

ИНСТРУКЦИЯ ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

1. Во время проведения лабораторных работ на рабочем месте необходимо соблюдать чистоту и порядок. Беспорядок и небрежность часто портят результат работы и могут привести к несчастным случаям.
2. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя, а так же производить в лаборатории работы, не связанные с выполнением задания.
3. Каждый опыт нужно проводить не торопясь, внимательно прочитав содержание методики и обратив особое внимание на последовательность прибавления реактивов. Если есть неясность в проведении опыта, обязательно перед началом работы выяснить все вопросы с лаборантом или преподавателем.
4. При проведении опытов с легковоспламеняющимися жидкостями (этиловым спиртом, ацетоном, бензолом и др. соединениями) необходимо использовать небольшие количества веществ, а нагрев проводить на небольшом пламени горелки!
5. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус; ни в коем случае нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.
6. Категорически запрещается выносить из лаборатории какие-либо реактивы.
7. Будьте внимательны при проведении опытов, сопровождаемых нагреванием исходных реагентов на пламени газовой горелки:
 - пользуйтесь держателями для пробирок во избежание ожогов рук;
 - отверстие нагреваемой пробирки должно быть направлено в сторону, противоположную от работающего, во избежание попадания горячей реакционной массы на одежду и открытые части тела в случае непредвиденного выброса содержимого пробирки;
 - в случае резкого вскипания реакционной массы необходимо убрать пробирку с содержимым из зоны нагрева.
8. Особенно внимательно следует работать с легко воспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ). Они легко воспламеняются, быстро горят, выделяя тепло в 10 раз интенсивнее, чем древесина. В зависимости от температуры вспышки ЛВЖ можно условно разделить на три группы:
 - а) особо опасные: бензин, гексан, ацетон, эфир и др.;
 - б) постоянно опасные: бензол, диоксан, гептан, лигроин, толуол, этанол и др.;
 - в) опасные при повышенной температуре: бромбензол, бутанол, керосин, пропанол, стирол, уксусная кислота, хлорбензол и др.Поэтому при работе с ЛВЖ следует:
 - не допускать попадания горючих паров в атмосферу (предотвращать образование пожароопасных смесей);

- исключить возможность воспламенения (не нагревать ЛВЖ на открытом огне);
 - не выливать отходы ЛВЖ в канализацию.
9. В опытах, где используется металлический натрий, необходимо соблюдать особую осторожность:
 - хранить металлический натрий под слоем керосина;
 - не допускать соприкосновения натрия с водой;
 - не брать натрий руками, а доставать его пинцетом или щипцами;
 - нарезать металлический натрий нужно на сухой фильтровальной бумаге, предварительно очистив его от окисной пленки;
 - неиспользованные кусочки натрия и отходы ни в коем случае не бросать в раковину или мусорный ящик, а отдать лаборанту;
 10. При работе с едкими щелочами и концентрированными кислотами не допускать попадания их на кожу, особенно беречь глаза.
 11. При возникновении пожара необходимо:
 - немедленно выключить газ по всей лаборатории и все обогревающие приборы;
 - убирать все горючие вещества подальше от огня;
 - засыпать леском или накрыть одеялом очаг пожара;
 - большое пламя тушить огнетушителем;
 - загоревшуюся одежду накрыть войлочным одеялом и не снимать, пока не погаснет пламя;
 - о пожаре сообщить дежурному пожарной охраны или по 01.
 12. Первая помощь при ожогах и отравлениях:
 - при термических ожогах немедленно сделайте примочку раствором перманганата калия или этиловым спиртом, а затем смажьте обожженное место мазью от ожогов;
 - при ожогах кислотами промойте хорошо обожженное место сильной струей воды, а затем слабым раствором соды и снова водой;
 - при ожогах едкими щелочами хорошо промойте ожог проточной водой, а затем разбавленной уксусной кислотой и снова водой;
 - при всех случаях ранений, ожогов и отравлений после оказания первой помощи пострадавшему, его направляют в здравпункт или поликлинику.

Лабораторная работа № 1

ПЕРВИЧНАЯ ПЕРЕГОНКА НЕФТИ

Введение

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

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

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

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

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

Нефть представляет собой сложную смесь органических веществ, главным образом, углеводородов. Все нефти содержат метановые, нафтеновые и ароматические углеводороды, однако количественное содержание углеводородов этих рядов в различных нефтях неодинаково. Кроме того, в нефтях имеются в небольшом количестве органические соединения, содержащие серу, азот, кислород.

Перегонка нефти - процесс разделения ее на фракции по температурам кипения - лежит в основе переработки нефти в моторное топливо, смазочные масла и другие ценные химические продукты. С перегонки нефти начинают также изучение ее химического состава.

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

1. **Бензиновая фракция (от начала кипения до 150-205 °С** (в зависимости от технологической цели получения авто-, авиа-, или другого специального бензина)) – смесь алканов, нафтенов и ароматических углеводородов. Во всех этих углеводородах содержится от 5 до 10 атомов углерода.
2. **Керосиновая фракция (180-270°С)** - содержит углеводороды $C_{10}-C_{15}$, используется в качестве компонента моторного топлива для реактивных и дизельных двигателей, для бытовых нужд (осветительный керосин).

