. Запах газа (ГПП, СУГ) считается достаточным, если средняя оценка его интенсивности, округленная до целого числа, составляет не менее трех баллов.

## Итоговая таблица камерных испытаний запаха газа

Дата испытания «    » _____ 20__ г.			
Температура воздуха в камере, °С _____			
Показание газового счетчика после выпуска газа в камеру, л _____			
Показание газового счетчика до выпуска газа в камеру, л _____			
Объем впущенного газа в комнату-камеру, м <sup>3</sup> _____			
Объем комнаты-камеры, м <sup>3</sup> _____			
Фамилия и инициалы испытателя	Оценка интенсивности запаха, баллы		Примечание
	в начале испытания	Через 1 мин	
...			
Средний балл _____			
Заключение _____			

**Рекомендуемая литература**

1. Козлов, А. М. Определение серосодержащих соединений в природных и сжиженных газах. Методические указания по выполнению лабораторной работы / А. М. Козлов, А. Б. Карпов, Т. А. Авакян. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2013. — 29 с.

2. ГОСТ 22387.5-2014 «Газ для коммунально-бытового потребления. Методы определения интенсивности запаха».

# Лабораторная работа № 10

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Групповой состав газового конденсата — количественное соотношение в нем отдельных групп углеводородов (алканов, нафтенов, аренов).

Группа (углеводородов) — совокупность углеводородов, имеющих сходное химическое строение или элементный состав.

Газовые конденсаты разных месторождений существенно различаются по групповому (химическому) составу. Состав газоконденсатов зависит от характера залежи, сроков разработки и условий эксплуатации месторождения. В отличие от природных газов газовые конденсаты наряду с парафиновыми углеводородами в тех или иных количествах содержат нафтеновые и ароматические углеводороды. Определение группового состава газовых конденсатов необходимо при разработке месторождений, а также для выбора схемы его дальнейшей переработки.

Газоконденсаты являются существенным ресурсом углеводородного сырья. Газовый конденсат в большинстве случаев представляет собой бесцветную или слабоокрашенную жидкость. В природных условиях (в залежах), как правило, находится в газообразном состоянии. Конденсируется из природных (пластовых) газов при снижении давления (ниже давления начала конденсации) и/или температуры (точка росы по углеводородам). Состоит из бензиновых (интервал кипения от 30–80 до 200°C), керосиновых (200–300°C) и, в меньшей степени, более высококипящих компонентов. Для большинства газовых конденсатов выход бензиновых фракций составляет 70–85%.

Наиболее быстрым методом определения группового состава газового конденсата является высокоэффективная жидкостная хроматография. Разделение углеводородов на группы происходит в высокоэффективной жидкостной хроматографической колонке из нержавеющей стали, заполненной неподвижной кремниевой фазой с аминогруппой, с гранулами размером 3–5 мкм и длиной не менее 150 мм. Неподвижная фаза колонки обладает слабыми удерживающими способностями по отношению к неароматическим углеводородам, но определенной селективностью в отношении ароматических углеводородов, которые адсорбируются в колонке сильнее.

### ***Приготовление градуировочных растворов***

Для градуировки жидкостного хроматографа готовят градуировочные растворы углеводов в н-гептане. Градуировка проводится по трем растворам А, В и С.

Для приготовления градуировочного раствора А в мерную колбу объемом 100 мл помещают 10,0±1,0 г циклогексана, 5,0±0,5 г 1,2-диметилбензола, 1,0±0,1 г флуорена, 0,1±0,02 г фенантрена, после чего растворяют полученные вещества в н-гептане и доводят уровень жидкости в колбе до метки гептаном.

Для приготовления градуировочного раствора В в мерную колбу на 10 мл помещают при помощи мерной пипетки 5 мл градуировочного раствора А, после чего доводят до метки н-гептаном.

Для приготовления градуировочного раствора С в мерную колбу на 10 мл помещают при помощи мерной пипетки 5 мл градуировочного раствора В, после чего доводят до метки н-гептаном.

Градуировку хроматографа проводят, начиная с раствора с меньшей концентрацией (градуировочного раствора С).

### ***Подготовка хроматографа***

Включают высокоэффективный жидкостной хроматограф в сеть и запускают программу «МультиХром, версия 3» на рабочем столе компьютера. В появившемся окне вводят имя пользователя и пароль. В программе «МультиХром» открывают метод «Студент» нажатием на иконку (рис. 7).



**Рис. 7**

*Иконка метода «Студент»*

В появившемся окне нажимают кнопку «Старт», после чего вводят название пробы и стабилизируют условия работы (обычно 20–30 мин достаточно для стабилизации давления и условий работы детектора). Данный этап работы можно проводить параллельно с предыдущим.

После стабилизации работы необходимо промыть сравнительный канал детектора с помощью медицинского шприца, пропуская не менее 5 мл н-гептана и/или перезагрузить детектор.

### ***Градуировка хроматографа***

Градуировочный раствор отбирают через фильтр в медицинский шприц, после чего с помощью микрошприца промывают хроматографический кран не менее чем 200 мкл градуировочного раствора,

предварительно убедившись, что кран находится в положении Load, и начинают анализ, переведя кран в положение Inject, при этом окно анализа должно приобрести голубой цвет.

По окончании анализа проверяют корректность разметки пиков на хроматограмме. При необходимости проводят разметку в ручном режиме нажатием на соответствующую иконку (рис. 8).



**Рис. 8**

*Иконка перехода в ручной режим разметки пиков*

После разметки пиков во вкладке «Метод–Градуировка–Компоненты» корректируют идентификацию групп углеводов.

Далее выходя из ручного режима редактирования открывают таблицу концентраций («Метод–Градуировка–Концентрации»). В появившемся окне необходимо выбрать тип данных «Площадь» и переписать полученные значения. Обработку последующих хроматограмм ведут аналогично первой.

#### ***Подготовка образца газового конденсата***

В мерной колбе объемом 10 см<sup>3</sup> взвешивают 1±0,1 г подготовленного образца с погрешностью 0,001 г. В колбу доливают н-гептан, не доводя около сантиметра до метки, закрывают колбу пробкой и перемешивают. После этого доводят объем раствора в колбе до метки н-гептаном.

#### ***Проведение анализа***

Проведение анализа проводится аналогично проведению градуировки. После обработки хроматограммы и разметки пиков на хроматограмме (либо во вкладке «Метод–Градуировка–Концентрации») можно увидеть концентрацию групп углеводов в растворе образца.

По окончании анализа останавливают насосы, открыв окно управления насосами в системе при помощи правой кнопки мыши и нажав на кнопку «Остановить», и закрывают программу. После того как давление в колонке уменьшится, выключают хроматограф из сети.

Массовую долю групп углеводов определяют по формуле (129):

$$w_i = \frac{C_i}{\sum C_i}, \quad (129)$$

где  $C_i$  — концентрация группы углеводов, г/100 мл.

### ***Рекомендуемая литература***

1. Рудаков, О. Б. Спутник хроматографиста. Методы жидкостной хроматографии / О. Б. Рудаков, И. А. Востров, С. В. Федоров [и др.]. — Воронеж : Водолей, 2004. — 528 с.

2. Стыскин, Е. Л. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография / Е. Л. Стыскин, Л. Б. Ициксон, Е. В. Брауде. — М., 1986. — 281 с.

3. ГОСТ EN 12916-2012 «Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции».

4. ГОСТ 33912-2016 «Топливо авиационное и нефтяные дистилляты. Определение типов ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектором».

5. ГОСТ Р 54268-2010 «Топлива авиационные и нефтяные дистилляты. Определение типов ароматических углеводородов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием по коэффициенту рефракции».

# Лабораторная работа № 11

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

Природный газ представляет собой ископаемое топливо, добываемое, перерабатываемое и используемое для различных целей, в первую очередь для сжигания с целью получения электроэнергии и тепла. Как и многие другие материалы природного происхождения, природный газ содержит примеси ртути в небольших количествах, которые мобилизуются в биосферу в процессе добычи, переработки и применения. Добываемый в некоторых регионах газ содержит ртуть в значительных концентрациях (в зависимости от геологических особенностей). Пределы колебаний содержания ртути в газонефтяном сырье весьма существенны (табл. 22).

Таблица 22

**Пределы содержания ртути в нефтяных и газовых месторождениях мира**

Компонент	Концентрация ртути
Нефть	0,003–21 мг/кг
Конденсат	< 0,037–1,1 мг/кг
Газ	$0,01 \cdot 10^{-6}$ – $14\,000 \cdot 10^{-6}$ г/м <sup>3</sup>

Алюминиевые теплообменники широко используются в процессах сепарации газа, включая производство СПГ, выделения ШФЛУ, азота и олефинов. В ситуациях, когда ртуть — следовый компонент газа или жидкого сырья, происходит конденсация жидких и твердых осадков ртути в теплообменниках. Ртуть в жидкой фазе приводит при некоторых условиях к охрупчиванию металла, восприимчивого к амальгамной коррозии.

Производители сжиженного природного газа (СПГ) извлекают из него ртуть перед охлаждением. Ртуть может накапливаться в алюминиевом оборудовании в виде жидких или твердых отложений. В холодных потоках жидкости твердые (замороженные) частицы ртути могут переноситься на большие расстояния далеко от ртутных месторождений. Твердые отложения становятся жидкостью, когда теплообменник нагревается во время остановки. Процесс образования жидкометаллической хрупкости требует, чтобы ртуть находилась в жидкой фазе и в физическом контакте с металлом, а не только с оксидом на поверхности. Трещины в алюминиевых сплавах, образованные контактом с ртутью, быстро распространяются по границам кри-



сталлов. Процесс жидкометаллической хрупкости отличается от коррозионного растрескивания под напряжением тем, что это чисто электрохимический процесс.

Для очистки обычно требуется снизить концентрацию ртути в природном газе до уровня ниже 0,01 микрограмма ртути на 1 кубометр природного газа при нормальных условиях, и соответственно необходим высокочувствительный и точный контроль ртутных загрязнений в природном газе.

Наиболее успешными для высокочувствительного определения ртути являются методы атомно-абсорбционной спектроскопии и флуориметрии, а также атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, которые имеют очень низкие пределы обнаружения ( $10^{-12}$ – $10^{-6}$  г — для различных вариантов реализации методов), высокую сходимость, повторяемость и точность результатов анализа.

Высокая энергия ионизации атомов ртути ( $E_{\text{ion}}(\text{Hg}) = 10,43$  эВ) обуславливает их пребывание при низких температурах в основном энергетическом состоянии, что позволяет легко реализовать в этих условиях атомно-абсорбционное и атомно-флуоресцентное измерение содержания ртути.

Измерение атомного поглощения ртути проводят обычно на длине волны резонансной линии 253,6 нм. Гораздо более чувствительная (примерно в 30–50 раз) линия Hg I 184,9 нм лежит вне обычного спектрального диапазона приборов и применяется только в отдельных установках (специальный вакуумный или заполненный аргоном монохроматор; продувка чистым аргоном для очистки всей газовой системы анализатора от кислорода, молекулы которого поглощают световое излучение в области вакуумного ультрафиолета).

