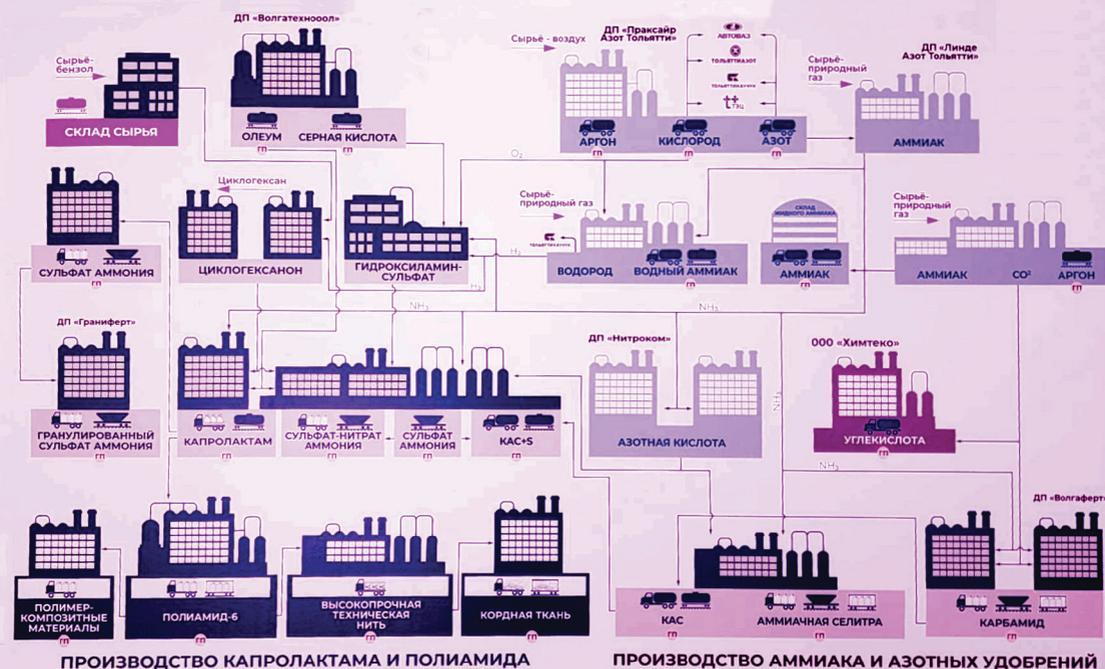


Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Тольяттинский государственный университет

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Лабораторный практикум

Составитель И.В. Цветкова



УДК 661.7(075.8)
ББК 35.50я73

Рецензенты:

канд. техн. наук, заместитель начальника проектно-конструкторского бюро ПАО «КуйбышевАзот» *К.В. Мукалин*;
канд. хим. наук, доцент кафедры «Химическая технология и ресурсосбережение» Тольяттинского государственного университета *Ю.Н. Орлов*.

Химическая технология органических веществ : лабораторный практикум / сост. И.В. Цветкова. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2023. – 1 оптический диск. – ISBN 978-5-8259-1355-1.

Издание представляет собой лабораторный практикум по ознакомлению студентов с техникой эксперимента, приборами и оборудованием, используемыми в лаборатории органических веществ и нефтепродуктов.

Лабораторные работы включают основные методы первичной переработки нефти и нефтяных фракций и получение органических соединений представителей различных групп.

Предназначен для студентов, обучающихся по направлениям подготовки 18.03.01 «Химическая технология органических веществ» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» очной и заочной форм обучения.

Текстовое электронное издание.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый компьютер: Windows XP/Vista/7/8/10; ПИИ 500 МГц или эквивалент; 128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

© Цветкова И.В., составление, 2023

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский
государственный университет», 2023



Учебное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Составитель

Цветкова Ирина Васильевна

Редактор *Т.М. Воропанова*

Технический редактор *Н.П. Крюкова*

Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*

Художественное оформление,

компьютерное проектирование: *И.И. Шишкина*

В оформлении пособия использовано изображение
от [alliesinteractive](https://www.freepik.com) на сайте [ru.freepik.com](https://www.freepik.com)

Дата подписания к использованию 20.06.2023.

Объем издания 2,2 Мб.

Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.

Тираж 50 экз. Заказ № 1-20-23.

Издательство Тольяттинского государственного университета
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,
тел. 8 (8482) 44-91-47, www.tltsu.ru

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
Тема 1. НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ	8
Лабораторная работа 1. Прямая разгонка нефти и определение физических характеристик нефтяных фракций	8
Лабораторная работа 2. Определение группового химического состава бензиновой фракции	16
Лабораторная работа 3. Депарафинизация керосиновой фракции методом экстрактивной кристаллизации	24
Лабораторная работа 4. Депарафинизация нефтяных фракций методом низкотемпературной кристаллизации из раствора	28
Контрольные вопросы по теме «Нефть и нефтепродукты»	33
Тема 2. СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	35
Лабораторная работа 5. Конденсация ацетона с фенолом. Кинетические закономерности процесса	35
Лабораторная работа 6. Получение сложных эфиров	42
Контрольные вопросы по теме «Синтез органических соединений».....	48
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	50
ГЛОССАРИЙ	52
Приложение А	57
Приложение Б	58

ВВЕДЕНИЕ

Лабораторные работы являются одним из важных звеньев учебного процесса и расширяют теоретическую и практическую подготовку будущего бакалавра.

Целью лабораторного практикума по химической технологии органических веществ является закрепление теоретических знаний студентов и приобретение практических навыков проведения экспериментальных исследований химических процессов.

При выполнении лабораторных работ решаются следующие задачи:

- закрепление и углубление знаний по теории основных процессов химической технологии органических веществ;
- приобретение и совершенствование навыков экспериментальных исследований и освоение методов обработки опытных данных;
- ознакомление с оборудованием и измерительными приборами, а также с организацией и методикой проведения экспериментов.

При выполнении практических работ студенты должны использовать знания теории процесса и воспроизводить в лабораторных условиях химические процессы, с которыми в дальнейшем инженеру придется встретиться в практической деятельности.

Самостоятельно выполняя лабораторные работы, студент должен приобрести определенные экспериментальные навыки, необходимые в последующей работе на производстве, в заводских и научно-исследовательских лабораториях.

В лабораторном практикуме приведены методики лабораторных работ, которые классифицированы по типу химических процессов. Работы подобраны таким образом, что охватывают большинство разделов теоретических курсов. Каждая тема, посвященная одному из процессов, начинается с краткого теоретического материала. Кроме того, к каждой работе помимо указания целей и описания методики ее проведения даны схемы установок и методы обработки экспериментальных результатов.

Общие требования к организации выполнения лабораторных работ

Выполнение курса лабораторных работ по дисциплине «Химия и технология органических веществ» начинается со сдачи студентами зачета по правилам техники безопасности с записью в журнале инструктажа.

Инструктаж по технике безопасности включает следующие разделы: правила работы с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями (ЛВЖ и ГЖ); с вредными веществами; с кислотами и щелочами; с ртутьсодержащими приборами; со стеклянной лабораторной посудой. Правила и требования техники безопасности изложены в инструкции, находящейся в лаборатории [4].

После прохождения инструктажа по технике безопасности студенты должны изучить содержание лабораторной работы, подготовить таблицу для занесения расчетных и экспериментальных величин, ознакомиться с оборудованием, относящимся к данной работе, ответить на вопросы для самоконтроля, подробно изучить методику проведения работы и обработки опытных данных, по итогам собеседования получить разрешение преподавателя на выполнение работы [2].