3. **Газойлевая фракция (270-350°С)** содержит углеводороды $C_{16}-C_{20}$, может быть использована в качестве компонента дизельного топлива, а также как сырье для крекинга.
4. **Мазут** - нефтяной остаток, кипящий выше **320-350°С**. Мазут может использоваться как котельное топливо, или подвергаться дальнейшей переработке либо крекингу, либо перегонке при пониженном давлении (в вакууме) для предотвращения его термического разложения. При этом отбирают масляные фракции (для получения солярового, трансформаторного, веретенного, машинного и др. масел) или широкую фракцию вакуумного газойля (в свою очередь, служащего сырьем для каталитического крекинга с целью получения высокооктанового компонента бензина).
5. **Гудрон** - почти твердый остаток после отгона от мазута масляных фракций. Из него получают так называемые остаточные масла и битум, из которого путем окисления получают асфальт, используемый при строительстве дорог и т.п. Из гудрона и других остатков вторичного происхождения может быть получен путем коксования кокс, применяемый в металлургической промышленности.

Методика проведения работы

В колбу Вюрца (объемом 100 мл) наливают 50 мл сырой нефти. Колбу закрывают пробкой с термометром и соединяют с холодильником, к которому присоединяют аллонж и приемники (рис. 1). Массу взятой нефти вычисляют по формуле

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

где V - объем, а ρ - плотность нефти. В качестве приемников используют три небольшие конические колбочки, которые предварительно взвешивают. Результаты взвешивания вносят в таблицу №1. Колбу Вюрца осторожно нагревают на песчаной бане или на асбестовой сетке. Отмечают начало кипения (н.к.) первой фракции и отбирают продукт до 180°С (при достижении температуры отгоняющихся паров 135°С прекращают подачу воды в холодильник). Затем колбу-приемник меняют и отбирают керосиновую (180-270°С) и газойлевую (270-350°С) фракции.

Приемники с отобранными дистиллятами взвешивают и по разности определяют массу каждой фракции, заполняя таким образом таблицу №1. Затем при помощи мензурок определяют объем каждой фракции и вычисляют плотность ($\rho_{расч}$) для каждой фракции, используя формулу (1). Результаты заносят в таблицу №2. Убеждаются, что плотность фракций растет с увеличением температуры их кипения.

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

Результаты перегонки заносят в таблицу №2.

Таблица №1

№	m(пустого приемника)	m(приемника с фракцией)	m(фракции)
1			
2			
3			

Таблица №2

Материальный баланс фракционной перегонки нефти

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

Вопросы для самоконтроля:

1. Что представляет собой нефть? Газ? Газоконденсат?
2. Приведите примеры углеводородов, содержащихся в нефти.
3. Что такое первичная перегонка нефти?
4. В чем заключается атмосферная перегонка нефти? На какие фракции разделяют нефть при перегонке?
5. В чем заключается вакуумная перегонка? Когда она применяется? На какие фракции разделяют мазут при вакуумной перегонке?
6. Что определяет температуру кипения фракции?
7. От чего зависит фракционный состав нефти?
8. Что такое плотность нефти и плотность нефтепродуктов? В каких пределах изменяется плотность нефти? Как изменяется плотность фракции в зависимости от температуры? Какими двумя методами можно определить плотность нефтепродукта?

9. Углеводороды каких классов содержатся в нефти?
10. Углеводороды с каким числом углеродных атомов содержатся в бензиновой фракции? Какие углеводороды входят в состав газойлевой фракции? Керосиновой фракции? Мазута?
11. В какой фракции содержатся углеводороды: C₆H₆, C₆H₁₂, C₆H₅-CH₃? Углеводороды C₆H₅-C₂H₅, C₇H₁₆, C₈H₁₈? Углеводороды C₈H₁₈, C₆H₆? Назовите их.
12. Охарактеризуйте фракционный состав нефти и поясните использование в нефтепереработке следующих нефтяных фракций: а) бензиновой фракции; б) керосиновой фракции; в) дизельной фракции; г) мазута; д) вакуумного газойля; е) масляных фракций; ж) гудрона.
13. Почему мазут перегоняют при пониженном давлении?
14. Как вы представляете себе работу ректификационной колонны?
15. Что такое крекинг?
16. По каким основным параметрам качества оценивают товарную нефть?
17. Дайте определение понятию "глубина переработки нефти".
18. Охарактеризуйте основные направления переработки нефти (топливный, масляный и нефтехимический).

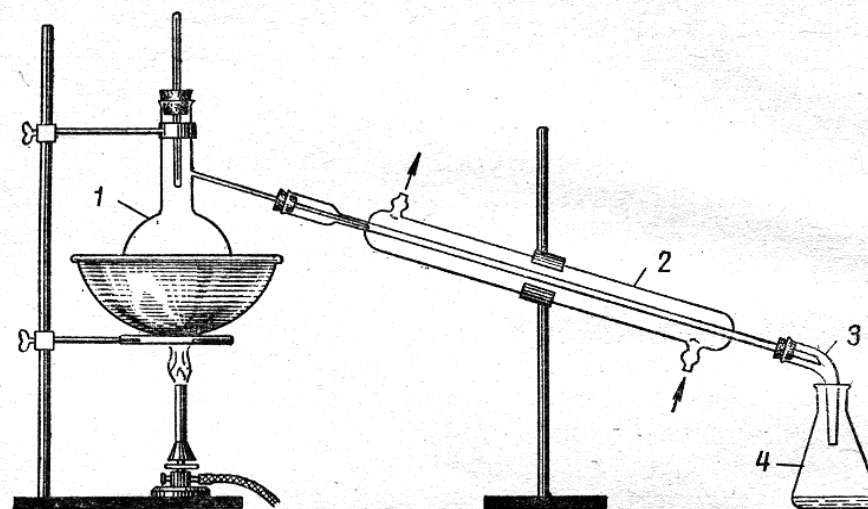


Рис. 1. Установка для перегонки нефти.