В настоящее время задача быстрого, селективного и высокочувствительного определения общего содержания ртути в различных объектах решается чаще всего атомно-абсорбционным методом в варианте «холодного пара». Метод атомно-абсорбционной спектроскопии рекомендован как унифицированный при определении ртути в системе европейского мониторинга. Разработаны ГОСТ и унифицированные методики для определения ртути в различных объектах этим методом. Однако действующий в настоящее время ГОСТ 28726-90 «Газы горючие природные. Метод определения ртути» не обеспечивает необходимого предела обнаружения ртути в природном газе, используемом на установках СПГ. Данный ГОСТ был разработан для контроля уровня ртути в газах с точки зрения предельно-

допустимых концентраций и высокой токсичности ее соединений, способности к накоплению живыми организмами.

Метод заключается в абсорбции ртути из газа сернокислотным раствором марганцовокислого калия, восстановлении ионов ртути раствором хлорида олова (II) до элементарной ртути и отдувом ее из раствора потоком воздуха (азота) в газовую кювету атомно-абсорбционного спектрометра и измерения поглощения резонансной линии ртути с регистрацией пика на компьютере.

Для определения содержания ртути в пределах диапазона от 0,1 до 5000 мкг/м<sup>3</sup> в природном газе применяется ISO 6978-1:2003 «Газ природный. Определение содержания ртути. Часть 1. Отбор проб ртути посредством химической адсорбции йода».

Данный метод применим к объемам образцового газа, содержащего менее чем 20 мг сульфида водорода (абсолютное содержание) и менее, чем общее количество конденсата жидкого углеводорода 10 г/м<sup>3</sup>, при условиях отбора образцов. Полученная ртуть определяется измерением абсорбции атомарной ртути при 253,7 нм.

Для определения ртути используется также и методика с амальгамированием по ISO 6978-2:2003 «Газ природный. Определение содержания ртути. Часть 2. Отбор проб ртути посредством смешивания с золотым/платиновым сплавом».

Сущность метода определения содержания общей ртути в природном газе заключается в использовании метода осаждения на золотом/платиновом (Au/Pt) сплаве и дальнейшем ее испарении. Этот метод применяется при отсутствии конденсации углеводородов при отборе проб сырья или природного газа. При атмосферном давлении, этот метод предназначен для определения содержания ртути в диапазоне 0,01 мкг/м<sup>3</sup>–100 мкг/м<sup>3</sup> в образцах природного газа. При более высоких давлениях (до 8 МПа) этот метод предназначен для определения содержания ртути в диапазоне 0,001 мкг/м<sup>3</sup>–1 мкг/м<sup>3</sup>. Собранная ртуть определяется путем измерения поглощения паров ртути при длине волны 253,7 нм.

Помимо указанных методов для измерения ртути в газе применим также аналогичный метод ASTM D5954-98(2006) «Стандартный метод испытаний для отбора проб и измерения ртути в природном газе методом атомно-абсорбционной спектроскопии».

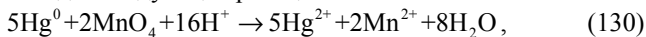
В данной работе используется упрощенная методика определения ртути в природном газе на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией водного поглотительного раствора.

### *Ход работы*

Определение ртути осуществляют на атомно-абсорбционном спектрометре GBC Scientific Equipment. Ртуть из природного газа поглощается поглотительным раствором, который затем вводится в графитовую печь автодозатором с автоматическим разбавлением стандарта.

Пробу природного газа отбирают непосредственно из газопровода, аппарата или другой емкости по пробоотборной линии через запорный вентиль в поглотительную склянку (без промежуточного отбора проб).

Хемосорбционное концентрирование осуществляется концентрированными поглотительными растворами. Пары ртути поглощают небольшим объемом поглотительного раствора. В качестве поглотительных растворов чаще всего используют подкисленный серной кислотой раствор перманганата калия или раствор иода в иодиде калия. При этом происходят следующие реакции:



### *Приготовление поглотительного раствора*

Из соли марганцовокислого калия готовят поглотительный раствор с концентрацией 4 г на 100 мл.

Подкисляют приготовленный раствор марганцовокислого калия серной кислотой. Смешивают 4 объема раствора марганцовокислого калия с 1 объемом раствора серной кислоты.

### *Концентрирование ртути*

Из мерной колбы отбирают 15 см<sup>3</sup> раствора или другую аликвотную часть и переносят в реакционный сосуд.

Устанавливают поток анализируемого газа через поглотительные склянки со скоростью 40–100 дм<sup>3</sup>/ч.

После пропускания необходимого количества анализируемого газа фиксируют его объем, температуру газа в газовом счетчике и барометрическое давление.

Поглотительные склянки отсоединяют от пробоотборной линии, и растворы для дальнейшего определения ртути количественно переносят в стаканчик автоматического дозатора, предварительно промыв его бидистиллированной водой, и помещают его в одну из ячеек 1–40 карусели автодозатора.

Параллельно с концентрированием ртути в поглотительной склянке готовят основной калибровочный раствор.

Из концентрированного раствора  $\text{Hg}^{2+}$  готовят раствор с концентрацией, заданной преподавателем. Приготовленный раствор переносят в одну из ячеек *Std1-Std9* автодозатора. В ячейку *Auto Mix Std* помещают стаканчик с бидистиллированной водой.

Далее рассчитывают 3 стандарта, которые будут нужны для определения калибровочной зависимости, автодозатор автоматически их приготовит. Для этого для каждого стандарта рассчитывается, какое количество *мкл* основного калибровочного раствора и какое количество растворителя (воды) будет смешивать автодозатор.

После того как приготовлены все растворы и рассчитаны концентрации:

- включают атомно-абсорбционный спектрометр, нажав зеленую кнопку в правой нижней части прибора;
- включают графитовую печь, переведя вверх рычаг питания справа на задней панели;
- запускают программное обеспечение, нажав на ярлык GBC SavantAA (рис. 9).



Рис. 9

*Запуск программного обеспечения*

В открывшейся программе переходят в раздел Method и далее вкладку Standards (рис. 10). Здесь в столбце Conc. вводят рассчитанные ранее концентрации 3 стандартных растворов.



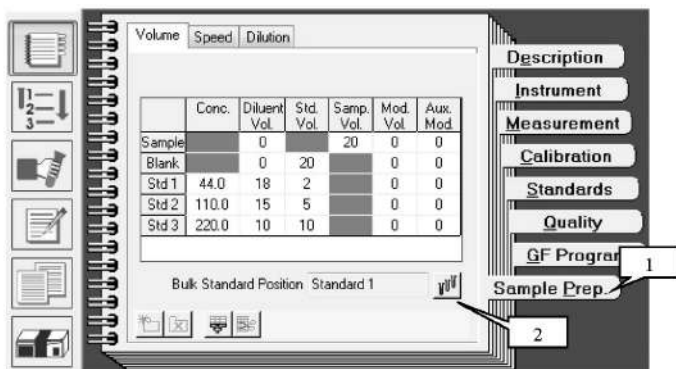
Рис. 10

*Задание концентраций калибровочных растворов:*

1 — вкладка Method; 2 — вкладка Standards.

Далее переходят на вкладку Sample Prep. (рис. 11) для введения параметров приготовления калибровочных растворов автодозатором. Заполняют видимый объем образца — 20 мкл (столбец Samp. Vol.), объем «пустой» (blank) пробы — 20 мкл, а также рассчитанные ранее объемы основного стандартного раствора (столбец Std. Vol.) и объемы растворителя (Diluent Vol.), которые автодозатор будет использовать для приготовления калибровочных растворов концентрации, указанной в столбце Conc.. Здесь же указывается в какой ячейке автодозатора находится основной стандартный раствор.

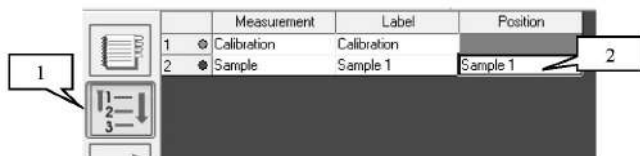
На вкладке Samples указывается в какой ячейке автодозатора находится проба (рис. 12).



**Рис. 11**

*Задание параметров приготовления калибровочных растворов:*

1 — вкладка Sample Prep.; 2 — выбор позиции основного стандартного раствора.



**Рис. 12**

*Задание параметров приготовления калибровочных растворов:*

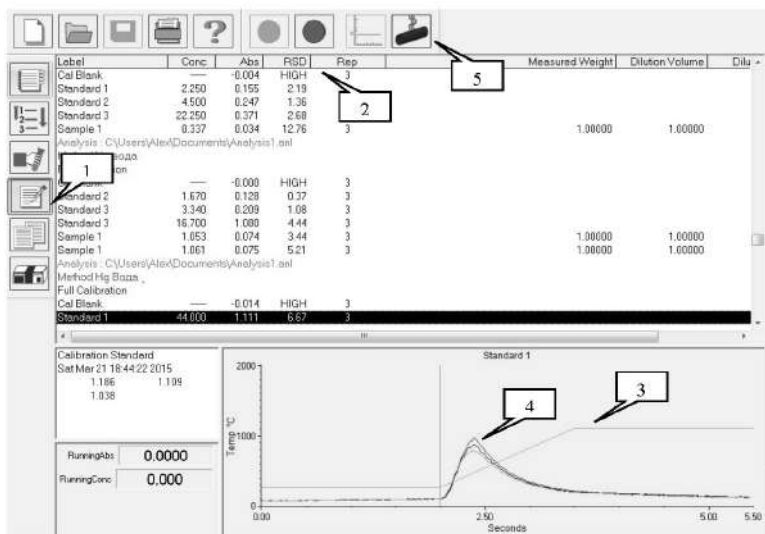
1 — вкладка Samples; 2 — выбор позиции пробы.

Задав все начальные параметры, открывают вкладку Results, в которой будут отражаться все основные результаты измерений (рис. 13).

Далее открывают баллон с аргонем и выставляют давление на редукторе не менее 2 атм, затем запускают анализ, нажав кнопку Start (рис. 13).

Во время измерения фиксируется значение пика и по градуировочной зависимости определяется концентрация ртути в аликвотной части абсорбционного раствора.

После окончания серии анализов запускают процедуру очистки графитовой кюветы, нажав соответствующую кнопку (рис. 13).



**Рис. 13**

*Окно результатов измерений*

1 — вкладка Results; 2 — кнопка Start; 3 — температурная программа; 4 — сигнал измеряемой абсорбции; 5 — кнопка очистки кюветы.

Далее выключают атомно-абсорбционный спектрометр, графитовую печь и закрывают баллон с аргонем.

### ***Проведение расчетов***

1. Строят калибровочный график зависимости концентрации ртути от площади пика калибровочных смесей и наносят на него значения, полученные для образца.

2. Вычисляют массу ртути  $m_{\text{Hg}}$ , выраженную в нанограммах, собранную в пробоотборной склянке, используя формулу (132):

$$m_{\text{Hg}} = \frac{A \times V_1}{R_f \times V_2}, \quad (132)$$

где  $A$  — интегрированный сигнал, выраженный в произвольных единицах на нанограм, указанный атомно-абсорбционным спектрометром;  $R_f$  — фактор отклика, выраженный в произвольных единицах на нанограм, полученный из калибровочной кривой;  $V_1$  — объем, выраженный в миллилитрах общего количества раствора образца;  $V_2$  — объем, выраженный в миллилитрах измеренного раствора образца.