Работы выполняются в составе бригады из 2–4 человек.

Работы разрешается выполнять только в халате и при наличии в лаборатории необходимых средств защиты (масок, очков, перчаток) и противопожарных средств (кошмы, песка, огнетушителя) и работающей вытяжной вентиляции.

По окончании работы необходимо показать записанные в лабораторном журнале результаты преподавателю, выключить установку, вымыть использованную химическую посуду, привести в порядок рабочее место и сдать его учебному мастеру.

Оформление отчета о выполненной работе проводится в соответствии с требованиями ТГУ. Отчет о работе должен содержать формулировку целей работы, основные расчетные формулы, таблицу опытных данных и результатов расчетов с указанием размерностей всех величин и графики, построенные по опытным и расчетным данным (если они необходимы). Обработку опытных данных в необходимых случаях проводят с помощью компьютерных программ расчета.

Лабораторная работа завершается защитой отчета, в ходе которой студент должен ответить на контрольные вопросы и провести анализ полученных результатов.

Для подготовки к защите могут быть использованы лекции по дисциплинам «Химическая технология органических веществ» и «Химия нефти», учебники и другая литература [1; 6–12].

Отчет о работе (см. прил. А) состоит из титульного листа и следующих разделов: введение (с указанием цели работы); полученные результаты и их обсуждение; выводы; список литературы.

Тема 1. НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Лабораторная работа 1 Прямая разгонка нефти и определение физических характеристик нефтяных фракций

Теоретическая часть

Состав нефтей

«Основным исходным сырьём в технологических процессах органического синтеза являются углеводороды. Нефть – главный источник углеводородов. Углеводороды, входящие в состав нефтей, можно разделить на три большие группы:

- а) алифатические;
- б) циклоалифатические (нафтены);
- в) ароматические.

В зависимости от содержания углеводородов той или иной группы нефти классифицируют на три основных типа:

- а) метановые (содержание алифатических углеводородов более 50 %);
- б) нафтеновые (содержание циклоалифатических углеводородов более 50 %);
- в) ароматические (содержание ароматических углеводородов более 50 %).

При содержании углеводородов другого класса в той же нефти более 25 % нефть относят к смешанному типу (например, метано-нафтеновые или нафтенно-метановые и т. п.). Основным фактором, определяющим тип нефти, является ее месторождение» [10].

«Группа алифатических углеводородов включает в себя алканы – насыщенные (парафиновые) углеводороды нормального и изостроения, незначительные количества алкенов (олефины), диенов (диолефинов) и ацетиленовых соединений. Парафиновые углеводороды в нефти представлены низкомолекулярными алканами $C_1 - C_5$, алканами со средней длиной цепи $C_6 - C_{10}$ и высокомолекулярными – C_{11} и более. Высокомолекулярные парафины начиная с C_{16} при комнатной температуре находятся в твердом состоянии,

поэтому нефти в зависимости от содержания твердых парафиновых углеводородов разделяются на беспарафинистые, слабopарафинистые (1–2 % твердых парафинов), парафинистые (до 12 %). От содержания в нефти растворенных твердых углеводородов существенно зависит такой важный в технологическом аспекте показатель, как температура застывания нефти.

Циклоалифатические углеводороды, содержащиеся во всех нефтяных фракциях, представлены в основном устойчивыми моноклическими нафтенами C_5 , C_6 и полициклическими нафтенами (конденсированные циклы и ансамбли циклов)» [10].

Ароматические углеводороды в нефтях представлены в основном производными бензола, нафталина, антрацена.

Процессы переработки нефти

Нефть из скважин выделяется обычно вместе с газами (попутные газы), которые отделяют в специальных сепараторах (трапах). Далее нефть подвергается стабилизации – удалению легких фракций и растворенных газов, обезвоживанию (отстаиванием) и направляется на переработку [5].

Основным процессом переработки нефти является ее разгонка под атмосферным давлением (прямая гонка) на отдельные фракции – нефтяные дистилляты. Важнейшими фракциями являются: бензиновая, выкипающая в интервале 40–200 °C (C_5 – C_{12}); керосиновая – 175–275 °C (C_9 – C_{16}); газойлевая – 200–400 °C. Остаток после отгонки нефтяных дистиллятов (мазут) разгоняют в вакууме на различные смазочные масла.

Прямая гонка нефти относится к процессам переработки физическими методами, при которых исключается деструкция углеводородов, вследствие этого суммарный состав нефтяных фракций соответствует составу исходной нефти. При таком способе переработки получаемое количество легких дистиллятов невелико (например, бензиновой фракции ~ до 20 %) [11].

Для увеличения выхода бензина и других светлых нефтепродуктов дистилляты прямой гонки и мазут подвергают вторичной деструктивной переработке (термический и каталитический крекинг, пиролиз, риформинг и т. д.). В этом случае наряду с увеличени-

ем выхода легких углеводородов в составе дистиллятов преобладают олефиновые и ароматические углеводороды, которые представляют наибольшую ценность для органического синтеза [9].

Физические характеристики нефтяных фракций

«При изучении состава нефтяных фракций большое распространение получило определение физических характеристик: плотности, показателя преломления, анилиновых точек и некоторых других констант. Применимость этих характеристик к исследованию различных нефтяных фракций неодинакова» [10].

Например, плотность принято определять как для сырых нефтей, так и для различных фракций и индивидуальных углеводородов, тогда как показатель преломления и некоторые комбинированные константы (удельная и молекулярная рефракция, паракор, интерцепт рефракции) представляют интерес только для узких фракций или индивидуальных соединений [8].

Определение плотности нефтяных фракций

Плотность — масса тела в единице объема, выражается в г/см³.

При измерении плотности нефтяных продуктов обычно определяют относительную плотность $\rho_{t_2}^{t_1}$, равную отношению массы нефтепродукта при температуре t_1 к массе того же объема воды при температуре t_2 ; относительная плотность — величина безразмерная, ее значение определяют обычно при 20 °С и относят к плотности воды при 4 °С. Так как масса 1 см³ воды при 4 °С равна 1 г, то плотность нефтепродукта, определенная при 20 °С и выраженная в г/см³, численно равна относительной плотности ρ_4^{20} [8].

В тех случаях, когда плотность нефтяных продуктов определяют не при 20 °С, полученный результат пересчитывают, пользуясь температурными поправками плотности (табл. 1.1). С повышением температуры плотность нефтепродуктов уменьшается. Поэтому в случае измерений плотности при температурах выше 20 °С следует поправку, умноженную на число градусов отклонения, прибавить к значению измеренной плотности; при измерениях плотности при температурах ниже 20 °С это произведение надо вычесть из значения измеренной плотности [8].