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

Лабораторная работа №2

УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Введение.

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

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

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

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

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

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


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

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

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

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

Арены (ароматические углеводороды) – углеводороды, в состав молекул которых входит особая группировка - бензольное кольцо

(). Атомы углерода в бензольном кольце находятся в состоянии гибридизации sp^2 . Общая формула простейших аренов C_nH_{2n-6} .

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

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

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

Порядок выполнения работы

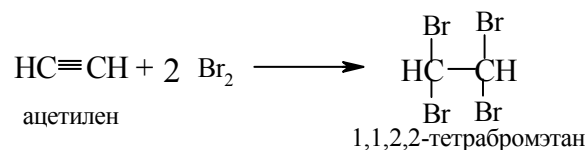
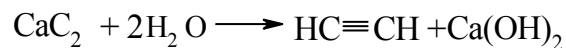
Алканы и циклоалканы

Опыт 1. Химические свойства гексана и циклогексана.

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

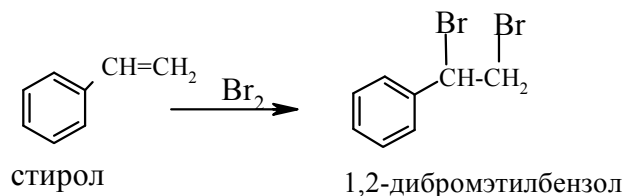
а) отношение к кислотам

пробирки с заранее приготовленными растворами бромной воды и перманганата калия. Наблюдается обесцвечивание растворов:



Опыт 5. Бромирование стирола.

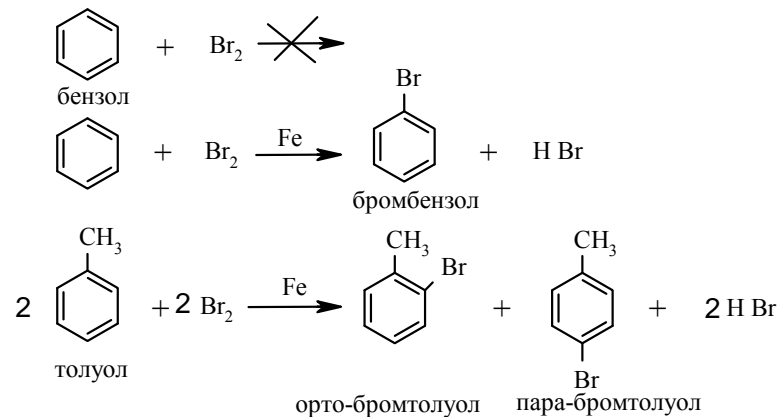
В пробирку помещают ~1 мл стирола и добавляют 1÷2 мл бромной воды. Пробирку встряхивают и наблюдают обесцвечивание бромной воды.



Арены

Опыт 6. Бромирование бензола и толуола

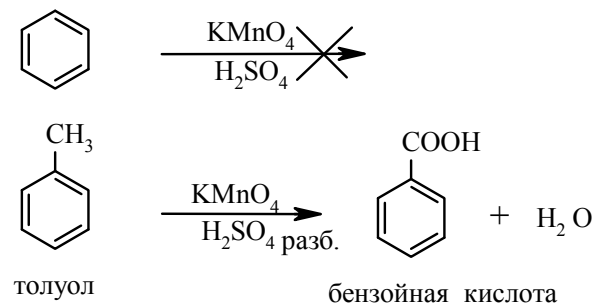
В две пробирки наливают по 1 мл бензола, в третью – 1 мл толуола. В одну из пробирок с бензолом и с толуолом добавляют ~0,5 г катализатора – железа. Приливают во все три пробирки ~ по 0,5 мл р-ра брома в тетрахлорметане (CCl₄). Нагревают пробирки при встряхивании на водяной бане. Наблюдают, что в пробирке с бензолом без катализатора изменений не происходит, реакция не идет. В остальных случаях происходит постепенное исчезновение окраски брома.



Опыт 7. Окисление толуола.

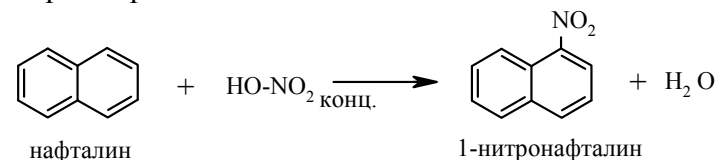
В две пробирки помещают по несколько капель (3-4 капли) раствора перманганата калия и разбавленной серной кислоты и затем добавляют в одну пробирку ~0,5 мл бензола, а в другую – такое же количество толуола. Сильно встряхивают обе пробирки. Наблюдают, что смесь, содержащая бензол, не изменяет окраски,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

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



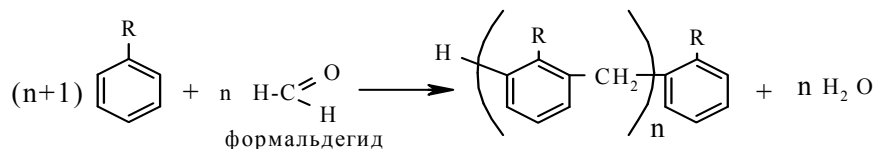
Опыт 8. Нитрование нафталина.