3. Вычисляют объем отобранного газа, выраженный в литрах,  $V_G$ , при 273,15 К и 1013,25 ГПа, используя формулу (133):

$$V_G = \frac{(V_f - V_i) \times (p_a + p_G)}{p_N (T_N + t_G)}, \quad (133)$$

где  $V_f$  — показание конечного объема газового счетчика, выраженное в литрах;  $V_i$  — первоначальное показание объема газового счетчика, выраженное в литрах;  $p_a$  — давление окружающего воздуха, выраженное в гептапаскалях;  $p_G$  — давление датчика газового счетчика, выраженное в гептапаскалях (среднее для продолжительности отбора образцов);  $t_G$  — температура газа внутри газового счетчика, выраженная в градусах Цельсия (среднее для продолжительности отбора образцов);  $T_N$  — нормальная температура, равная 273,15 К;  $p_N$  — нормальное давление, равное 1013,25 ГПа.

4. Вычисляют содержание ртути  $\beta_{\text{Hg}}$ , выраженное в нанограммах на литр (нг/л) и равное микрограммам на кубический метр ( $\text{мкг/м}^3$ ) при нормальных условиях, согласно формуле (134):

$$\beta_{\text{Hg}} = \frac{m_{\text{Hg}}}{V_G}. \quad (134)$$

### **Рекомендуемая литература**

1. *Карпов, А. Б.* Современные методы анализа газа и газоконденсата : учеб. пособие / А. Б. Карпов, А. М. Козлов, Ф. Г. Жагфаров. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015. — 238 с.

2. *Путьшев, А. А.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М. : Техносфера, 2009. — 784 с.

3. *Дробышев, А. И.* Основы атомного спектрального анализа. — СПб. : С.-Петербургский университет, 1997. — 200 с.

4. *Прайс, В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия : пер. с англ. — М. : Мир, 1976. — 358 с.

## Лабораторная работа № 12

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКИХ НЕФТЕПРОДУКТАХ

Определение металлов в топливах и смазочных материалах позволяет контролировать качество нефтепродуктов, техническое состояние механизмов — топливной аппаратуры, цилиндропоршневой группы в поршневых двигателях, лопаток в газовых турбинах и т. п., прогнозирует аварийный износ механизмов и выброс токсичных элементов в окружающую среду.

Металлы в топлива могут попадать в виде металлосодержащих присадок — соединений таких металлов, как свинец, марганец, железо.

Металлосодержащая присадка на основе свинца — тетраэтилсвинец — ядовитое вещество, относится к первому (наиболее высокому) классу опасности, запрещено во многих странах мира, в том числе и в России, по экологическим соображениям.

Марганецсодержащие присадки разлагаются на свету с потерей антидетонационных свойств. Оксиды марганца оседают на свечах зажигания и быстро приводят к их отказу. А также они имеют склонность к образованию отложений в двигателях, поскольку их производные окисляют компоненты топлива и загрязняют оксидами агрегаты топливной системы. Наряду с высокой эффективностью марганцевых антидетонаторов, применение их запрещено из-за вредного влияния на окружающую среду и ресурс двигателя.

Ранее широко использовался ферроцен — железоорганическое соединение. Применение железосодержащих антидетонационных добавок к бензинам приводит к износу деталей двигателя, снижению работоспособности свечей зажигания. В этом случае на электродах свечей образуются соединения оксидов железа, которые также отлагаются в камере сгорания в виде нагара, накапливаются в масле и на трущихся поверхностях, вызывая повышенный износ деталей двигателя.

Для определения концентраций свинца, марганца и железа широкое распространение получили методы, основанные на атомно-абсорбционной спектрометрии. Для определения высоких содержания элементов применяется пламенная атомизация элементов, для низких — электротермическая.

### *Ход работы*

Определение металлов осуществляют на атомно-абсорбционном спектрометре GBC Scientific Equipmen.



Содержание свинца в пробе определяют методом атомно-абсорбционной пламенной спектрометрии при длине волны 217,0 нм (для концентраций от 2,5 до 10,0 мг/дм<sup>3</sup>) или 283,3 нм (для концентраций от 2,5 до 25 мг/дм<sup>3</sup>), используя стандарты, приготовленные из хлорида свинца.

Концентрацию марганца и железа в образце определяют атомно-абсорбционной спектрометрией с использованием ацетиленовоздушного пламени при 279,5 нм и 248,3 нм соответственно и стандартных растворов, приготовленных из марганец- и железоорганических соединений.

Готовят три калибровочных раствора для соответствующего металла. Для этого берут раствор с известной концентрацией  $K_0$  и, добавляя к нему метилизобутилкетон (МИБК) с помощью пипеток Мора (пипеток с одной меткой), готовят растворы для калибровки  $K_1$ – $K_3$  (табл. 23).

Таблица 23

#### Пример приготовления калибровочных растворов

Раствор	Приготовление из		Концентрация, мг/дм <sup>3</sup>
$K_0$	—	—	100
$K_1$	1 см <sup>3</sup> $K_0$	10 см <sup>3</sup> МИБК	9,09
$K_2$	5 см <sup>3</sup> $K_1$	5 см <sup>3</sup> МИБК	4,55
$K_3$	1 см <sup>3</sup> $K_1$	10 см <sup>3</sup> МИБК	0,83

После того как приготовлены все растворы и рассчитаны концентрации:

- включают атомно-абсорбционный спектрометр, нажав зеленую кнопку в правой нижней части прибора;
- запускают программное обеспечение, нажав на ярлык «GBC SavantAA» (рис. 14);

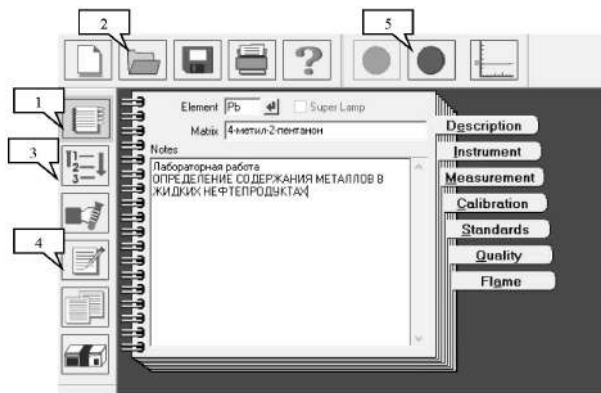


Рис. 14

Запуск программного обеспечения

- в открывшейся программе переходят в раздел Method и далее открывают сохраненный шаблон метода для определяемого металла (рис. 15);
- во вкладке Instrument при необходимости корректируют длину волны Wavelength (nm);

- во вкладке Standards, в столбце Conc. вводят рассчитанные ранее концентрации калибровочных растворов;
- во вкладке Samples задают количество проб, которые требуется проанализировать;
- Задав все начальные параметры, открывают вкладку Results, в которой будут отражаться все основные результаты измерений.



**Рис. 15**

*Выбор методики:*

1 — вкладка Method; 2 — кнопка Открыть; 3 — вкладка Samples; 4 — вкладка Results; 5 — кнопка Start.

Далее открывают баллон с ацетиленом, устанавливая на редукторе давление не менее 0,4 атм, но не более 0,6 атм, и включают воздушный компрессор.

Во вкладке Results, нажав соответствующую кнопку (рис. 16), открывают окно оптимизации расходов газов Gas Flows Optimisation.



**Рис. 16**

*Запуск окна оптимизации расходов газов Gas Flows Optimisation*

После появления статуса Ready to Ignite в поле Gasbox Status продувают подводящие линии, нажав на кнопку Bleed Lines, и кнопкой Ignite Flame (или желтой кнопкой на панели прибора) инициируют поджиг пламени.

Используя холостую пробу, регулируют газовую смесь и скорость ввода пробы (всасывания) для получения окисляющего пламе-

ни, при котором топливо медленно подается и появляется голубое окрашивание.

Запускают анализ, нажав кнопку Start (рис. 15), после соответствующего сообщения программы вводят МИБК (Blank) растворы для калибровки и пробы, регистрируют значения абсорбции, проверяя нулевое значение спектрометра.

В случае появления сообщения о неверной калибровке Calibration failed следует проверить расчеты при приготовлении калибровочных растворов, корректность их приготовления и повторить измерения.

Строят график зависимости значений абсорбции от концентрации металла в рабочих стандартах, а затем по графику рассчитывают концентрацию металла в пробе и делают соответствующие выводы.

### ***Рекомендуемая литература***

1. *Карпов, А. Б.* Современные методы анализа газа и газоконденсата : учеб. пособие / А. Б. Карпов, А. М. Козлов, Ф. Г. Жагфаров. — М. : Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2015. — 238 с.

2. *Пупышев, А. А.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. — М. : Техносфера, 2009. — 784 с.

3. *Дробышев, А. И.* Основы атомного спектрального анализа. — СПб. : Изд-во С.-Петербургского университета, 1997. — 200 с.

4. *Прайс, В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия : пер. с англ. — М. : Мир, 1976. — 358 с.

5. ГОСТ Р 51942-2010 «Бензины. Определение свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии».

6. ГОСТ Р ЕН 237-2008 «Нефтепродукты жидкие. Определение малых концентраций свинца методом атомно-абсорбционной спектрометрии в бензине».

7. ГОСТ Р 51925-2011 «Бензины. Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектрометрии».

8. ГОСТ Р 8.783-2012 ГСИ. «Бензин автомобильный. Прямой метод определения свинца, железа и марганца».

# Лабораторная работа № 13

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВОЙ СЕРЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ И ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ

Титрование — это аналитический метод, предназначенный для количественного определения отдельного вещества (анализируемого компонента), растворенного в пробе. Метод основан на стехиометрической химической реакции между анализируемым компонентом и добавляемым к раствору реагентом (титрующим веществом), концентрация которого известна.

Титрант добавляется до полного прохождения реакции. Для того чтобы реакция титрования могла использоваться в аналитических целях, ее завершение должно легко поддаваться определению. Это значит, что ход реакции необходимо контролировать (отображать) соответствующим способом, например, измеряя электрический потенциал с помощью датчика (потенциометрический метод) или наблюдая за изменением цвета.

Измерив объем раствора, потраченного на титрование, на основе стехиометрического соотношения данной реакции можно рассчитать содержание анализируемого вещества. Реакции, применяемые для титрования, должны проходить быстро, до конца и без побочных процессов, при этом конечная точка должна легко определяться.

При *волюмометрическом титровании* раствор титранта добавляется к образцу из внешнего источника с помощью бюретки. В процессе титрования измеряется объем добавленного к образцу раствора.

При *кулонометрическом титровании* титрант образуется в ходе электрохимического процесса, происходящего в ячейке с участием анализируемого образца. Это означает, что в образце еще до начала анализа присутствует прекурсор титранта, реагирующего с анализируемым веществом.

Кулонометрическое титрование используется, например, для определения низких концентраций влаги по методу Карла Фишера. Как правило, кулонометрическим титрованием, по Карлу Фишеру, определяется влажность на уровне 0,005–0,01%.

Различают два типа титрования: до конечной точки и до эквивалентной точки.