Таблица 1.1

Температурные поправки плотностей нефтепродуктов

Пределы плотности	Температурные поправки на 1 °С	Пределы плотности	Температурные поправки на 1 °С
0,70–0,71	0,000897	0,85–0,86	0,000699
0,71–0,72	0,000884	0,86–0,87	0,000686
0,72–0,73	0,000870	0,87–0,88	0,000673
0,73–0,74	0,000857	0,88–0,89	0,000660
0,74–0,75	0,000844	0,89–0,90	0,000647
0,75–0,76	0,000831	0,90–0,91	0,000633
0,76–0,77	0,000818	0,91–0,92	0,000620
0,77–0,78	0,000805	0,92–0,93	0,000607
0,78–0,79	0,000792	0,93–0,94	0,000594
0,79–0,80	0,000778	0,94–0,95	0,000581
0,80–0,81	0,000765	0,95–0,96	0,000567
0,81–0,82	0,000752	0,96–0,97	0,000554
0,82–0,83	0,000738	0,97–0,98	0,000541
0,83–0,84	0,000725	0,98–0,99	0,000528
0,84–0,85	0,000712	0,99–1,00	0,000515

Плотности нефтепродуктов, как правило, увеличиваются с увеличением молекулярного веса углеводородов и с переходом от парафинов к олефинам, нафтенам и ароматическим углеводородам (табл. 1.2) [10].

Таблица 1.2

Относительные плотности некоторых углеводородов ρ^{20}

Углеводороды	Число атомов углерода в молекуле		
	6	8	10
Парафины	0,659	0,703	0,730
Олефины	0,675–0,681	0,715–0,719	0,744
Нафтены (шестичленные)	0,778	0,784	0,800
Бензольные	0,879	0,864	0,866

Плотности сырых нефтей колеблются между 0,730–1,000; плотности отдельных фракций возрастают с увеличением температуры кипения и содержанием в них ароматических углеводородов; плотности разветвленных углеводородов ниже по сравнению с плотностями линейных изомеров» [10].

Оптические характеристики дистиллятов

При исследовании нефтяных фракций часто определяют их оптические свойства – показатель преломления, удельную и молекулярную рефракцию, удельную дисперсию и интерцепт рефракции. Подобно плотностям эти параметры могут служить для количественного и качественного определения индивидуальных углеводородов или узких фракций [10].

«Показатели преломления углеводородов изменяются подобно их плотностям. Они возрастают в гомологических рядах при переходе от низшего гомолога к высшему. Наибольшие значения показателей преломления имеют ароматические углеводороды, затем идут нафтенны, олефины и парафины; полициклические ароматические и нафтенные углеводороды имеют более высокие показатели преломления, чем соответствующие моноциклические.

Значения показателей преломления обычно уменьшаются с увеличением температуры. За стандартное значение принимают величину показателя преломления, определенную при 20 °С. При отклонении температуры опыта от стандартной вводят поправку на температуру. Для большинства органических жидкостей при повышении температуры на 1 °С показатель преломления понижается в среднем на величину $4,5 \cdot 10^{-4}$. В смесях углеводородов показатели преломления подчиняются закону аддитивности, что позволяет пользоваться ими для количественного определения отдельных групп углеводородов в смеси.

Во многих случаях кроме показателя преломления определяют также еще некоторые характеристики, являющиеся его функциями, – удельную и молекулярную рефракции, удельную дисперсию и интерцепт рефракции» [10]. Удельная рефракция (R) – величина, связывающая показатель преломления (n_D) с плотностью; определяется по формуле Лорентца – Лоренца (1.1):

$$R = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}, \quad (1.1)$$

где ρ – плотность жидкости, измеренная при той же температуре, что и показатель преломления [10].

Подобно показателям преломления удельные рефракции во многих случаях являются аддитивными величинами для смесей углеводородов. В гомологических рядах удельная рефракция возрастает с увеличением молекулярного веса углеводородов.

Произведение удельной рефракции на молекулярный вес дает новую характеристику – молекулярную рефракцию R_M (1.2):

$$R_M = R \cdot M. \quad (1.2)$$

Величина молекулярной рефракции может быть проверена расчетом, если известен элементарный состав фракции.

Экспериментально установлено, что разность между показателем преломления и половиной относительной плотности является постоянной величиной для углеводородов одного и того же ряда. Эта величина была названа интерцептом рефракции (1.3):

$$RI = n_D - \frac{\rho}{2}. \quad (1.3)$$

Значения интерцепта рефракции углеводородов представлены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

Значения интерцепта рефракции углеводородов

Углеводород	Интерцепт рефракции
Парафины (алканы)	1,0461
Моноциклические нафтены	1,0400
Полициклические нафтены	1,0285
Олефины (алкены)	1,0521
Циклоолефины	1,0461
Диолефины	1,0592
Сопряженные диолефины	1,0877
Ароматические углеводороды (арены)	1,0627

Ароматические углеводороды и нафтены с длинными парафиновыми боковыми цепями имеют интерцепты рефракции, средние между парафинами и соответствующими циклическими углеводородами.

Определение интерцепта рефракции может быть использовано для исследования химического состава бензинов и особенно их узких фракций [10].

Практическая часть

Цель работы – изучить процесс прямой перегонки нефти.

Задачи – провести экспериментально прямую перегонку нефти, научиться строить кривую разгонки, определять плотность, удельную рефракцию и интерцепт рефракции отдельных фракций.

Реактивы: нефть 120 мл, спирт этиловый 20 мл.

Посуда, приборы, вспомогательные материалы: колба Вюрца (250 мл), холодильник Либиха, алонж, термометр (350 °С), мерный цилиндр (10 мл, 10 шт.), пикнометры (1 мл, 10 шт.), электроплитка, рефрактометр, весы аналитические, шприц или пипетка (1 мл), вата.

Для выполнения работы необходимо подробно изучить разделы инструкции по ТБ п. 2.1.8, 2.2, 2.4.

В колбу Вюрца поместить 120 мл нефти и несколько кусочков керамических кипелок, затем соединить колбу с холодильником Либиха и, включив электроплитку, перегнать нефть, отбирая в мерные цилиндры фракции по 10 мл, одновременно фиксируя температуру начала ($t_{\text{кип}}^{\text{нач}}$) и окончания ($t_{\text{кип}}^{\text{кон}}$) кипения каждой фракции.

На аналитических весах взвесить пустые пикнометры, затем, заполнив их с помощью шприца или пипетки соответствующей фракцией строго до метки (по нижнему мениску жидкости), вновь взвесить. Разность (γ) между массой заполненного пикнометра (m_2) и массой пустого (m_1), отнесенная к объему (см^3) пикнометра, будет представлять собой плотность ρ_i ($\text{г}/\text{см}^3$) фракции при данной температуре (t) измерения.

Используя рефрактометр, измерить показатель преломления n_D^t каждой фракции. После каждого измерения протирать призмы

рефрактометра чистой ватой или фильтровальной бумагой, затем ватой, смоченной в спирте, и вновь ватой. Привести полученные значения ρ_t и n_D к стандартным значениям при 20°C и свести полученные результаты в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Экспериментальные характеристики нефтяных фракций при $t = _$

№ фракций	$(t_{\text{нач}}) - (t_{\text{кон}})$, $^\circ\text{C}$	Масса пикнометра		ρ_t , г/см^3	ρ_{20} , г/см^3	n_D^t	n_D^{20}
		m_1	m_2				

Используя данные табл. 1.4, построить следующие графики.

1. Кривую разгонки в координатах $t - V$ (t – температура начала и окончания кипения фракции, V – объем фракции).
2. Зависимость $t - \rho_{20}$.
3. Зависимость $t - n_D^{20}$.

Рассчитать, исходя из данных табл. 1.1, значения удельной рефракции R и интерцепта рефракции (RI) для каждой фракции. Полученные результаты свести в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Расчетные значения удельной рефракции (R) и интерцепта рефракции (RI) нефтяных фракций

Номер фракции	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R										
RI										

Сопоставить полученные и табличные значения RI и сделать вывод об ожидаемом групповом составе фракции [10].