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



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

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



Задания к лабораторной работе:

1. Напишите реакции хлорирования для 2,4,4-триметилгексана, этилизопропилацетилена, симм-метилизобутилэтилена, метилдиэтилвтор-бутилметана. Укажите условия и назовите продукты.
2. Напишите реакции гидробромирования для несимм-этилизопропилэтилена, дипропилацетилена, 2,4-диметилпентена-2, 2,3-диметилгексана.
3. Напишите реакция взаимодействия разбавленного раствора перманганата калия с пентаном, 3-этилгексен-2, α,α -диметил- β -изобутилэтилена, диметилацетилена.

Вопросы для самоконтроля:

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

а) бензола; б) толуола; в) фенола.

Назовите образующиеся соединения.

11. Напишите схемы реакций нитрования:

а) бензола; б) толуола; в) нафталина.

Назовите образующиеся соединения.

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

Лабораторная работа № 3

АНАЛИЗ ГРУППОВОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Нефть представляет собой смесь большого числа органических соединений. Исследование химического состава нефти – сложная аналитическая задача. Сравнительно простым составом характеризуются лишь самые легкие бензиновые фракции нефтей, выкипающие в пределах от начала кипения до 180-200 °С. В их состав входят углеводороды и гетероатомные соединения, содержащие от 5 до 10 атомов углерода в молекуле.

Бензиновые фракции, выделенные из нефтей прямой перегонкой, в зависимости от состава исходной нефти могут содержать в различных соотношениях арены, алканы, циклоалканы, а также некоторые гетероатомные соединения.

В состав бензиновых фракций, выделенных из продуктов термokatалитической переработки нефтяного сырья, кроме перечисленных групп соединений входят еще алкены, а иногда в незначительных количествах алкины и алкадиены.

При изучении химического состава бензиновых фракций ставятся две основные задачи:

- 1) определение группового состава, когда находят содержание по отдельности различных групп углеводородов: алканов, циклоалканов, аренов и алкенов (если последние содержатся в исследуемом образце);
- 2) определение индивидуального компонентного состава, когда в исследуемой фракции идентифицируют все составляющие ее компоненты.

В лабораторных условиях используют метод анилиновых точек для определения группового углеводородного состава. Метод анилиновых точек, основан на неодинаковой растворимости углеводородов различных классов в анилине. При смешении нефтяной фракции с анилином при комнатной температуре обычно образуются два слоя, т.е. не происходит полного растворения нефтепродукта в анилине. Если эту смесь нагреть, постоянно перемешивая, то при достижении определенной температуры произойдет полное взаимное растворение анилина и нефтепродукта, слои исчезнут и жидкость станет однородной. Температуру, соответствующую полному взаимному растворению анилина и

нефтепродукта, называют **анилиновой точкой** или критической температурой растворения данного нефтепродукта в анилине. Наиболее низкими анилиновыми точками среди углеводородов характеризуются арены, наиболее высокими – алканы; циклоалканы занимают промежуточное положение. В пределах одного гомологического ряда анилиновые точки, как правило, возрастают с увеличением молекулярной массы и температуры кипения углеводорода.

Существует два метода определения анилиновых точек: метод равных объемов и метод максимальных анилиновых точек. Мы будем пользоваться методом равных объемов, при котором берут равные объемы исследуемой фракции и анилина и определяют температуру их полного смешения.

При анализе группового химического состава прямогонного бензина его сначала разгоняют на узкие стандартные фракции, пределы выкипания которых соответствуют пределам выкипания аренов в смеси с другими углеводородами:

- 1) н.к. – 60 °С – не содержащая аренов;
- 2) 60 – 95 °С – бензольная;
- 3) 95 – 122 °С – толуольная;
- 4) 122 – 150 °С – ксилольная и этилбензольная
- 5) 150 – 200 °С – содержащая арены C₉-C₁₀.

Каждую фракцию анализируют по отдельности. Сначала определяют анилиновую точку исходной фракции (Т), затем удаляют арены и для деароматизированной фракции вновь определяют анилиновую точку (Т₁). Массовую долю аренов А, % рассчитывают по формуле:

$$A = K(T_1 - T),$$

где (Т₁-Т) – депрессия анилиновой точки, зависящая от содержания аренов;

К – коэффициент, соответствующий процентному содержанию аренов, вызывающему понижению анилиновой точки в деароматизированной фракции на 1 °С.

Таблица №3

Зависимость содержания аренов от температуры кипения фракции, выраженная коэффициентом К

Фракция, °С	Массовая доля аренов, %	
	< 20	20-40
60 - 95	1,15	1,14
95 - 122	1,20	1,18
122 - 150	1,26	1,22

Массовая доля циклоалканов Н (%), рассчитывается по формуле

$$H = (100 - A)N_1 / 100,$$

где Н₁- содержание циклоалканов в деароматизированной фракции%.

Значение Н₁ находится по таблице 4 по найденному значению исходной анилиновой точки Т₁.

Массовую долю алканов (парафинов) П(%), рассчитывается по формуле:

$$P = 100 - (A + H),$$

где А- массовая доля аренов, %;

Н – массовая доля циклоалканов, %.

Методика определения анилиновой точки методом равных объемов.