Титрование до конечной точки является классической процедурой: раствор титранта добавляется до тех пор, пока не будет достигнуто наблюдаемое завершение реакции, например, изменение цвета индикатора. При использовании автоматического титратора титрование происходит до заранее заданной величины, например,  $pH = 8,2$  или  $E = 100$  мВ.

Титрование ведется до того момента, когда анализируемое вещество и титрант будут присутствовать в эквивалентных количествах. В большинстве случаев это соответствует точке перегиба на кривой титрования, полученной, например, в процессе кислотно-основного титрования.

Точка перегиба определяется на графике зависимости  $pH$ , потенциала (мВ), относительного пропускания (% T), относительного поглощения (A), тока (I), температуры (T) и т. п. от объема титранта (мл).

По положению точки эквивалентности определяется количество потраченного на титрование раствора известной концентрации. Исходя из концентрации и количества потраченного раствора титранта, определяют количество прореагировавшего анализируемого вещества.

В титраторе для определения соответствующих точек и построения кривой титрования применяется специальный математический алгоритм. Точка эквивалентности устанавливается на полученном графике.

Цель работы — определение сероводорода и меркаптановой серы в газообразных и жидких углеводородах потенциометрическим титрованием.

Метод определения в газообразных пробах заключается в поглощении сероводорода и меркаптанов раствором гидроокиси калия и последующем потенциометрическом титровании поглотительного раствора раствором азотнокислого серебра в присутствии аммиака. При анализе жидких углеводородов растворяют взвешенное количество образца в пропанол-2, содержащем небольшое количество гидроксида аммония, а затем аналогично титруют потенциометрически полученную смесь спиртовым раствором нитрата серебра. Титрование осуществляют на автоматическом титраторе Mettler Toledo Excellence T.

### ***Ход работы***

*При анализе газа* в поглотительную склянку заливают 15–20 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия массовой концентрацией 350 г/дм<sup>3</sup>. Отбор

проб газа осуществляют по пробоотборной линии непосредственно в поглотительную склянку через штуцер, снабженный запорным вентилем.

К штуцеру последовательно присоединяют трубку и вентиль тонкой регулировки, необходимый для сброса давления газа и установления его расхода через поглотительную склянку. Поглотительную склянку соединяют с вентилем тонкой регулировки при помощи гибкой поливинилхлоридной трубки, инертной к сернистым соединениям газа. Штуцер продувают газом от 5 до 10 с при полном открытии запорного вентиля.

Устанавливают расход газа при помощи вентиля тонкой регулировки равный 100–140 дм<sup>3</sup>/ч для природного газа или не более 5 дм<sup>3</sup>/ч для сжиженных углеводородных газов. В зависимости от газа пропускают соответственно 100–200 или 3–5 дм<sup>3</sup>, измеряя объем газовым счетчиком.

Записывают показания газового счетчика, температуру газа в газовом счетчике и атмосферное барометрическое давление.

Содержимое поглотительной склянки количественно переносят в мерный цилиндр и измеряют объем, затем раствор переносят в стакан для титрования. Ополаскивают склянку небольшим количеством воды (20–25 см<sup>3</sup>) и также добавляют ее в стакан для титрования.

Электроды перед погружением в раствор для титрования промывают дистиллированной водой и удаляют ее остатки фильтровальной бумагой.

Стакан с раствором устанавливают в держатель титратора под электроды и добавляют 2 мл концентрированного раствора аммиака. Не допускается добавлять аммиак после начала титрования, так как при этом могут образовываться взрывоопасные смеси.

*При анализе жидких углеводородов* помещают в стакан или колбу соответствующей вместимости рекомендуемый объем пропанола-2 (табл. 24). Затем добавляют приблизительно 1 мл концентрированного раствора аммиака. Взвешивают в этом же стакане аликвоту пробы (табл. 24) с точностью до 0,1 мг. Если проба не растворяется в пропаноле-2, для получения раствора добавляют в стакан необходимое количество толуола. Затем стакан с раствором устанавливают в держатель титратора под электроды.

**Зависимость объема реактивов, массы пробы, нормальности титранта от предполагаемой концентрации меркаптанов**

<b>Предполагаемая концентрация меркаптанов, ppm S</b>	<b>Объем пропанола-2, мл</b>	<b>Рекомендуемая масса пробы, г</b>	<b>Нормальность титранта, н</b>
0,5–1,0	25	20	0,001
1–100	25	15	0,01
100–300	40	4	0,01
300–500	50	2,5	0,01

Дальнейший ход работы аналогичен как для газообразных, так и для жидких проб.

Включают титратор, нажав кнопку питания на передней панели. Запускают соответствующий метод, нажав на главном экране ярлык S GAS или S LIQ для газообразного или жидкого образца соответственно.

В окне «Запуск анализа» вводят в поля ID фамилию оператора, в «Размер образца» — объем раствора (в мл) или массу пробы (в г).

Далее запускают процедуру анализа, нажав «Старт», проверяют положение электродов и мешалки в стакане, нажимают «ОК».

После перемешивания раствора и установления стабильного начального потенциала автоматически начнется титрование азотнокислым серебром. Фиксируют ожидаемые точки перегиба и соответствующие им объемы титранта.

Проводят повторное измерение.

Для просмотра результатов необходимо из главного окна последовательно нажать ярлыки «Результаты» — «Образцы», далее выбрать соответствующий образец и нажать «Данные». Во вкладке «Измеренные значения» можно просмотреть данные для построения кривой титрования, во вкладке «Необработанные данные» — объемы титранта, пошедшего на титрование до точек эквивалентности (VEQ1, VEQ2).

Результаты титрования изображают в виде графика зависимости потенциала от объема раствора азотнокислого серебра. Точки перегибов кривой указывают на расход титрованного раствора азотнокислого серебра для достижения конечных точек титрования сероводорода и меркаптановой серы.

Если в испытуемом продукте присутствует один из определяемых компонентов, титрование раствора дает аналогичную кривую только с одной точкой эквивалентности.

Массовую концентрацию сероводорода в газе  $X_{\text{H}_2\text{S}}$ , г/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (135):

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{V_1 \cdot 16 \cdot c}{V_{\Gamma} \cdot K}, \quad (135)$$

где  $V_1$  — объем титрованного раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование до первой точки перегиба кривой, соответствующей эквивалентной точке титрования сероводорода, мл; 16 — масса моль-эквивалента сероводорода, соответствующая 1 дм<sup>3</sup> титрованного раствора азотнокислого серебра молярной концентрации точно 1 моль/дм<sup>3</sup>, г/моль;  $c$  — точная молярная концентрация титрованного раствора азотнокислого серебра, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{\Gamma}$  — объем газа, измеренный газовым счетчиком, дм<sup>3</sup>;  $K$  — коэффициент приведения объема газа к стандартным условиям измерений (температуре 20°C и давлению 101,325 кПа), вычисленный с точностью до четвертого десятичного знака по формуле (136):

$$K = \frac{293,15 \cdot P_6}{(273,15 + t) \cdot 101,325}, \quad (136)$$

где  $P_6$  — атмосферное барометрическое давление, кПа;  $t$  — температура газа в газовом счетчике, °C.

Массовую концентрацию сероводорода в жидкой пробе  $X_{\text{H}_2\text{S}}$ , ppm, вычисляют по формуле (137):

$$X_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{V_1 \cdot 16 \cdot c}{W} \cdot 10^3, \quad (137)$$

где  $V_1$  — объем титрованного раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование до первой точки перегиба кривой, соответствующей эквивалентной точке титрования сероводорода, мл;  $c$  — молярная концентрация спиртового раствора азотнокислого серебра, моль/дм<sup>3</sup>; 16 — молекулярная масса серы, деленная на 2, — число реакционноспособных атомов водорода в сероводороде;  $W$  — масса пробы, г;  $10^3$  — коэффициент перевода л в мл и г/г в мг/г.

Массовую концентрацию меркаптановой серы в газе,  $X_{\text{RSH}}$ , г/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (138):

$$X_{\text{RSH}} = \frac{V_2 \cdot 32 \cdot c}{V_{\Gamma} \cdot K}, \quad (138)$$



где  $V_2$  — объем титрованного раствора азотнокислого серебра, добавленный при титровании между первым и вторым перегибами кривой, соответствующей эквивалентной точке титрования меркаптановой серы, мл; 32 — масса моль-эквивалента меркаптановой серы, соответствующая 1 дм<sup>3</sup> титрованного раствора азотнокислого серебра молярной концентрации точно 1 моль/дм<sup>3</sup>, г/моль;  $c$  — точная молярная концентрация титрованного раствора азотнокислого серебра, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_T$  — объем газа, измеренный газовым счетчиком, дм<sup>3</sup>;  $K$  — коэффициент приведения объема газа к стандартным условиям измерений (температуре 20°C и давлению 101,325 кПа), вычисленный с точностью до четвертого десятичного знака по формуле (136).

Массовую концентрацию меркаптановой серы в жидкой пробе  $X_{RSH}$ , ppm, вычисляют по формуле (139):

$$X_{RSH} = \frac{V_2 \cdot 32 \cdot c}{W} \cdot 10^3, \quad (139)$$

где  $V_2$  — объем титрованного раствора азотнокислого серебра, добавленный при титровании между первым и вторым перегибами кривой, соответствующей эквивалентной точке титрования меркаптановой серы, мл;  $c$  — молярная концентрация спиртового раствора азотнокислого серебра, моль/дм<sup>3</sup>; 32 — молекулярная масса серы, деленная на 1, — число реакционноспособных атомов водорода в меркаптанах;  $W$  — масса пробы, г;  $10^3$  — коэффициент перевода л в мл и г/г в мг/г.

На основании определенных и рассчитанных значений сероводорода и меркаптановой серы устанавливается соответствие пробы тем или иным требованиям нормативной документации, при необходимости проводится сопоставление с результатами, полученными в лабораторной работе № 8, делаются выводы.

### ***Рекомендуемая литература***

1. ГОСТ 22387.2-2014 «Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы».
2. ГОСТ Р 56871-2016 «Углеводороды жидкие. Определение сероводорода и меркаптановой серы потенциометрическим титрованием».
3. ГОСТ 17323-71 «Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием».

# Лабораторная работа № 14

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В КГС, ШФЛУ, СУГ

Основная доля добываемого газового конденсата приходится на установки комплексной подготовки газа (УКПГ), работающие по технологии низкотемпературной сепарации, где метанол используется в качестве ингибитора гидратообразования. Большая часть метанола отводится с УКПГ в виде водометанольной смеси после трехфазных разделителей «углеводороды — метанольная вода — газ выветривания». Однако в результате растворимости метанола в газовом конденсате, зависящей от таких факторов, как фракционный состав сырья, его обводненность, от количества и качественного состава солей и т. д., остаточное содержание метанола в товарной продукции может изменяться в достаточно широком диапазоне, как правило, в десятки раз превосходящем требуемое.

Это в свою очередь приводит к повышенному содержанию метанола в потоках легких углеводородов при фракционировании ШФЛУ. Например, во фракции пропана содержание метанола может превышать допустимую концентрацию, установленную в НТД. В результате этого существенно снижается эффективность производства этого продукта, сужается рынок сбыта.