Вопросы для самоконтроля (ответы см. в прил. Б)

1. Как меняется плотность углеводородной фракции в зависимости от температуры кипения фракции?
2. Как влияет скорость отгона фракции на ее состав?
3. Почему все экспериментальные данные приводятся к температуре 20 °С?
4. Как влияет на точность изменения температуры положение термометра? Нарисуйте правильное положение термометра в насадке.
5. Как определяется температура начала кипения фракции?
6. Что обозначает показатель «интерцепт рефракции»?
7. Что обозначает показатель преломления фракции?
8. Какие нефти называют метановыми?
9. Что такое «нефтяное тело»?
10. В чем заключается принцип аддитивности для нефтяных фракций?

Лабораторная работа 2 Определение группового химического состава бензиновой фракции

Теоретическая часть

При определении группового химического состава устанавливают количественное содержание в нефтяных фракциях аренов, циклоалканов, алканов и алкенов [12].

Для определения группового химического состава используют различия в физических и химических свойствах углеводородов, принадлежащих к разным классам. Для этого привлекают как инструментальные, так и неинструментальные методы анализа. В основе неинструментальных методов лежит нахождение наиболее легко определяемых свойств нефтепродуктов, таких как показатель преломления, плотность, критическая температура растворения в анилине (анилиновая точка), адсорбируемость, взаимодействие с серной кислотой и др.

Анилиновый метод. Метод 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 нагревать, 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 (КТР) данного нефтепродукта в анилине [12].

Наиболее низкими анилиновыми точками среди углеводородов характеризуются арены, наиболее высокими — алканы; циклоалканы занимают промежуточное положение. Алкены и циклоалкены имеют несколько более низкие анилиновые точки по сравнению с циклоалканами близкой молекулярной массы. В пределах одного гомологического ряда анилиновые точки, как правило, возрастают с увеличением массы и температуры кипения углеводорода. Такая же закономерность наблюдается и для фракций, выделенных из одной и той же нефти.

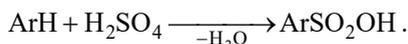
Существует два метода определения анилиновых точек: метод равных объемов и метод максимальных анилиновых точек [12].

В первом случае берут равные объемы анилина и исследуемой фракции и определяют температуру их полного смешения. Полученную температуру называют анилиновой точкой.

Во втором случае находят температуру, называемую максимальной анилиновой точкой или истинной критической температурой растворения в анилине. Ее получают после нескольких определений температуры растворения продукта в разных (возрастающих) количествах анилина. При увеличении количества анилина температура полного растворения сначала повышается и при некотором соотношении фракции и анилина достигает максимума, после чего при дальнейшем увеличении количества анилина начинает падать. Максимальную температуру полного растворения принимают за максимальную анилиновую точку (истинную КТР в анилине). Обычно разница между анилиновыми точками фракций и их мак-

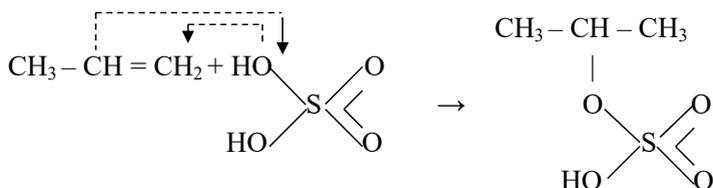
симальными анилиновыми точками невелика, причем она возрастает с увеличением содержания в них арена.

Действие серной кислоты. Реакция аренов с концентрированной серной кислотой приводит к образованию сульфокислоты, которая из органического слоя переходит в водный.

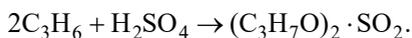


Реакция олефинов с серной кислотой не протекает однозначно, а приводит к ряду продуктов. Она зависит от молекулярного веса и строения олефина, температуры опыта и концентрации серной кислоты.

Низкомолекулярные олефины легко реагируют с серной кислотой, образуя кислые эфиры серной кислоты (алкилсульфаты):



Реакция протекает при комнатной и даже при более низкой температуре и некотором избытке кислоты. При несколько более высокой температуре и теоретически необходимом количестве кислоты образуются средние эфиры серной кислоты (диалкилсульфаты).

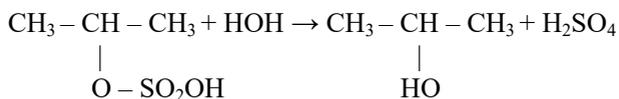


Алкилсульфаты обладают кислыми свойствами; они растворимы в воде, в серной кислоте и нерастворимы в углеводородах. Переведя непредельные углеводороды в алкилсульфаты, можно полностью перенести их в раствор серной кислоты. В противоположность этому диалкилсульфаты, как вещества нейтрального характера, не растворяются в серной кислоте, а остаются в углеводородном слое.

Непредельные углеводороды растворяются не только в концентрированной, но и в разбавленной серной кислоте. Так, можно количественно разделить смесь газообразных олефинов на фракции $\text{C}_2 - \text{C}_3 - \text{C}_4$, применяя серную кислоту различных концентраций: 65%-ная H_2SO_4 поглощает только бутилены, 85%-ная – пропилен

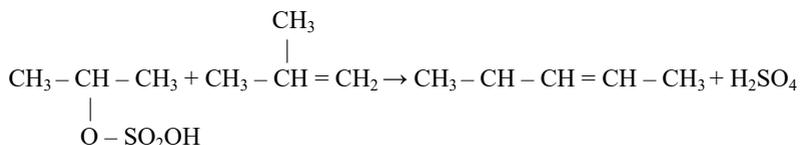
и 98%-ная — этилен. Жидкие олефины также легко реагируют с разбавленной серной кислотой: после двукратной обработки 85–90%-ной серной кислотой олефины полностью удаляются из легкокипящих фракций. Однако чем выше концентрация кислоты, тем полнее и быстрее проходит реакция [5].

При разбавлении серной кислоты алкилсульфаты гидролизуются с образованием спиртов:



Этой реакции благоприятствует повышение температуры.

Кислые эфиры серной кислоты могут реагировать еще с образованием полимеров олефинов:



Этой реакции способствует повышение концентрации серной кислоты.

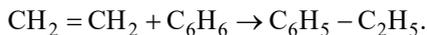
Изоолефины полимеризуются быстрее, чем олефины с нормальной цепью углеродных атомов. Образовавшиеся димеры могут уплотняться в высшие полимеры, но их способность к реакции с серной кислотой значительно ниже, чем у исходных олефинов. Высокомолекулярные олефины практически нерастворимы в серной кислоте. Влияние структуры молекулы на реакцию можно наглядно проследить на амиленах. Триметилэтилен и несимметричный метилэтилэтилен растворяются в 60%-ной серной кислоте в 20 раз быстрее, чем пентен-1 и пентен-2, а изопропилэтилен в этой кислоте совсем нерастворим.

В продуктах взаимодействия серной кислоты с олефинами обнаруживаются и продукты различной степени насыщенности водородом за счет реакции гидро-дегидро-полимеризации:



Из этих углеводородов наибольшей скоростью реакции с серной кислотой обладают наименее насыщенные углеводороды. Полимеризация диолефинов и углеводородов типа стирола протекает глубоко и сопровождается образованием высокомолекулярных смол. Циклоолефины полимеризуются подобно олефинам.