В чистую сухую пробирку 1 (рис. 2) помещают по 2 мл анилина и анализируемой бензиновой фракции, плотно закрывают пробкой с термометром 3 и мешалкой 4, укрепляют в муфте и погружают в стакан, служащий водяной баней 2. Термометр помещают в пробирку так, чтобы середина ртутного шарика находилась на уровне линии раздела слоев анилина и анализируемой фракции. Температуру водяной бани медленно повышают, при этом необходимо постоянно перемешивать мешалкой раствор. Отмечают температуру полного смешения жидкостей (момент когда раствор становится прозрачным), прекращают нагревание и дают воде медленно остыть.

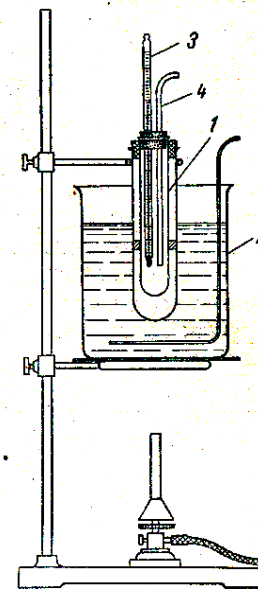


Рис.2. Схема прибора для определения анилиновых точек.

1-пробирка в муфте (или пробирка с двойными стенками); 2-стакан;

3-термометр; 4-проволочная мешалка

Когда в пробирке 1 появляется муть, что свидетельствует о начале раздела фаз, снова начинают перемешивать раствор мешалкой и отмечают наивысшую температуру, при которой мытный раствор не исчезает.

Температуры полного смешения и помутнения не должны расходиться более чем на 0,1 °С.

Определение анилиновой точки проводят второй раз для смеси анилина и деароматизированной выбранной фракции.

Методика удаления аренов адсорбцией на силикагеле.

Аппаратура, реактивы, материалы

Стеклоанальная колонка высотой 650 мм, диаметром 8-10 мм, с расширением в верхней части;

Этиловый спирт-ректификат;

Силикагель;

Формалин;

Серная кислота 98%;

Мерные цилиндры (градуированные пробирки) с ценой деления 0,1 мл.

Проведение анализа

Стеклоанальную колонку заполняют силикагелем (15 г) и закрепляют вертикально в штативе. К нижней части колонки ставят мерный цилиндр. Исследуемую фракцию в количестве 15 мл заливают в колонку и после того, как она полностью впитается в силикагель, добавляют в качестве десорбирующей жидкости 15 мл этилового спирта. Сначала с низа колонки будет выходить насыщенная (алкано-циклоалкановая) часть исследуемой фракции, которая адсорбируется силикагелем менее прочно. Отбирают первую порцию 1 мл фракции и сразу проверяют ее на отсутствие ароматики с помощью формолитовой реакции. Если не происходит окрашивания формалина, значит ароматика отсутствует. Отбирают вторую порцию – 1 мл и снова проводят формолитовую реакцию.

Методика определения аренов формолитовой реакцией

В маленькую фарфоровую чашечку помещают 1 мл 98%-ной бесцветной серной кислоты, добавляют 2-3 капли 10%-ного раствора формалина и столько же продукта. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтеет. Ярко-красное окрашивание смеси указывает на появление в отобранной фракции аренов.

**Массовая доля циклоалканов, % в деароматизированной бензиновой фракции в зависимости от анилиновой точки.
Соотношение анилина и фракции 1:1**

Анилиновая точка, °С	Фракция, °С			
	60-95	95-122	122-150	150-200
1	2	3	4	5
78	-	-	-	0
77	-	-	-	5
76	-	-	-	10
75	-	-	-	15
74	-	-	-	20
73	-	-	0	25
72	-	-	4	30
71	0	0	9	35
70	3	4	13	40
69	6	8	18	45
68	9	12	22	50
67	12	16	26	55
66	15	19	31	60
65	18	23	35	65
64	21	27	40	70
63	24	31	44	75
62	27	34	48	80
61	30	38	52	85
60	33	42	56	90
59	36	45	60	95
58	39	49	65	100
57	42	53	69	-
56	45	56	73	-
55	47	60	77	-
54	50	63	81	-
53	52	67	85	-
52	55	70	88	-
51	58	74	92	-
50	61	77	96	-
49	64	81	100	-
48	67	84	-	-

1	2	3	4	5
47	70	87	-	-
46	73	90	-	-
45	75	93	-	-
44	77	97	-	-
43	80	100	-	-
42	82	-	-	-
41	85	-	-	-
40	87	-	-	-
39	90	-	-	-
38	92	-	-	-
37	95	-	-	-

Вопросы для самоконтроля:

1. Какие две основные задачи ставятся при изучении химического состава бензиновых фракций?
2. Для каких нефтепродуктов используют методику определения группового состава методом анилиновых точек и на чем она основывается?
3. С какой целью и на какие узкие фракции проводят разделение бензина при определении группового состава?
4. Как изменяется значение анилиновой точки в зависимости от класса углеводородов?
5. Какие существуют методы определения анилиновых точек?
6. Объясните суть метода позволяющего провести деароматизацию бензиновой фракции.
7. Какая качественная реакция используется для обнаружения аренов в бензиновой фракции? Напишите ее для бензола, этилбензола, толуола.