В данной работе, в зависимости от задания, проводится определение массовой доли метанола в стабильном газовом конденсате (КГС), широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), сжиженных углеводородных газах (СУГ) методом газовой хроматографии. Также приведенную методику можно использовать для определения метанола в бензинах и других нефтепродуктах.

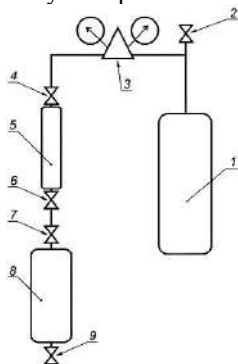
### *Экстракция метанола водой из проб ШФЛУ и СУГ*

Взвешивают пробоотборник с пробой ШФЛУ или СУГ с точностью до 0,01 г. Массу пробы ШФЛУ или СУГ  $m_{пр}$ , г, определяют по разности масс пробоотборника с пробой и пустого пробоотборника  $m_0$  с точностью до 0,01 г.

Пустой пробоотборник типа ПГО устанавливают горизонтально, открывают оба его вентиля и с помощью пипетки вносят 10–15 см<sup>3</sup> воды. Затем оба вентиля пробоотборника закрывают.

Верхний штуцер пробоотборника 5 с водой (рис. 17) присоединяют к вентилю баллона 1 с гелием через редуктор 3 с двумя манометрами, контролирующими давление в баллоне и рабочее (на выхо-

де редуктора) давление газа. Нижний штуцер пробоотборника 5 подсоединяют к пробоотборнику 8 с пробой ШФЛУ или СУГ.



**Рис. 17**

*Схема установки для экстракции метанола:*

1 — баллон с гелием; 2 — вентиль на баллоне с гелием; 3 — редуктор; 4, 6 — верхний и нижний вентили пробоотборника с водой; 5 — пробоотборник с водой; 7, 9 — верхний и нижний вентили пробоотборника с пробой; 8 — пробоотборник с пробой СУГ или ШФЛУ.

Открывают вентиль баллона 1 с гелием, устанавливают давление на выходном манометре редуктора 3, превышающее давление в пробоотборнике 8 с пробой СУГ или ШФЛУ на 0,3–0,5 МПа (обычно для проб СУГ достаточно давления 1,5 МПа, для проб ШФЛУ — 1,0 МПа). Последовательно открывают верхний 4 и нижний 6 вентили пробоотборника 5. Открывают верхний запорный вентиль 7 пробоотборника 8 с пробой. При этом давление на выходном манометре должно оставаться постоянным. За счет разницы давлений вода из пробоотборника 5 перемещается в пробоотборник 8 с пробой ШФЛУ или СУГ в течение 30–60 с. После этого закрывают вентиль 2 баллона с гелием, верхний запорный вентиль 7 пробоотборника 8, закрывают запорные вентили 4 и 6 пробоотборника 5. Затем отсоединяют пробоотборник 8, содержащий пробу СУГ или ШФЛУ с водой, от пробоотборника 5; пробоотборник 5 отсоединяют от баллона с гелием.

Взвешивают пробоотборник с пробой и водой с точностью до 0,01 г. Встряхивают пробоотборник в течение 10–15 мин, затем закрепляют в вертикальном положении и дают отстояться содержимому в течение 1–2 мин. Осторожно приоткрывают сначала верхний вентиль пробоотборника 8, затем нижний вентиль и сливают приблизительно 7–10 см<sup>3</sup> водного экстракта в стеклянный стакан.

Определяют массу воды, использованную для экстракции метанола из пробы ШФЛУ или СУГ,  $m_6$ , г, по разности масс пробоотборника с пробой и водой и пробоотборника с пробой.

#### ***Экстракция метанола водой из стабильного газового конденсата***

В делительную воронку вместимостью 100 или 250 см<sup>3</sup> пипеткой вносят 50–100 см<sup>3</sup> конденсата, затем пипеткой добавляют дистиллированную воду в объемном соотношении 1:10 (5–10 см<sup>3</sup> соответственно). Делительную воронку герметично закрывают пробкой и встряхивают в течение 10 мин, придерживая пробку одной рукой, кран на спускной трубке — другой. Пробку периодически приоткрывают. Затем делительную воронку укрепляют в штативе, приоткрывают пробку и оставляют на 2–5 мин для разделения слоев.

#### ***Определение содержания метанола***

Анализ водного экстракта проводят с использованием газового хроматографа, оборудованного капиллярной колонкой и пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

#### ***Подготовка хроматографа***

1. Включить компьютер.
2. Подать газ-носитель (гелий), открыв вентиль баллона и задав редуктором давление 4–4,5 атм.
3. Включить компрессор, генератор водорода и блок фильтров, нажав кнопки питания на передних панелях.
4. Включить автодозатор, нажав кнопку питания справа на задней панели.
5. Включить хроматограф, нажав кнопку питания на правой боковой панели.
6. Передать режим анализа на хроматограф. Для этого необходимо запустить на компьютере ярлык «ЛР метанол» (рис. 18).
7. Во вкладке «Планировщик» открывшейся панели управления отметить галочкой номер виалы, в которую будет дозирована проба для анализа, и нажать кнопку «Старт».
8. Дождаться выхода хроматографа на режим (до появления зеленого индикатора «Готовность» на передней панели прибора).



**Рис. 18**

*Запуск программного обеспечения*

Далее автодозатор в автоматическом режиме произведет ввод пробы. В открывшемся окне паспорта хроматограммы в закладке «Проба» необходимо заполнить поле «Название», в закладке «Общее» в поле «Оператор» ввести номер учебной группы и фамилию оператора.

Дождитесь выхода пика метанола. По завершении анализа обработать полученную хроматограмму по аналогии с обработкой хроматограмм в лабораторной работе № 4.

После окончания анализа хроматограф необходимо перевести в режим охлаждения, выбрав в панели управления «Режим» – «Охлаждение». После снижения температур термостата колонок и детекторов хроматограф, автодозатор, фильтр, генератор водорода и воздушный компрессор отключают, закрывают баллон с гелием.

### **Обработка результатов**

Массовую концентрацию метанола в пробе СУГ (ШФЛУ)  $Y$ , мг/г, вычисляют по формуле (140):

$$Y = \frac{Y_{ВЭ} \cdot V_{В}}{m_{пр} \cdot 1000}, \quad (140)$$

где  $Y_{ВЭ}$  — массовая концентрация метанола в водном экстракте пробы СУГ (ШФЛУ), мг/дм<sup>3</sup>;  $V_{В}$  — объем воды, добавленный в пробоотборник с пробой СУГ (ШФЛУ) для экстракции метанола, см<sup>3</sup>;  $m_{пр}$  — масса пробы СУГ (ШФЛУ) в пробоотборнике, г; 1000 — коэффициент пересчета сантиметров кубических в дециметры кубические.

Массовую долю метанола в пробе СУГ (ШФЛУ)  $X$ , %, вычисляют по формуле (141):

$$X = \frac{Y \cdot 100}{1000}, \quad (141)$$

где  $Y$  — массовая концентрация метанола в пробе СУГ (ШФЛУ), мг/г, по формуле (140); 1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

Массовую концентрацию метанола в КГС или других нефтепродуктах, мг/дм<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (142):

$$Y_{КГС} = \frac{Y_{ВЭ} \cdot V_{В}}{V_{КГС}}, \quad (142)$$

где  $Y_{ВЭ}$  — массовая концентрация метанола в водном экстракте пробы КГС или других нефтепродуктов, мг/дм<sup>3</sup>;  $V_{В}$  — объем воды, использованный для экстракции метанола из анализируемой пробы, см<sup>3</sup>;  $V_{КГС}$  — объем пробы КГС или других нефтепродуктов, см<sup>3</sup>.

Массовую долю метанола в пробе КГС  $X_{\text{КГС}}$ , %, вычисляют по формуле (143):

$$X_{\text{КГС}} = \frac{Y_{\text{КГС}} \cdot 100}{1000 \cdot \rho_{\text{КГС}}}, \quad (143)$$

где  $Y_{\text{КГС}}$  — массовая концентрация метанола в КГС или других нефтепродуктах, мг/дм<sup>3</sup>, по формуле (142);  $\rho_{\text{КГС}}$  — плотность КГС или других нефтепродуктов при 20°C, г/дм<sup>3</sup> (см. лабораторную работу № 1); 1000 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

При наличии в анализируемой пробе ароматических углеводородов с числом атомов углерода от 6 до 10 необходимо вносить поправку на содержание метанола. Значение поправки зависит от массовой концентрации ароматических углеводородов в пробе и числа содержащихся в них атомов углерода и может варьироваться от нуля до 30% отн.

Содержание ароматических углеводородов в СУГ и ШФЛУ настолько мало, что им можно пренебречь.

Среднее число атомов углерода в ароматических соединениях, содержащихся в пробе, вычисляют по формуле (144):

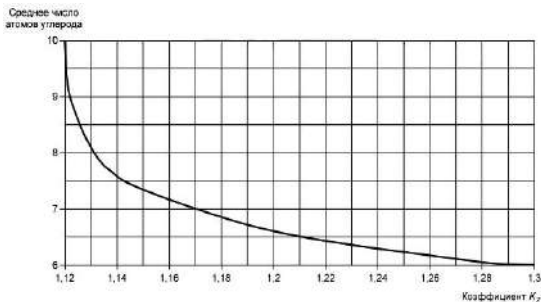
$$N = \frac{6B+7T+8K+9C}{Z}, \quad (144)$$

где B — содержание бензола, % масс.; T — содержание толуола, % масс.; K — общее содержание ароматических соединений C<sub>8</sub> (ксилолов и этилбензола), % масс.; C — общее содержание ароматических соединений C<sub>9</sub>, % масс.; Z — общее содержание ароматических соединений C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub> в пробе, % масс.

Поправочный коэффициент  $K_Z$  вычисляют по формуле (145):

$$K_Z = \frac{P+Z \cdot K_Z}{100}, \quad (145)$$

где P — общее содержание неароматических соединений в пробе (100–Z), % масс.; Z — общее содержание ароматических соединений C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub> в пробе, % масс.;  $K_Z$  — коэффициент, учитывающий влияние ароматических соединений на экстракцию метанола, определяют по рисунку 19.



**Рис. 19**

*Зависимость коэффициента  $K_z$  от среднего числа атомов углерода в ароматических соединениях, присутствующих в пробе*

Массовую долю метанола в пробе  $X'_{\text{КГС}}$ , %, скорректированную на содержание ароматических соединений, вычисляют по формуле (146):

$$X'_{\text{КГС}} = X_{\text{КГС}} \cdot K_z. \quad (146)$$

На основании определенного содержания метанола в пробах СУГ или КГС устанавливается соответствие пробы тем или иным требованиям нормативной документации в соответствии с целями работы и делаются выводы.

### ***Рекомендуемая литература***

1. ГОСТ Р 55997-2014 «Конденсат газовый стабильный, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы. Определение метанола методом газовой хроматографии».
2. ГОСТ Р 54389-2011 «Конденсат газовый стабильный. Технические условия».
3. ГОСТ 21443-75 «Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия».
4. ГОСТ Р 51104-97 «Газы Российского региона углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия».