Под влиянием серной кислоты олефины обнаруживают еще способность конденсироваться с углеводородами ароматического ряда с образованием алкилбензолов:



Реакция может протекать даже при умеренных (85–93 %) концентрациях кислоты. В этих условиях значительная часть продуктов реакции остается в углеводородном слое, так как сульфирование кольца образовавшегося алкилбензола и последующее растворение ароматической сульфокислоты происходят не полностью.

При употреблении более концентрированной (97–99%-ной) серной кислоты продукт конденсации может быть полностью переведен в сернокислотный слой. Однако следует иметь в виду, что параллельно с конденсацией всегда происходит и полимеризация олефинов.

Из рассмотренных реакций непредельных углеводородов в присутствии серной кислоты для аналитических целей представляют интерес:

1) действие разбавленной (85–95%-ной) серной кислоты с образованием алкилсульфатов – для отделения непредельных соединений от насыщенных углеводородов;

2) действие крепкой (97–99%-ной) серной кислоты, вызывающей сопряженные реакции образования алкилсульфатов, алкилбензолов и бензолсульфокислот, – для суммарного отделения углеводородов ароматического ряда и непредельных от насыщенных углеводородов.

Первая реакция может быть употреблена для выделения непредельных углеводородов из легких фракций крекинг-бензинов или синтетических бензинов, не содержащих углеводородов ароматического ряда. В их присутствии эта реакция не дает количественных результатов.

Поэтому при совместном присутствии в бензине бензольных и непредельных углеводородов большее практическое значение имеет вторая реакция, которая служит для их суммарного выделения с целью освобождения от них насыщенных углеводородов.

Практическая часть

Цель работы – определение интервалов выкипания и содержания ароматических углеводородов, нафтенов и алканов методом анилиновых точек в бензиновой фракции нефти.

Этапы работы

- Проведение перегонки нефти при атмосферном давлении с целью выделения узких стандартных фракций (лабораторная работа 1).
- Определение анилиновой точки фракции методом равных объемов.
- Удаление аренов серной кислотой из анализируемой фракции.
- Определение анилиновой точки деароматизированной фракции.
- Вычисление массовой доли аренов, нафтенов и парафинов в бензиновой фракции.

Посуда, приборы, вспомогательные материалы

1 этап: колба Вюрца (250 мл), холодильник Либиха, алонж, термометр (200 °С), мерные плоскодонные колбы (20 мл, 4 шт.), электроплитка, весы аналитические, шприц или пипетка (1 мл), вата.

2 этап: пробковая прокладка, пробирка 10 мл, муфта большего диаметра 100 мл, штатив, стакан 500 мл, термометр 100 °С, проволочная мешалка.

3 этап: делительная воронка 250 мл.

Реактивы: бензин или бензиновые фракции 100–150 г, спирт этиловый 20 мл, анилин 3 мл, 98 % H_2SO_4 , 10 % NaOH , CaCl_2 .

Для выполнения работы необходимо подробно изучить разделы инструкции по ТБ п. 2.1.10, п. 2.2, п. 2.4.

Определение анилиновой точки проводят по методу равных объемов для одной или нескольких стандартных фракций.

Для исследования используются бензиновые фракции, полученные в лабораторной работе 1. Преподаватель определяет, какие фракции взять для исследования.

Собирают установку из пробирки для испытаний, вставленной с помощью пробковой прокладки в пробирку – муфту большего диаметра, которая служит воздушной баней. Последнюю зажимают в штативе и вставляют в прозрачную водяную баню (стакан).

В пробирку для испытаний наливают 3 мл свежеперегретого анилина и 3 мл испытуемого образца. В эту же пробирку вставляют термометр и проволочную мешалку на корковой пробке. Термометр вставляют таким образом, чтобы середина ртутного шарика находилась на границе раздела анилинового и бензинового слоев. Затем начинают нагрев на электроплитке.

Воду в бане, а также смесь анилина с бензином в пробирке все время перемешивают соответствующими мешалками до тех пор, пока анилиновый раствор бензина в пробирке не станет совершенно однородным, одноцветным и прозрачным. В этот момент обогрев убирают, перестают перемешивать раствор и при осторожном перемешивании воды в бане прибору дают возможность постепенно охлаждаться до тех пор, пока не появится муть выделяющегося анилина. Отмечают температуру, при которой появится по всей массе раствора равномерная муть, скрывающая шарик термометра. Эта температура называется анилиновой точкой испытуемого продукта. Определение проводят дважды. Разница между показаниями термометра при двух повторных наблюдениях не должна превышать $0,5^{\circ}\text{C}$.

Далее из исследуемой бензиновой фракции удаляют ароматические углеводороды с помощью H_2SO_4 . Для этого бензиновую фракцию в течение 10 мин перемешивают встряхиванием в делительной воронке емкостью 250 мл с 98 % H_2SO_4 (объем H_2SO_4 – двукратный избыток объема фракции). При встряхивании смеси время от времени приоткрывают пробку или краник воронки для выпуска газов. Смеси дают отстояться, отстоявшуюся кислоту удаляют, а бензин промывают 10%-ным водным раствором NaOH , а затем дистил-

лированной водой до нейтральной реакции. После 5-минутного отстоя воду сливают, бензин сушат CaCl_2 .

Для деароматизированной бензиновой фракции определяют анилиновую точку, как описано выше.

Массовую долю аренов A , %, рассчитывают по формуле

$$A = k \cdot (T_1 - T), \quad (2.1)$$

где T – анилиновая точка анализируемой фракции до удаления аренов; T_1 – анилиновая точка анализируемой фракции после удаления аренов; k – коэффициент, соответствующий содержанию аренов, вызывающий понижение анилиновой точки деароматизированной фракции на 1°C .

Массовую долю циклоалканов H , %, рассчитывают по формуле

$$H = \frac{(100 - A) \cdot H_1}{100}, \quad (2.2)$$

где H_1 – содержание циклоалканов в деароматизированной фракции, %. Определяют по таблице по известной анилиновой точке T_1 .

Массовую долю алканов Π , %, определяют по формуле

$$\Pi = 100 - (A + H). \quad (2.3)$$

На основании проведенной работы студенты делают вывод о групповом составе бензиновой фракции.

Рассчитывают значение интерцепта для исследуемых фракций и сравнивают с полученными значениями по лабораторной работе 1.

Вопросы для самоконтроля (ответы см. в прил. Б)

1. Какая концентрация серной кислоты необходима для определения АТ?
2. Какой растворитель используют для определения АТ?
3. Какие физические явления наблюдают при перемешивании бензиновой фракции и анилина в процессе нагрева смеси?
4. Что происходит при охлаждении смеси бензиновой фракции и анилина?
5. Какие группы углеводов смешиваются с анилином, а какие не смешиваются?

6. Как осуществляют перемешивание смеси бензина и серной кислоты?
7. Для чего происходит обработка серной кислотой бензиновой фракции?
8. Какие группы углеводородов определяют методом АТ?
9. Как определяют количество ароматических углеводородов в бензиновой фракции?
10. Как определяют количество нафтеновых углеводородов в бензиновой фракции?
11. Как определяют количество парафинистых углеводородов в бензиновой фракции?
12. Рассчитайте интерцепт рефракции нефтяной фракции, содержащей 20 % алканов, 50 % нафтенов и 30 % аренов.