Лабораторная работа № 4

АНАЛИЗ СМЕСИ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДАМИ ГЖХ И РЕФРАКТОМЕТРИИ

Введение

Сочетание рефрактометрических измерений с другими физико-химическими методами анализа вещества (ГЖХ, ИКС, УФ и др.) позволяет определить состав многих сложных смесей органических соединений и природных продуктов.

Задачей данной работы является определение процентного содержания ароматического углеводорода в смеси гептан:толуол с использованием метода газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и

рефрактометрического метода.

Экспериментальная часть

1. Определение процентного содержания компонентов в смеси методом ГЖХ

Определение процентного содержания толуола в смеси проводится методом газовой хроматографии на хроматографе Кристалл 4000 с применением капиллярной колонки из нержавеющей стали длиной 50 м, диаметром 0,25 мм. Колонка заполнена неподвижной фазой - трикрезилфосфат. Применяют пламенно-ионизационный детектор. Анализ смеси проводится в изотермическом режиме при температуре хроматографической колонки, равной 110-140°C.

Хроматограмма состоит из двух четко разделенных пиков.

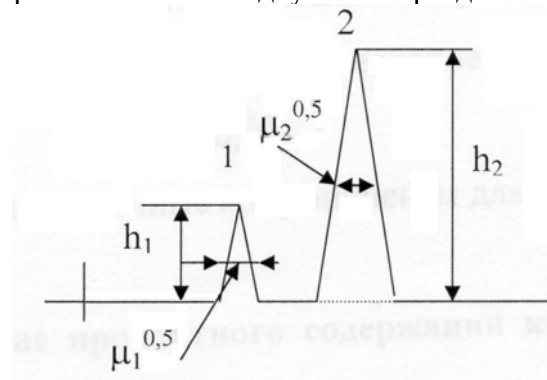


Рис.3. Вид хроматограммы

Расчет состава анализируемой смеси проводится методом внутренней нормализации по формулам:

$$P_1 = \frac{S_1' \cdot 100\%}{S_1' + S_2'}; \quad P_2 = \frac{S_2' \cdot 100\%}{S_1' + S_2'}$$

где: P_1 и P_2 – процентное содержание соответственно гептана и толуола;

S_1 и S_2 – соответствующие приведенные площади пиков. Приведенные площади пиков находят по формулам:

$$S_1' = S_1 \cdot K_T; \quad S_2' = S_2 \cdot K_T,$$

где S_1 и S_2 – площади пиков гептана и толуола, определяемые как произведение высоты пика h на ширину пика на середине высоты $\mu^{0,5}$:

$$S_1 = h_1 \cdot \mu_1^{0,5}; \quad S_2 = h_2 \cdot \mu_2^{0,5};$$

K_G и K_T – поправочные коэффициенты для гептана (1,1) и для толуола (1,0).

2. Определение процентного содержания компонентов в смеси методом рефрактометрии

Показатель преломления является характерной константой вещества. При переходе светового луча А (рис.4) из воздуха на поверхность какого-либо тела он частично отражается (луч Б), а частично проходит внутрь тела (луч В); при этом он изменяет свое направление, т.е. преломляется.

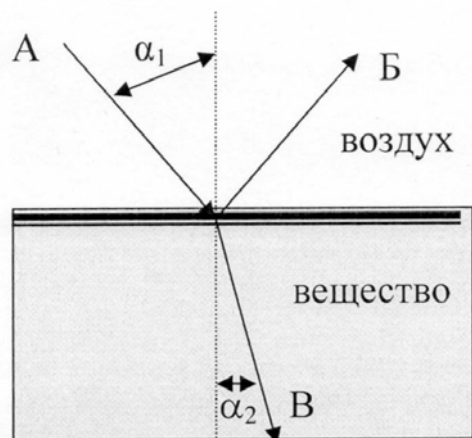


Рис.4. Схема преломления света на границе двух сред.

Отношение синуса угла падения к синусу угла преломления называется показателем преломления (n):

$$n = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$$

Показатель преломления зависит от длины волны падающего луча. Чаще всего определяют показатель преломления для желтой линии натрия (D). Кроме того он зависит от температуры. С повышением температуры показатель преломления понижается. Поэтому необходимо указывать температуру, при которой проводилось определение (n_D^t).

Стандартные определения проводят при температуре 20°C. Прибор, с помощью которого проводят определение показателя преломления – рефрактометр показан на рисунке 5.

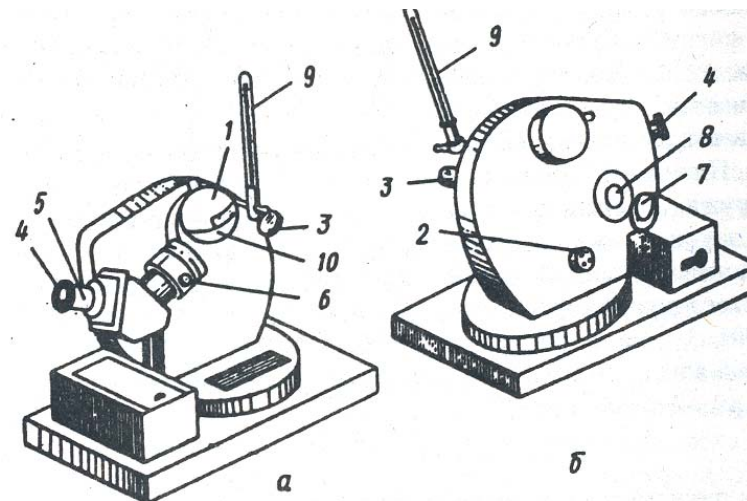


Рис. 5. Рефрактометр ИРФ-22: *а* - вид справа; *б* - вид слева; 1 - измерительная головка; 2 - маховик для изменения положения плоскостей призмы; 3 - осветительное зеркало; 4 - окуляр; 5 - зрительная труба; 6 -винт; 7 - зеркало для освещения шкалы; 8 - окошко; 9 - термометр; 10 - измерительная призма