## **Лабораторная работа № 15**

# **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСШЕЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ**

Теплота сгорания — количество выделившейся теплоты при полном сгорании массовой или объемной единицы вещества. Этот параметр является определяющим показателем качества энергетических топлив.

Для определения высшей теплоты сгорания углеводородных топлив используют водяные адиабатические и изопериболические (изотермические) калориметры. При проведении измерений в адиабатических условиях применяется калориметр, в котором температура воды в термостате во время испытания быстро изменяется и поддерживается равной температуре в калориметрическом сосуде (теплообмен между термостатом и калориметрическим сосудом во время испытания не происходит). В случае использования прибора изотермического типа термостат калориметра обеспечивает однородную и постоянную температуру в течение всего испытания. Измерения, если не указано иное, проводятся при начальной температуре 25°C (международной стандартной термохимической температуре).

Сущность метода определения высшей теплоты сгорания при постоянном объеме заключается в полном сжигании навески (или для газа — объема) топлива в атмосфере сжатого кислорода в герметически закрытом металлическом сосуде — калориметрической бомбе, которую погружают в определенный объем (или массу) воды, находящейся в калориметрическом сосуде. По увеличению температуры воды в калориметрическом сосуде устанавливают количество теплоты, выделившейся при сгорании топлива и вспомогательных веществ, а также при образовании водных растворов азотной и серной кислот в условиях испытания.

До сжигания образца определяют энергетический эквивалент калориметра при градуировочных испытаниях путем сжигания для твердых и жидких топлив навески эталонной бензойной кислоты в условиях, аналогичных условиям проведения калориметрических испытаний топлива.

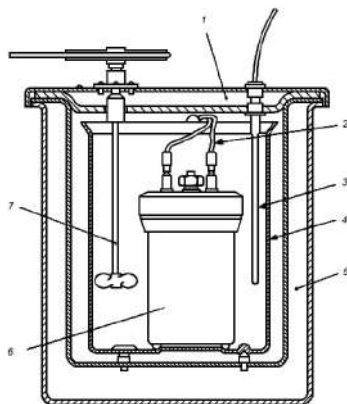
Определение энергетического эквивалента калориметра для газообразных проб основано на сжигании эталонной меры — поверочной газовой смеси в калориметрической бомбе при постоянном объеме в среде сжатого кислорода.



Для твердых и жидких топлив до начала определения в бомбу добавляют воду, чтобы еще до сжигания создать газовую среду, насыщенную водяными парами. Это способствует полной конденсации воды, которая образуется из водорода и влаги пробы (жидкая фаза продуктов сгорания).

Высшую теплоту сгорания при постоянном объеме вычисляют по подъему температуры и энергетическому эквиваленту калориметра с учетом выделения тепла при сгорании части запальной проволоки (и хлопчатобумажной нити), а также при образовании и растворении в воде азотной кислоты. При вычислении высшей теплоты сгорания вводят также поправку на теплоту образования водного раствора серной кислоты из диоксида серы и жидкой воды.

Высшую теплоту сгорания при постоянном давлении определяют расчетным путем, исходя из высшей теплоты сгорания при постоянном объеме — экспериментальной величины, получаемой при сжигании пробы в калориметрической бомбе.



**Рис. 20**

*Калориметр классического типа с термостатом и бомбой для сжигания:*  
1 — крышка термостата; 2 — контактные провода цепи зажигания; 3 — измеритель температуры; 4 — калориметрический сосуд; 5 — термостат; 6 — калориметрическая бомба; 7 — мешалка.

Типичный жидкостной калориметр (калориметрическая установка) состоит из следующих основных частей:

- бомба для сжигания;
- калориметрический сосуд с крышкой;

- мешалка;
- термостат;
- устройство для измерения температуры;
- устройство для зажигания пробы.

На рисунке 20 приведена принципиальная схема классической калориметрической установки для определения теплоты сгорания топлив.

С целью измерения подъема температуры используют приборы с ценой деления 0,001 К, позволяющие определять интервалы температур, величиной от 1,5 до 3 К с погрешностью не более 0,002 К.

Абсолютную температуру воды в калориметрической системе измеряют с погрешностью не более 0,1 К.

Лабораторная работа выполняется на адиабатическом калориметре Раг с ртутными термометрами TP-1 исп. 7 и ASTM 117С.

### *Ход работы*

Калориметрические испытания топлив проводят на приборе, для которого предварительно определяют энергетический эквивалент.

Определяют массу проволоки для зажигания и хлопчатобумажной нити, применяемых для зажигания навески или брикета. Для этого взвешивают 10–15 отрезков (при взвешивании нити можно взять большее количество отрезков) такой же длины, которая используется при калориметрических испытаниях, и вычисляют среднюю массу одного отрезка.

Для жидких и твердых топлив энергетический эквивалент определяют с использованием бензойной кислоты, для газообразных — с использованием газовой смеси с известной теплотой сгорания.

### *Определение энергетического эквивалента для жидких и твердых топлив*

Для приведения калориметра в стабильное рабочее состояние сжигают 1–2 навески не эталонной бензойной кислоты или угля. Полученные результаты отбрасывают. Для повышения точности эксперименты сжигания проводят в комнате с температурой  $22 \pm 1^\circ\text{C}$  без сквозняков и ярких солнечных лучей.

При сжигании навески измеряют длительность главного периода — период с момента сгорания топлива и до полной передачи выделившейся теплоты калориметрической системе и выравнивания температур всех частей калориметра. Главный период считают законченным с наступлением равномерного изменения температуры калориметрического сосуда.

Навески эталонной бензойной кислоты в виде брикетов массой  $1 \pm 0,1$  г помещают на дно чистого прокаленного и взвешенного тигля и взвешивают на весах с пределом допускаемой погрешности не более  $\pm 0,1$  мг.

Проволоку для зажигания плотно прикрепляют к электродам внутренней арматуры бомбы. Мультиметром проверяют сопротивление цепи зажигания бомбы. Для большинства бомб сопротивление цепи зажигания не должно превышать 5–10 Ом при измерении между выходами электродов на верхней поверхности крышки или вводом изолированного электрода и крышкой бомбы.

Допускается среднюю часть проволоки вытянуть в петлю. В этом случае петля должна плотно прилегать к брикету, а при испытании топлива в виде порошка петлю немного погружают в порошок, однако проволока для зажигания не должна касаться тигля, так как возможно короткое замыкание в цепи зажигания. Среднюю часть проволоки для зажигания при приготовлении брикета из навески топлива можно впрессовать в брикет.

При использовании хлопчатобумажной нити ее привязывают к проволоке, натянутой между электродами, и погружают в топливо.

В бомбу пипеткой с одной меткой добавляют  $1,0 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. Собирают бомбу. Закрывают выпускной клапан на крышке бомбы, присоединяют к впускному клапану систему подачи кислорода и медленно наполняют бомбу кислородом до давления  $(3,0 \pm 0,1)$  МПа, не вытесняя из нее воздух. ***Заполнение калориметрической бомбы кислородом производится только в присутствии и под контролем преподавателя и вспомогательного персонала.*** Закрывают впускной клапан бомбы и отсоединяют ее от системы подачи кислорода.

### ***Определение энергетического эквивалента для газообразных топлив***

Запальную проволоку (при необходимости — с добавлением нитки) прикрепляют к электродам бомбы.

При сжигании газовой смеси измеряют длительность главного периода — период с момента сгорания топлива и до полной передачи выделившейся теплоты калориметрической системе и выравнивания температур всех частей калориметра. Главный период считают законченным с наступлением равномерного изменения температуры калориметрического сосуда.

Заполняют бомбу газовой смесью с известной теплотой сгорания. Для этого присоединяют баллон со смесью к бомбе, открывают вентиль баллона и продувают бомбу в течение 30 с — 1 мин.

Заполняют бомбу смесью, закрыв выпускной клапан, подачу газовой смеси в калориметрическую бомбу прекращают, закрывая выпускной клапан бомбы. К выпускному клапану присоединяют отводящую трубку и опускают ее в стакан с водой. Приоткрывают выпускной клапан у бомбы, чтобы убрать избыточное давление газа в бомбе. Наблюдают за выделением газа в стакане. При избыточном давлении газа в калориметрической бомбе, по сравнению с атмосферным, пузырьки газа будут выходить из калориметрической бомбы через трубку. Выждав до прекращения выделения пузырьков газа, закрывают клапан бомбы.

Затем повторно заполняют бомбу газовой смесью.

Заполненную бомбу с закрытыми клапанами присоединяют к устройству для заполнения бомбы кислородом.

Проверяют положение регулировочного винта на редукторе с манометром низкого давления на 1,5 МПа, открывают вентиль у кислородного баллона и по манометру определяют давление кислорода в баллоне.

Затем, установив с помощью регулировочного винта манометр на требуемое давление, продувают сначала кислородопроводящую трубку 10–15 с и, не прекращая тока кислорода, присоединяют ее к входному клапану бомбы. ***Заполнение калориметрической бомбы кислородом производится только в присутствии и под контролем преподавателя и вспомогательного персонала.***

Затем открывают входной клапан у бомбы. Стрелка на манометре сначала падает, а затем, по мере заполнения бомбы кислородом, поднимается. Когда стрелка покажет требуемое давление (1,0–1,1 МПа), закрывают сначала клапан у бомбы, затем вентиль у кислородного баллона и разъединяют бомбу с редуктором.

Дальнейший ход работы аналогичен как для жидких и твердых, так и для газообразных топлив.

### ***Проведение измерений***

В калориметрический сосуд наливают дистиллированную воду так, чтобы в сосуде было  $2000 \pm 0,1$  г воды с температурой  $25 \pm 0,3^\circ\text{C}$ . Количество воды (масса или объем) должно быть достаточным для того, чтобы полностью покрыть погружаемую в сосуд бомбу, и одинаковым при всех испытаниях и при определении энергетического эквивалента калориметра. Воду взвешивают на весах с пределом до-

пускаемой погрешности не более  $\pm 0,1$  г. Постоянная масса воды может быть заменена постоянным объемом воды.

Для контроля за утечкой кислорода из бомбы опускают бомбу в калориметрический сосуд с достаточным количеством дистиллированной воды, где выдерживают 2–10 мин. При отсутствии утечек кислорода калориметрическая бомба готова для проведения испытаний.

В калориметрический сосуд погружают устройство для измерения температуры воды и мешалку.

К клеммам, выведенным от электродов на верхнюю поверхность крышки бомбы, присоединяют провода цепи зажигания.

Калориметрический сосуд с водой устанавливают в термостат. Внешняя поверхность калориметрического сосуда при этом должна быть сухой и чистой. Удостоверяются, что нет препятствий вращению мешалки, которая помещается рядом с бомбой.

Включают калориметр, переводя тумблер Power в положение On. Открывают краны холодной и горячей воды и убеждаются в ее наличии, переводя тумблер Manual control в положения Cold и Hot на 10–15 с при положении тумблера в Purge.

Переводят тумблер в положение Run для включения системы управления адиабатическим процессом, в результате чего температура воды в сосуде и термостате становится примерно одинаковой и, таким образом, достигается начальное устойчивое состояние калориметрической системы.

После этого делают паузу на 5–10 м перед началом снятия показаний термометра в калориметрическом сосуде. Затем снимают три показания термометра с интервалом 1 мин и, если эти показания отличаются не более чем на 0,001 К, начинают определение.