Лабораторная работа 3

Депарафинизация керосиновой фракции методом экстрактивной кристаллизации

Теоретическая часть

Экстрактивная кристаллизация с мочевиной используется для депарафинизации нефтяных фракций с целью понижения температуры их застывания, для повышения цетанового числа дизельных топлив или октанового числа бензинов прямой гонки.

Выделенные при депарафинизации алканы нормального строения находят широкое применение в качестве сырья для синтеза различных органических продуктов методами окисления, сульфокисления, хлорирования и т. д.

Парафиновые углеводороды нормального строения образуют с мочевиной (карбамидом) кристаллические продукты присоединения (комплексы, аддукты), в то время как углеводороды других типов таких комплексов не образуют. Присутствие функциональных групп в парафиновых цепях нормального строения не препятствуют способности этих соединений к образованию продуктов присоединения; при этом важно лишь, чтобы алкильный остаток, связанный с функциональной группой, имел нормальное строение. Вследствие

этого способность к образованию продуктов присоединения обнаруживают также карбоновые кислоты, сложные эфиры, галоидные соединения, кетоны, спирты и др. [10].

В комплексах молекулы мочевины располагаются в виде спирали за счет водородных связей между кислородом и аминогруппами соседних молекул. В результате этого образуется канал, в котором располагается молекула вещества, образующего комплекс. Комплекс образуют только те молекулы, поперечные размеры которых меньше поперечных размеров канала (5,25 ангстрем). Поперечное сечение молекул *n*-алканов составляет около 4,2 ангстрем, поэтому они хорошо вписываются в канал и удерживаются в нем за счет сил Ван-дер-Ваальса. Комплексы мочевины с нормальными парафинами кристаллизуются в виде гексагональных призм [9].

Комплекс с карбамидом могут образовывать и длинноцепные углеводороды с циклическими структурами. Алкилзамещенные циклические углеводороды способны образовывать комплекс с карбамидом при наличии в них алкильной цепи из 20–25 атомов углерода и более. Следовательно, для образования комплекса важны не только химическая природа, а конфигурация и размеры молекул углеводородов [12].

Процесс комплексообразования обратим: образующийся комплекс при нагревании распадается:



Необходимым условием процесса комплексообразования является наличие в системе активатора, облегчающего и ускоряющего образование комплекса. В качестве активаторов процесса наибольшее распространение получили вода, спирты (метилловый, этиловый, изопропиловый) и кетоны (ацетон, метилэтилкетон). Активатор, являясь полярным веществом, способствует гомогенизации среды, ослабляет связи парафиновых углеводородов с другими компонентами сырья, способствует перестройке кристаллической структуры карбамида из тетрагональной в гексагональную, повышая тем самым его активность. Для понижения вязкости масляного сырья в процессе применяют растворители (бензол, бензин, дихлорэтан). Часто функцию растворителя выполняют вещества,

являющиеся одновременно активаторами процесса, — высшие кетоны и спирты. Для выделения из углеводородной смеси парафиновых углеводородов нормального строения требуется высокая концентрация мочевины и низкая температура. Для осаждения из нефтей и нефтяных фракций комплексов мочевины с парафиновыми углеводородами углеводородное сырьё разбавляют метанолом или метилизобутилкетонем и энергично перемешивают этот раствор с концентрированным (насыщенным при высокой температуре) раствором мочевины. При этом происходит быстрое взаимодействие мочевины с нормальными парафинами, образуется комплекс, который при нагревании с водой разлагается с выделением свободного углеводорода в виде органической фазы [6].

Практическая часть

Цель работы — изучить процесс выделения парафинов нормального строения из нефтяных фракций методом экстрактивной кристаллизации.

Задачи работы — выделить экспериментально из керосиновой фракции n-парафины методом экстрактивной кристаллизации с карбамидом.

Реактивы: керосиновая фракция, карбамид, спирт этиловый.

Посуда и приборы: стакан или коническая колба (200 мл), воронка Бюхнера, колба Бунзена, водоструйный насос, весы, термостат или водяная баня, плоскодонная колба (250 мл), магнитная мешалка, воронка делительная (250 мл).

Для выполнения работы необходимо подробно изучить разделы инструкции по ТБ п. 2.1.8, 2.1.9, п. 2.2, п. 2.4.

В плоскодонную колбу на 250 мл поместить 100 г воды, довести температуру воды до 65 °С (используется термостат), постепенно загружая в колбу навески карбамида, приготовить насыщенный раствор.

В стакан или коническую колбу поместить при комнатной температуре 50 г керосина и 10 г этанола, затем постепенно прилить 60 мл насыщенного водного раствора карбамида. Смесь перемешать

в течение 30 минут на магнитной мешалке при комнатной температуре, затем выпавший комплекс отфильтровать на воронке Бюхнера.

Фильтрат перенести в делительную воронку и взболтать с водой, через 1,5–2 часа углеводородный слой отделить и взвесить. Осадок (кристаллический комплекс) промыть 5 мл холодного гексана, отжать на фильтре и оставить на фильтровальной бумаге в вытяжном шкафу до исчезновения запаха гексана. Досушить комплекс в сушильном шкафу при 50 °С.

Высушенный комплекс взвесить. Далее этот осадок перенести в плоскодонную колбу и добавить при перемешивании 200 мл горячей (~90 °С) воды. Реакционную смесь поместить в делительную воронку, после отстаивания отделить углеводороды (верхний слой), взвесить их, сушить хлористым кальцием, отфильтровать и снова взвесить.

Составить материальные балансы стадий комплексообразования и разложения комплекса. Результаты свести в табл. 3.1 и 3.2.

Таблица 3.1

Материальный баланс стадии комплексообразования

Приход			Расход		
Продукты	Масса, г	%, (мас.)	Продукты	Масса, г	%, (мас.)
Керосин	50		Комплекс		
Спирт	10		Фильтрат		
Карбамид			Потери		
Итого:		100	Итого:		100

Таблица 3.2

Материальный баланс стадии разложения карбамидного комплекса

Приход			Расход		
Продукты	Масса, г	%, (мас.)	Продукты	Масса, г	%, (мас.)
Комплекс			Н-парафин		
Вода			Водный раствор		
			Потери		
Итого:		100	Итого:		100

По данным материальных балансов найти выход комплекса по исходному керосину и содержание нормальных парафинов в исходном продукте.

Вопросы для самоконтроля (ответы см. в прил. Б)

1. Представьте структурную формулу карбамида.
2. Как готовят насыщенный раствор карбамида?
3. Зависит ли насыщение раствора карбамида от температуры?
4. Какова структура насыщенного раствора карбамида?
5. На чем основан принцип извлечения твердых парафинов (линейные n -алканы C_{15} и выше) из керосина?
6. Как извлекают из раствора керосина твердые парафины?
7. Для чего вводят этанол в раствор керосина?
8. Как можно визуально определить наличие парафинов в керосине, не прибегая к использованию дополнительных реагентов?
9. Что остается в керосине после извлечения парафинов?
10. Какие парафинистые углеводороды преимущественно извлекают с помощью карбамида?

Лабораторная работа 4 Депарафинизация нефтяных фракций методом низкотемпературной кристаллизации из раствора

Теоретическая часть

Парафин (смесь твердых алканов C_{15} и выше) – нежелательный компонент не только товарных топлив и масел, но и дорожных и строительных битумов. Одним из способов достижения требуемых низкотемпературных свойств смазочных масел является процесс низкотемпературной депарафинизации с растворителями. Парафин отрицательно влияет на такие эксплуатационные свойства битумов, как прочность и прилипаемость к минеральным покрытиям. Депарафинизацию остаточного сырья (мазут, гудрон) производства битумов осуществлять технически и экономически нецелесообразно. Поэтому производство высококачественных битумов

должно базироваться на подборе соответствующего вида сырья, а именно на малопарафинистых нефтях и природных битумах.