Перед определением показателя преломления откидывают измерительную головку 1 рефрактометра и промывают ее поверхность и поверхность призмы 10 диэтиловым эфиром с помощью пипетки, затем протирают ватой или мягкой тканью. Затем на поверхность призмы 10 наносят две-три капли исследуемого нефтепродукта и накрывают измерительной головкой 1. Наблюдая в окуляр 4 трубы, с помощью специального винта 6 устанавливают четкую границу между темной и светлой половинами поля и совмещают эту границу с точкой пересечения линий на кресте. По шкале определяют показатель преломления с точностью до четвертого знака. После определения призму рефрактометра открывают и снова промывают эфиром.

Если при определении показателя преломления температура окружающей среды отличалась от 20°C, необходимо внести температурную поправку. Для большинства органических жидкостей при повышении температуры на 1°C показатель преломления в среднем понижается на величину $\alpha=0,00045$.

Пересчет показателя преломления при температуре t на показатель преломления при 20°C осуществляется по формуле:

$$n_D^{20} = n_D^t + \alpha(t-20),$$

где: t - температура, при которой проводилось определение;
 α - поправочный коэффициент

Для индивидуальных углеводородов различных гомологических рядов показатель преломления растет с увеличением числа атомов углерода и понижением температуры. Показатели преломления циклических углеводородов выше, чем алифатических. Наибольшими показателями преломления обладают ароматические углеводороды, наименьшим – алканы. Показатель преломления бинарной смеси является аддитивной величиной, поэтому процентное содержание одного из компонентов X (например, толуола) может быть рассчитано по формуле:

$$n_{D(\text{смеси})}^{20} \cdot 100 = n_{D(T)}^{20} \cdot X + n_{D(G)}^{20} \cdot (100 - X)$$

где $n_{D(G)}^{20}$ - показатель преломления гептана, равный 1,3878;

$n_{D(T)}^{20}$ - показатель преломления толуола, равный 1,4970.

Для расчета состава бинарной смеси необходимо получить не менее 3-х различных значений n_D^i .

На основании каждого значения n_D^{20} смеси рассчитывают процентное содержание н-гептана и толуола. **Цель работы** – сопоставить результаты определения состава бинарной смеси рефрактометрическим методом и методом газовой хроматографии и определить относительную ошибку измерения хроматографическим методом и среднеквадратичную ошибку определения рефрактометрическим методом.

Расчет среднеквадратичной ошибки производится по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(a_i - \bar{a})^2}{n - 1}}$$

где a_i – i-ый результат;

\bar{a} - среднее арифметическое значение; вычисляется по формуле:

$$\bar{a} = \frac{\sum a_i}{n}$$

n – число измерений.

Контрольные вопросы

1. На каком положении основано определение состава бинарной смеси рефрактометрическим методом?
2. Что такое показатель преломления?
3. Какой гомологический ряд углеводородов обладает наименьшим (наибольшим) показателем преломления?

4. Как зависит показатель преломления от температуры?
5. Какой вид хроматографии используется при анализе бинарной смеси?
6. Каковы основные блоки хроматографа и их назначение.
7. Каковы преимущества капиллярных колонок по сравнению с набивными?

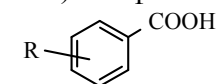
Лабораторная работа № 5

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

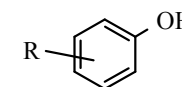
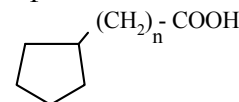
Введение.

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

Содержание кислорода в нефтях невелико (0,1-2 %). Нефтяные



кислоты (алифатические R-COOH, ароматические



нафтеновые) и фенолы

Значительное количество кислорода содержится в смолистых веществах (асфальтеновые кислоты). Кислород входит также в состав смолистых веществ, а именно асфальтогеновых кислот.

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

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

Порядок выполнения работы

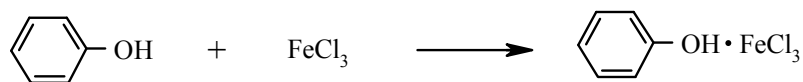
Опыт 1. Растворимость фенола в воде.

В пробирку помещают шпателем ~1г фенола и добавляют ~ 4-5 мл воды. Отмечают, что фенол плохо растворяется даже при встряхивании.

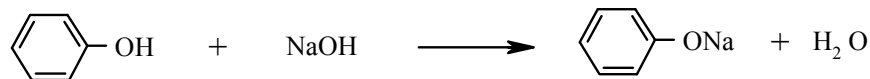
Разливают суспензию в три пробирки. Одну из пробирок нагревают и отмечают полное растворение фенола.

Опыт 2. Цветная реакция на фенол.

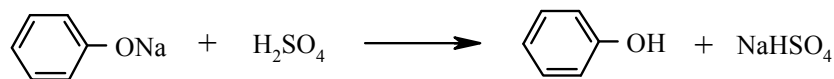
После остывания первой пробирки в нее добавляют 1 каплю раствора хлорного железа. Наблюдают появление фиолетового окрашивания, вызванного образованием комплексного соединения.