Для поджига пробы нажимают кнопку Ignite и снимают показания термометра в момент зажигания пробы (начальная температура).

По окончании главного периода измеряют конечную температуру с погрешностью не более 0,001 К. Наблюдаемый подъем температуры в системе равен разности конечной и начальной температур. По окончании опыта делают еще 2–3 замера температуры, чтобы убедиться, что скорость ее изменения составляет не более 0,001 К/мин. По окончании измерений закрывают краны холодной и горячей воды и выключают калориметр, переводя тумблер Power в положение Off.

По окончании измерений вынимают калориметрический сосуд из термостата, затем из сосуда вынимают бомбу. Осторожно открывают выпускной клапан на крышке бомбы, выпускают газ и разбира-

ют бомбу. Собирают остатки запальной проволоки (при наличии) и взвешивают на весах с пределом допускаемой погрешности  $\pm 0,1$  мг.

Исследуют внутреннюю поверхность бомбы, тигель и твердый остаток на дне бомбы. Если при осмотре обнаруживают признаки неполного сгорания (сажу или частицы несгоревшего топлива), то полученные результаты считают недействительными, а испытание повторяют.

При отсутствии признаков неполноты сгорания содержимое бомбы смывают струей дистиллированной воды в химический стакан. Дистиллированной водой обмывают внутреннюю поверхность бомбы, тигель, внутреннюю поверхность крышки бомбы и электроды. Содержимое бомбы и все промывные воды ( $150\text{--}200\text{ см}^3$ ) собирают в один стакан вместимостью  $400\text{--}500\text{ см}^3$  (смыв бомбы). При необходимости промывные воды фильтруют через неплотный фильтр.

Калориметрическую бомбу с крышкой и тигель тщательно моют, ополаскивают дистиллированной водой, протирают сухой чистой тканью, хорошо впитывающей влагу, и оставляют в разобранном виде до следующего опыта. Впускной и выпускной клапаны в крышке бомбы не закрывают.

Помимо воды и диоксида углерода продуктами сгорания топлив в калориметрической бомбе являются азотная кислота, образующаяся из азота воздуха, который остается в бомбе после заполнения ее кислородом, и из азота, который входит в состав топлив, а также серная кислота, образующаяся из серы, которая входит в состав топлив.

Таким образом, в бомбе происходят процессы образования серной и азотной кислот и растворения их в воде. Процессы кислотообразования сопровождаются выделением теплоты, поэтому при расчетах высшей теплоты сгорания топлив, а также при расчете энергетического эквивалента калориметра необходимо вносить поправки на теплоту образования и растворения кислот, которые содержатся в смыве бомбы и сокращенно называются «поправка на азот» и «поправка на серу».

При градуировке калориметра определяют только поправку на азот.

Количество теплоты, выделившейся при образовании и растворении в воде азотной кислоты, полученной из азота не вытесненного воздуха, для данной бомбы является величиной практически постоянной. Эту величину определяют при градуировке калориметра, т. е. при сжигании бензойной кислоты (или газовой смеси), титруя азотную кислоту в смыве бомбы раствором щелочи.

В стакан со смывом бомбы добавляют 2–3 капли индикатора метилового оранжевого и титруют водным 0,1 моль/л раствором гидроксида натрия до изменения окраски индикатора. Определяют объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование. Для каждой калориметрической бомбы при градуировке прибора определяют среднее значение объема раствора гидроксида натрия, израсходованное на титрование азотной кислоты. Затем для каждой бомбы рассчитывают количество теплоты, выделившейся при образовании и растворении в воде азотной кислоты  $Q_N^{\text{возд}}$ , выраженное в Дж, по следующей формуле (147):

$$Q_N^{\text{возд}} = q_N \cdot V_{\text{ср}}, \quad (147)$$

где  $q_N$  — теплота образования и растворения 1 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты концентрацией 0,1 моль/л, равная 5,8 Дж/см<sup>3</sup>;  $V_{\text{ср}}$  — среднее значение (2 параллельных титрования) объема раствора гидроксида натрия с концентрацией 0,1 моль/л, израсходованного на титрование смыва бомбы, см<sup>3</sup>.

Для адиабатических калориметров при анализе твердых и жидких топлив энергетический эквивалент отдельного градуировочного испытания  $C_i$ , Дж/К, рассчитывают по формуле (148):

$$C_i = \frac{Q_{\text{бенз}} + Q_{\text{пров}} + Q_N^{\text{возд}}}{t_k - t_0}, \quad (148)$$

где  $Q_{\text{бенз}}$  — количество теплоты, выделившейся при сгорании навески бензойной кислоты, Дж, рассчитывают по формуле (149);  $Q_{\text{пров}}$  — количество теплоты, выделившейся при сгорании запальной проволоки, Дж, рассчитывают по формуле (150);  $Q_N^{\text{возд}}$  — количество теплоты, выделившейся при образовании и растворении в воде азотной кислоты, Дж;  $t_k - t_0$  — наблюдаемый подъем температуры в калориметрическом сосуде, К или условная единица (например, Ом);  $t_k$  — конечная температура главного периода, К или условная единица;  $t_0$  — начальная температура главного периода, К или условная единица.

$$Q_{\text{бенз}} = q_{V, \text{бенз}} \cdot m_{\text{бенз}}, \quad (149)$$

где  $q_{V, \text{бенз}}$  — удельная теплота сгорания эталонной бензойной кислоты при постоянном объеме, Дж/г (принимается равной 26 454 кДж/кг);  $m_{\text{бенз}}$  — масса навески эталонной бензойной кислоты, г.

$$Q_{\text{пров}} = q_{\text{пров}} \cdot m_{\text{пров}}, \quad (150)$$

где  $q_{\text{пров}}$  — удельная теплота сгорания проволоки, Дж/г (для хромоникелевой проволоки принимается равной 1402 кДж/кг);  $m_{\text{пров}}$  — масса сгоревшей проволоки, г.

Энергетический эквивалент калориметрической системы, кДж/К, для газообразных топлив вычисляют по формуле (151):

$$C_i = \frac{(V_6 \cdot F_1 \cdot H_{S,V}^{\text{ПГС}} - q_{\text{исп.1}}) + Q_{\text{пров}} + Q_{\text{н}}}{t_{\text{к}} - t_0}, \quad (151)$$

где  $V_6$  — объем газа в бомбе при температуре  $t_{\text{г}}$  и барометрическом давлении  $P_{\text{а}}$ , м<sup>3</sup>;  $F_1$  — коэффициент для приведения объема газа в условиях опыта ( $P_{\text{а}}$ ,  $t_{\text{г}}$ ) к условиям 20°C (293,15 К), 760 мм рт. ст. (101,325 кПа), который вычисляют по формуле (152);  $H_{S,V}^{\text{ПГС}}$  — высшая теплота сгорания газовой смеси (при постоянном объеме), кДж/м<sup>3</sup>;  $q_{\text{исп.1}}$  — поправка на испарение реакционной воды в объем бомбы при сжигании поверочной газовой смеси, кДж, рассчитываемая по формуле (153);  $Q_{\text{пров}}$  — количество теплоты, выделившейся при сгорании запальной проволоки, кДж, рассчитывают по формуле (150);  $Q_{\text{н}}$  — энергия, выделившаяся при сгорании хлопчатобумажной нити (учитывается в случае, когда для поджига используется нить), кДж, рассчитывают по формуле (154);  $t_{\text{к}} - t_0$  — наблюдаемый подъем температуры в калориметрическом сосуде, К или условная единица (например, Ом).

$$F_1 = \frac{P_{\text{а}} \cdot (273 + 20)}{760 \cdot (273 + t_{\text{г}})}, \quad (152)$$

где  $P_{\text{а}}$  — барометрическое давление, мм рт. ст.;  $t_{\text{г}}$  — температура газа в момент окончания наполнения бомбы по термометру в термостате, °С.

$$q_{\text{исп.1}} = 2,44 \cdot 10^3 \cdot V_6 \cdot \left( 289 \cdot \frac{P_{\text{тк}}}{273 + t_{\text{к}}} \right), \quad (153)$$

где  $P_{\text{тк}}$  — давление насыщенных паров воды при конечной температуре опыта  $t_{\text{к}}$ , мм рт. ст., находят по таблице 25.

$$Q_{\text{н}} = q_{\text{н}} \cdot m_{\text{н}}, \quad (154)$$

где  $q_{\text{н}}$  — удельная энергия сгорания хлопчатобумажной нити, кДж/кг (принимается равной 16 240 кДж/кг);  $m_{\text{н}}$  — масса сгоревшей хлопчатобумажной нити, кг.

Для всех типов калориметров за энергетический эквивалент калориметра принимают среднеарифметическое значение результатов шести определений энергетического эквивалента в одной и той же бомбе (количество определений может быть изменено в зависимости от задания).

При определении теплоты сгорания твердых и жидких топлив берут навеску около 1 г и взвешивают с погрешностью не более



$\pm 0,1$  мг. При испытаниях твердых топлив для предохранения дна тигля от разъедания шлаком и повышения полноты сгорания навески используют слой прокаленного волокнистого асбеста или диск из беззольного кварцевого волокна. Возможно использование жидких вспомогательных веществ, однако во всех случаях необходимо внести поправки при расчетах.

Таблица 25

**Давление насыщенных паров воды при температуре опыта**

Давление насыщенных паров воды, мм рт. ст.	Конечная температура опыта, $t_k$ , °C										
	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
$P_{тк}$	17,54	18,66	19,84	21,08	22,39	23,77	25,22	26,75	28,37	30,06	31,84

При определении теплоты сгорания жидких топлив с температурой вспышки в закрытом тигле выше  $38^{\circ}\text{C}$  (керосины, дизельные и печные топлива, мазуты) допускается использовать тигель без герметизации пленкой, при испытаниях топлив с температурой вспышки в закрытом тигле  $38^{\circ}\text{C}$  и ниже использование полимерных ампул обязательно. В любом случае следует использовать навески жидких топлив массой 0,6–0,8 г.

В случае использования для герметизации пробы полимерных ампул ампула наполняется предварительно охлажденным до  $4^{\circ}\text{C}$  продуктом с помощью медицинского шприца и иглы. Заполняют ампулу осторожно, не допуская перелива жидкости через горлышко. После заполнения горлышко ампулы на расстоянии примерно 4–5 мм от края для предотвращения вытекания нефтепродукта перехватывают тонким зажимом с губками из вакуумной резины и заваривают верх ампулы, не допуская обугливания.

Если на поверхности заполненной ампулы имеются подтеки жидкого образца, ее опускают пинцетом в спирт, смывают остатки жидкости, обдувают сухим воздухом и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. Определяют массу испытуемого образца по разности результатов. В течение 5 мин наблюдают за массой ампулы. Если масса не изменяется, то ампула герметична и допускается к дальнейшему испытанию. В случае негерметичности ампулы повторяют процедуру с другой ампулой. Ампула взвешивается до заполнения и после с погрешностью не более 0,0002 г.

При анализе газообразных топлив бомба заполняется испытуемым газом два раза аналогично процедуре определения энергетического эквивалента.