Парафин, так же как асфальтены и смолы, — структурирующийся компонент нефти. Надмолекулярные структуры парафина (ассоциаты) существуют при сравнительно низких температурах и в тем большем количестве, чем ниже температура системы. Появление надмолекулярных структур переводит нефтяную систему из стабильного состояния в метастабильное состояние, способное к расслаиванию.

Одним из эффективных методов депарафинизации является кристаллизация твердых углеводородов из раствора в смеси полярных и неполярных растворителей. В нашей стране наибольшее применение получила смесь низкомолекулярного кетона (ацетон, метилэтилкетон) и ароматического углеводорода (толуол). Из исходного сырья предварительно удаляют смолисто-асфальтеновые вещества, отрицательно влияющие на формирование надмолекулярных структур *n*-алканов.

Определение парафина в нефти проводят по ГОСТ 11851—85 двумя методами — А и Б. Метод А заключается в предварительном удалении из анализируемой нефти смолисто-асфальтеновых веществ, их экстракции и адсорбции и последующем выделении парафина из обессмоленной нефти смесью ацетона и толуола при $t = -20$ °С. При этом одновременно с парафином определяют содержание в нефти смол и асфальтенов. Метод Б заключается в предварительном удалении смолисто-асфальтеновых веществ из нефти вакуумной перегонкой с отбором фракции $t = 250$ – 550 °С и выделении парафина из этой фракции смесью спирта и эфира при $t = -20$ °С [3].

Практическая часть

Цель работы — изучить методы депарафинизации нефтяных фракций.

Задачи работы — выделить парафин из раствора обессмоленной нефти в смеси полярных и неполярных растворителей методом низкотемпературной кристаллизации.

Реактивы: бензин-растворитель, сухой лед, нефть обессмоленная, толуол, ацетон.

Посуда, приборы: низкотемпературная и масляная бани, весы, шкаф сушильный, насос водоструйный, фильтры Шотта (2 шт.), колба Бунзена 250 мл (2 шт.), колба коническая 250 мл (2 шт.).

Для выполнения работы необходимо подробно изучить разделы инструкции по ТБ п. 2.1.8, 2.1.9, п. 2.2, 2.4.

Процесс депарафинизации проводят на установке, представленной на рис. 4.1. В охлаждающей бане 2 укрепляют стеклянные воронки 1 с фильтрами. Баню заполняют спиртом или бензином-растворителем так, чтобы уровень жидкости был на 20–25 мм выше плоскостей фильтров воронок 1, и добавляют маленькими порциями при перемешивании кусочки сухого льда или жидкий азот.

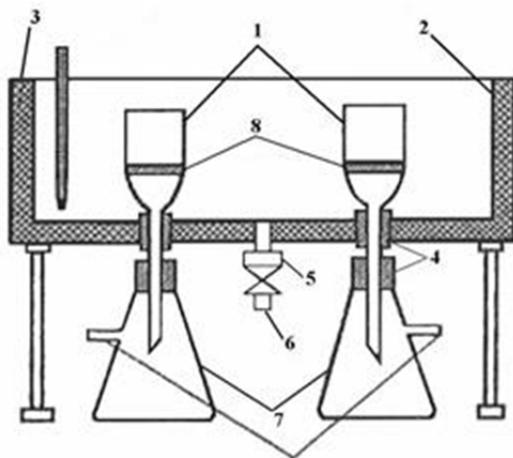


Рис. 4.1. Прибор для определения парафина:
1 – фильтрующая воронка; 2 – металлическая баня; 3 – изолирующий материал (стекловата, пенопласт); 4 – резиновая пробка;
5 – зажим винтовой; 6 – резиновая трубка; 7 – колба с тубусом;
8 – фильтр; 9 – термометр

Температуру бани доводят до $t = -20 \pm 1$ °С и поддерживают в течение времени, необходимого для выделения парафина. Под воронку 1, находящуюся в бане 2, подставляют для фильтрования под вакуумом колбу 7, тубус которой соединяют с водоструйным насосом.

Определяют массу конической колбы и помещают в нее обессмоленную нефть массой 1–3 г. К взятой пробе нефти приливают смесь полярного растворителя и толуола. Соотношение растворителей и количество смеси по отношению к массе обессмоленной нефти задается преподавателем.

Колбу со смесью обессмоленной нефти и растворителя нагревают на водяной бане до полного растворения нефти, закрывают корковой пробкой и оставляют для медленного охлаждения до комнатной температуры. В баню с охлаждающей смесью, имеющую температуру $t = -20 \pm 1$ °С, помещают колбу рядом с воронками, стеклянную лопаточку, помещенную в пробирку, и растворитель (30 мл), используемый для промывки парафина на фильтре.

Застывшую в колбе массу перемешивают лопаточкой, быстро количественно переносят в воронку для фильтрования и включают насос для ускорения процесса.

Подачу воды в насос регулируют так, чтобы растворитель стекал тонкой струйкой, не образуя трещин в кристаллической массе парафина. Оставшийся на стенках колбы парафин смывают 30 мл растворителя, охлажденного до $t = -20 \pm 1$ °С, и быстро переносят в воронку для фильтрования и фильтруют.

Парафин на фильтре промывают охлажденным растворителем два раза по 10–15 мл. Вторую порцию растворителя наливают на парафин на фильтре только после того, как профильтруется полностью предыдущая порция, и тщательно удаляют под вакуумом водоструйного насоса до появления трещин в слое парафина.

После окончания фильтрования из бани удаляют охлаждающую смесь, колбу для фильтрования с фильтратом снимают с воронки, под трубку воронки подставляют колбу, в которой охлаждалась обессмоленная нефть, и в баню наливают холодную воду, температуру которой постепенно доводят до 50–60 °С, подливая горячую воду. Парафин на фильтре плавится и стекает в колбу. Остатки парафина на воронке смывают небольшими порциями толуола, подогретого до 60 °С. Его количество обычно не должно превышать 30 мл.

Колбу с раствором парафина в толуоле ставят в масляную баню и выпаривают в вытяжном шкафу, периодически продувая поверхность колбы резиновой грушей. Затем колбу с парафином помеща-

ют в сушильный шкаф и выдерживают при $t = 100\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 минут.

Колбу с высушенным парафином переносят из сушильного шкафа в эксикатор и выдерживают в течение 50 минут, после чего определяют массу колбы с парафином. Массу парафина определяют как разность масс колбы с парафином и пустой. Для оценки качества полученного парафина определяют температуру его плавления по ГОСТ 23683–79. При получении температуры плавления ниже $50\text{ }^\circ\text{C}$ проводят повторное выделение парафина в той же колбе. Для разбавления парафина берут 5–10 мл растворителя и далее повторяют все описанные выше операции.

Массовую долю парафина P , %, вычисляют по формуле

$$P = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (4.1)$$

где m_1 – масса парафина, выделенного из обессмоленной нефти, г; m – масса обессмоленной нефти, г.