**Опыт 3.** Получение фенолята натрия.

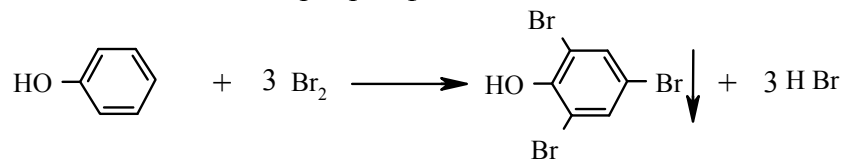
К суспензии фенола, содержащейся во второй пробирке, прибавляют раствор гидроксида натрия. Образуется прозрачный раствор вследствие получения водорастворимого фенолята натрия.



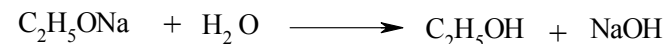
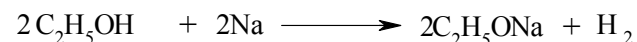
К полученному прозрачному раствору добавляют по каплям разбавленный раствор серной кислоты – появляется эмульсия из-за выделения исходного фенола.

**Опыт 4.** Получение трибромфенола.

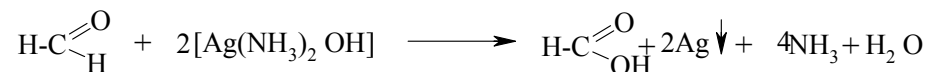
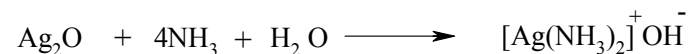
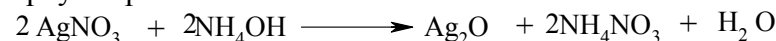
В третью пробирку с водной эмульсией фенола добавляют по каплям при постоянном перемешивании бромную воду. Образуется хлопьевидный осадок 2,4,6-трибромфенола.

**Опыт 5.** Образование и гидролиз алкоголятов.

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

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

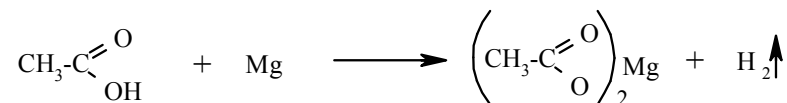
Предварительно готовят аммиачный раствор окиси серебра, добавляя к 4-5 мл раствора нитрата серебра разбавленный водный раствор аммиака до растворения осадка. К раствору формальдегида приливают 1 мл свежеприготовленного аммиачного раствора окиси серебра и добавляют 2-3 капли разбавленного раствора щелочи. Пробирку встряхивают и ставят в штатив.

**Опыт 7.** Растворимость в воде различных кислот.

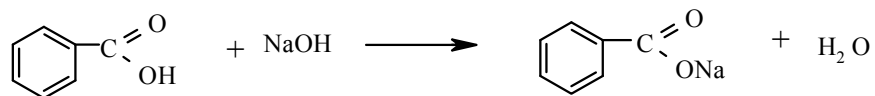
В три пробирки помещают небольшое количество уксусной (CH_3COOH), бензойной ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) и смесь нафтеновых кислот. В каждую пробирку добавляют по 3-4 мл воды. Наблюдают быстрое растворение уксусной кислоты. Бензойная и нафтеновые кислоты при комнатной температуре растворяются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

Опыт 8. Взаимодействие уксусной кислоты с магнием.

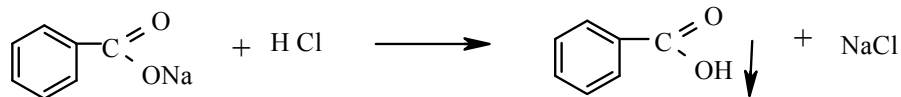
В пробирку наливают 2-3 мл уксусной кислоты и помещают туда же немного металлического магния. Наблюдают выделение пузырьков водорода.

**Опыт 9.** Взаимодействие кислот со щелочами и содой.

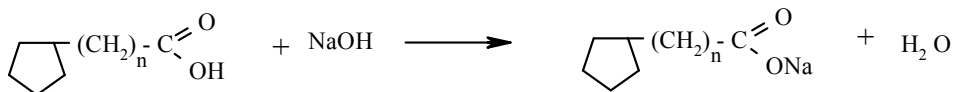
а) К содержимому пробирки с водной суспензией бензойной кислоты из опыта 7 добавляют раствор едкого натрия, встряхивают. Наблюдают растворение бензойной кислоты.



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



б) К пробирке с водной эмульсией нафтеновых кислот из опыта 7 приливают раствор щелочи. Встряхивают обе пробирки и также наблюдают образование прозрачных растворов вследствие получения водорастворимых солей.



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

Опыт 10. Определение кислотного числа нефтепродукта.

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

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

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

Растворяют навеску в 20 мл спиртобензольной смеси. Затем титруют 0,1 N раствором KOH в присутствии фенолфталеина (1-2 капли) до слабо-розового окрашивания.

Кислотное число рассчитывается по формуле:

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

где K – кислотное число, мг KOH/мг вещества,

m – навеска нефтепродукта в г,

A – количество миллилитров 0,1N раствора KOH,

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

Молекулярную массу исследуемой кислоты можно рассчитать следующим образом:

$$M = 56 \cdot 1000 / K$$

Контрольные вопросы

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