Твердая и жидкая пробы сжигаются в калориметре аналогично бензойной кислоте, газообразная — аналогично поверочной газовой смеси.

В смыве бомбы проводится титриметрическое определение азотной и серной кислот.

Для этого смыв из бомбы кипятят для удаления диоксида углерода, одновременно упаривая до объема приблизительно 100 мл. В горячем состоянии раствор титруют водным 0,05 М раствором гидроксида бария в присутствии индикатора фенолфталеина. Затем к оттитрованному раствору приливают 20 мл водного 0,05 М раствора карбоната натрия. Еще теплую смесь фильтруют через плотный фильтр. Осадок солей бария на фильтре промывают дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к фильтрату. В охлажденном фильтрате титруют оставшийся карбонат натрия водным 0,1 М раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого в качестве индикатора.

Поправки на теплоту образования и растворения азотной ( $Q_N$ ) и серной ( $Q_S$ ) кислот, выраженные в Дж, рассчитывают по формулам (155), (156):

$$Q_N = 5,8 \cdot (20 - V_{\text{HCl}}), \quad (155)$$

$$Q_S = 15,1 \cdot (V_{\text{Ba(OH)}_2} + V_{\text{HCl}} - 20), \quad (156)$$

где  $V_{\text{Ba(OH)}_2}$  — объем раствора гидроксида бария, израсходованный на титрование смеси кислот, мл;  $V_{\text{HCl}}$  — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование избытка карбоната натрия, мл; 5,8 — теплота образования и растворения 1 мл раствора азотной кислоты концентрацией 0,1 моль/л, Дж/мл; 15,1 — теплота образования и растворения 1 мл раствора серной кислоты концентрацией 0,1 моль/л, Дж/мл.

Для вычисления высшей теплоты сгорания при постоянном объеме теплоту сгорания аналитической пробы жидкого или твердого топлива, определенную в калориметрической бомбе, выраженную в кДж/кг, рассчитывают по формуле (157):

$$Q = \frac{C \cdot \Delta t - Q_{\text{пров}} - Q_n - Q_{\text{вспом}}}{m}, \quad (157)$$

где  $C$  — энергетический эквивалент калориметра, кДж/К (см. формулу (148));  $\Delta t$  — исправленный подъем температуры в калориметриче-

ском сосуде,  $K$  или условная единица (для адиабатических систем ввиду незначительности теплообмена исправленный подъем температуры равен наблюдаемому подъему температуры);  $Q_{\text{пров}}$  — количество теплоты, выделившейся при сгорании запальной проволоки, кДж;  $Q_{\text{н}}$  — количество теплоты, выделившейся при сгорании хлопчатобумажной нити, кДж;  $Q_{\text{вспом}}$  — количество теплоты, выделившейся при сгорании вспомогательного вещества (при использовании), кДж;  $m$  — масса навески топлива, кг.

Объемную теплоту сгорания сухого природного или попутного газа в бомбе  $H$ , кДж/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (158):

$$H = \frac{C \cdot \Delta t + q_{\text{исп.2}} - Q_{\text{пров}} - Q_{\text{н}}}{V_6 \cdot F_2}, \quad (158)$$

где  $C$  — энергетический эквивалент калориметра, кДж/К (см. формулу (151));  $\Delta t$  — исправленный подъем температуры в калориметрическом сосуде,  $K$  или условная единица (для адиабатических систем ввиду незначительности теплообмена исправленный подъем температуры равен наблюдаемому подъему температуры);  $Q_{\text{пров}}$  — количество теплоты, выделившейся при сгорании запальной проволоки, кДж;  $Q_{\text{н}}$  — количество теплоты, выделившейся при сгорании хлопчатобумажной нити, кДж;  $V_6$  — объем газа в бомбе при температуре  $t_r$  и барометрическом давлении  $P_a$ , м<sup>3</sup>;  $F_2$  — коэффициент для приведения объема газа в условиях опыта ( $P_a$ ,  $t_r$ ) к сухому состоянию и условиям 20°C (293,15 К), 760 мм рт. ст. (101,325 кПа), который вычисляют по формуле (159);  $q_{\text{исп.2}}$  — поправка на испарение реакционной воды в объем бомбы при сжигании природного или попутного газа, кДж, рассчитываемая по формуле (162).

$$F_2 = \frac{(P_a - P_{n,t_r}) \cdot (273 + 20)}{760 \cdot (273 + t_r)}, \quad (159)$$

где  $P_{n,t_r}$  — влажность газа, представленная парциальным давлением водяных паров (см. формулу (160)).

$$P_{n,t_r} = P_n \cdot \left( \frac{760}{P_a} \cdot \frac{273 + t_r}{273 + 20} \right), \quad (160)$$

где  $P_n$  — парциальное давление водяных паров в газе при 20°C и давлении 760 мм рт. ст. (101,325 кПа), мм рт. ст., вычисляемое по формуле (161):

$$P_n = 1,01 \cdot W_m \cdot 10^{-3}, \quad (161)$$

где  $W_m$  — абсолютная влажность газа при 20°C и 760 мм рт. ст., кг/м<sup>3</sup>.

Поправка на испарение реакционной воды в объем бомбы при сжигании природного или попутного газа, кДж, рассчитываемая по формуле (162):

$$q_{\text{исп.2}} = 2,44 \cdot 10^3 \cdot V_6 \cdot \left( 289 \cdot \frac{P_{\text{тк}} - P_{\text{п,тк}}}{273 + t_{\text{к}}} \right). \quad (162)$$

Высшую теплоту сгорания аналитической пробы жидкого или твердого топлива при постоянном объеме, выраженную в кДж/кг, рассчитывают по формуле (163):

$$Q_{S,V} = Q - \frac{Q_S + Q_N}{m}, \quad (163)$$

где  $Q_S$  — количество теплоты, выделившейся при образовании и растворении в воде серной кислоты (поправка на серу), кДж;  $Q_N$  — количество теплоты, выделившейся при образовании и растворении в воде азотной кислоты (поправка на азот), кДж;  $m$  — масса навески топлива, кг.

Высшую объемную теплоту сгорания сухого природного или попутного газа при постоянном объеме, кДж/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (164):

$$H_{S,V} = H - \frac{Q_S + Q_N}{V_6 \cdot F_2}. \quad (164)$$

Высшую объемную теплоту сгорания природного или попутного газа в рабочем состоянии при постоянном объеме, кДж/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (165):

$$H_{S,V}^P = H_{S,V} \cdot \frac{760 - P_{\text{п}}}{760}. \quad (165)$$

Высшую объемную теплоту сгорания сухого природного газа или попутного газа при постоянном давлении, кДж/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (166):

$$H_{S,P} = H_{S,V} \cdot (1 + k), \quad (166)$$

где  $k$  — эмпирический коэффициент для вычисления поправки на разность энергии сгорания газа при постоянном давлении и постоянном объеме, равный:

- $k = 0,005$  — для природного газа;
- $k = 0,004$  — для попутного газа.

Низшую объемную теплоту сгорания сухого природного или попутного газа при постоянном давлении, кДж/м<sup>3</sup>, вычисляют по формуле (167):

$$H_{i,P} = H_{S,P} \cdot z, \quad (167)$$

где  $z$  — эмпирический коэффициент, который может быть рассчитан для природного газа по формуле (168), для попутного газа — по формуле (169):

$$z = 0,89377 + 0,01126 \cdot \rho, \quad (168)$$

$$z = 0,8795 + 0,0415 \cdot \rho - 0,0106 \cdot \rho^2, \quad (169)$$

где  $\rho$  — плотность сжигаемого природного газа,  $\text{кг/м}^3$  (см. лабораторную работу № 2).

Низшую объемную теплоту сгорания природного и попутного газа в рабочем состоянии при постоянном давлении вычисляют по формуле (170):

$$H_{i,P}^p = H_{i,P} \cdot \frac{760 - P_n}{760}. \quad (170)$$

На основании определенных и рассчитанных значений теплот сгорания устанавливается соответствие углеводородных топлив тем или иным требованиям нормативной документации, при необходимости проводится сопоставление с результатами, полученными в лабораторной работе № 4, делаются выводы.

#### ***Рекомендуемая литература***

1. *Гаджиев, С. Н.* Бомбовая калориметрия. Для научных сотрудников, инженеров, аспирантов и студентов химических специальностей. — М. : Химия. — 1988. — 192 с.

2. ГОСТ 147-2013 (ISO 1928-2009) «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания».

3. ГОСТ 21261-91 «Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания».

4. ГОСТ Р 8.816-2013 «Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Газ природный. Объемная теплота сгорания. Методика измерений с применением калориметра сжигания с бомбой».

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	3
<i>Лабораторная работа № 1. Сравнение методов определения плотности нефтепродуктов . . . . .</i>	4
<i>Лабораторная работа № 2. Определение плотности природного газа. . . . .</i>	14
<i>Лабораторная работа № 3. Определение вязкости газов . . . . .</i>	19
<i>Лабораторная работа № 4. Определение состава природного и попутного газа, ГМТ на основе метана методом газовой хроматографии . . . . .</i>	24
<i>Лабораторная работа № 5. Расчет физических свойств природного газа, его компонентов и продуктов переработки . . . . .</i>	37
<i>Лабораторная работа № 6. Расчет термодинамических свойств сжиженного природного газа . . . . .</i>	46
<i>Лабораторная работа № 7. Хроматографическое определение состава сжиженных углеводородных газов . . . . .</i>	52
<i>Лабораторная работа № 8. Хроматографическое определение серосодержащих соединений в газовом конденсате, природных и сжиженных газах . . . . .</i>	59
<i>Лабораторная работа № 9. Определение интенсивности запаха природного и сжиженных газов . . . . .</i>	68
<i>Лабораторная работа № 10. Определение группового состава газового конденсата . . . . .</i>	75
<i>Лабораторная работа № 11. Определение содержания ртути в природном газе. . . . .</i>	79
<i>Лабораторная работа № 12. Определение содержания металлов в жидких нефтепродуктах . . . . .</i>	87
<i>Лабораторная работа № 13. Определение сероводорода и меркаптановой серы потенциометрическим титрованием в природном газе и жидких углеводородах . . . . .</i>	91
<i>Лабораторная работа № 14. Определение метанола в КГС, ШФЛУ, СУГ . . . . .</i>	97
<i>Лабораторная работа № 15. Определение высшей теплоты сгорания углеводородных топлив . . . . .</i>	103

*Алексей Борисович КАРПОВ,  
Андрей Дмитриевич КОНДРАТЕНКО,  
Андрей Михайлович КОЗЛОВ*

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ  
АНАЛИЗА ГАЗОВ И ГАЗОКОНДЕНСАТОВ.  
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

*Учебное пособие*

Зав. редакцией  
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*  
Ответственный редактор *С. В. Макаров*  
Подготовка макета *С. И. Трусова*  
Корректор *С. В. Николаева*  
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97  
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028  
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

**Издательство «ЛАНЬ»**  
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com;  
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.  
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.  
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 22.05.18.  
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108<sup>1/32</sup>.  
Печать офсетная. Усл. п. л. 6,30. Тираж 100 экз.

Заказ № 363-18.

Отпечатано в полном соответствии  
с качеством предоставленного оригинал-макета  
в АО «Т8 Издательские технологии».  
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.