Аналогично проводят несколько измерений (по заданию руководителя), меняя природу растворителя, соотношение растворителей (полярный растворитель к неполярному), соотношение растворитель – нефть. Полученные результаты представляются в виде таблиц (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Материальный баланс депарафинизации нефти

Приход			Расход		
Продукты	Масса, г	%, (мас.)	Продукты	Масса, г	%, (мас.)
Нефть			Парафин		
Растворитель			Растворитель		
Ацетон			Депарафинизированная нефть		
Толуол					
Итого:		100	Итого:		100

Вопросы для самоконтроля (смотри прил. Б)

1. На чем основан метод депарафинизации углеводородных фракций растворителем?
2. Какие растворители применяют?
3. Для каких углеводородных фракций подходит этот метод?
4. Как влияет температура при осуществлении этого метода?
5. В чем заключается предварительная подготовка углеводородной фракции?
6. Какие физические характеристики нефтяных фракций учитывают при применении этого метода?
7. Сравните метод депарафинизации с карбамидом и с растворителем по степени извлечения парафина.
8. Можно ли с помощью этого метода разделить смесь ксилолов?
9. Как разделить смесь, состоящую из бензола, толуола, этилбензола?
10. Как разделить смесь ксилолов?

Контрольные вопросы по теме «Нефть и нефтепродукты»

1. Химическая классификация углеводородов.
2. Технологическая классификация углеводородов.
3. Условия проведения прямой разгонки нефти.
4. Требования к первоначальной подготовке нефти.
5. Как меняется плотность углеводородов от температуры?
6. Как меняется показатель преломления углеводородов от температуры?
7. Что такое интерцепт углеводородов?
8. Как определяется интерцепт углеводородов?
9. По какому принципу проводится прямая разгонка нефти?
10. Что такое «нефтяное тело» по Конторовичу?
11. Что такое групповой состав фракции?
12. Как определяется групповой состав нефтяной фракции?
13. Что такое анилиновая точка?
14. Депарафинизация нефтяных фракций – что обозначает этот процесс?

15. Какие методы депарафинизации существуют в промышленности?
16. В чем отличие карбамидной депарафинизации и в растворителе?
17. Влияние снижения температуры на степень извлечения парафина.
18. Как последовательно осуществляется исследование состава нефти?
19. Что такое глубокая переработка нефти?
20. Назовите термические процессы переработки нефти.
21. Назовите термokatалитические процессы переработки нефти.
22. Назовите физические процессы переработки нефти.
23. Как определяется термическая устойчивость углеводородов?
24. Назовите продукты прямой разгонки нефти.
25. Какие продукты прямой разгонки нефти являются товарными?
26. Какие продукты прямой разгонки нефти являются промежуточными?
27. Что представляет собой товарный бензин?
28. Какая фракция используется в качестве авиационного топлива?
29. Как получают жидкие углеводороды из нефти?

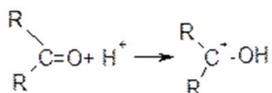
Тема 2. СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Лабораторная работа 5 Конденсация ацетона с фенолом. Кинетические закономерности процесса

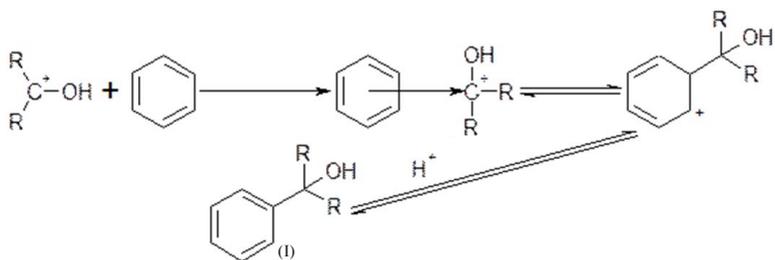
Теоретическая часть

Реакции конденсации карбонильных соединений (альдегидов, кетонов) с ароматическими соединениями занимают одно из важнейших мест в технологических процессах основного органического синтеза [7].

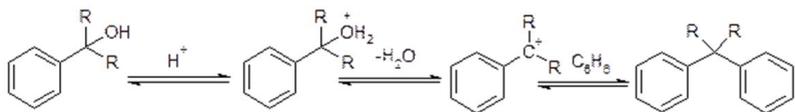
Реакции этого типа обычно катализируются протонными кислотами (серная, органические сульфокислоты, хлористый водород, катионообменные смолы) и протекают по схеме многостадийного замещения. На первой стадии происходит генерирование электрофильного реагента вследствие протонирования атома кислорода карбонильной группы:



На последующих стадиях образовавшийся электрофильный реагент атакует ароматическое ядро через промежуточное образование π - и σ -комплексов:

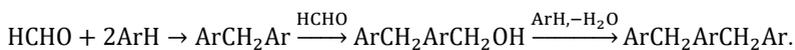


Полученный ароматический спирт (I) в условиях кислотного катализа алкилирует ароматическое соединение, что приводит к образованию диарилалканов:



Реакционная способность ароматических соединений в подобных процессах конденсации определяется электронной природой заместителей в ароматическом ядре. Заместители второго рода (электроноакцепторы) препятствуют протеканию реакций конденсации. В то же время такие ароматические соединения, как галогенбензолы, фенолы, алкилбензолы (заместители первого рода) являются активными партнерами в реакциях с карбонильными соединениями, при этом электрофильная атака направлена в пара- или орто-положения ароматического ядра.

Образование целевых продуктов конденсации сопровождается также протеканием ряда побочных реакций. Так, образовавшиеся первоначально диарилалканы способны к дальнейшему взаимодействию с карбонильным соединением:



Применение избытка ароматического соединения (против стехиометрического количества) позволяет уменьшить образование таких продуктов поликонденсации.

В случае применения в качестве катализатора концентрированной серной кислоты возможно протекание побочной реакции сульфирования ароматического ядра, что ведет к образованию соответствующих арилсульфокислот.

Уменьшить количество побочных продуктов в этом случае удастся за счет проведения реакции при возможно низкой температуре. Примерами промышленной реализации реакций конденсации карбонильных соединений с ароматическими соединениями являются технологические процессы получения следующих крупнотоннажных продуктов:

а) фенолформальдегидные смолы (конденсация фенола и формальдегида в условиях кислотного или щелочного катализа);

б) хлорметилированные ароматические соединения (конденсация формальдегида с ароматическим соединением, катализируемая системой $\text{HCl} - \text{ZnCl}_2$);

в) 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметан или ДДТ (конденсация трихлорацетальдегида с хлорбензолом в присутствии концентрированной серной кислоты);

г) дифенилолпропан или 2,2-бис-(4'-оксифенил) пропан (конденсация ацетона с фенолом в условиях кислотного катализа).

В промышленном органическом синтезе дифенилолпропан (техническое название — *бисфенол А* или *Диан*) в больших количествах используется в качестве одного из реагентов при получении таких высококачественных полимерных материалов, как эпоксидные смолы, поликарбонаты и другие полиэферы, фенолформальдегидные лаковые смолы, полиариленсульфоны, а также применяется в производстве антиоксидантов, дубителей, гербицидов.

Дифенилолпропан получают конденсацией фенола с ацетоном в кислой среде:



Кроме 4,4'-изомера в ходе реакции образуется небольшое количество более низкоплавких 2,4'- и 2,2'-дифенилолпропана, присутствие которых в товарном дифенилолпропане ухудшает свойства получаемых на его основе полимеров.

Используемые в промышленности способы получения дифенилолпропана основаны на приведенной выше реакции конденсации и отличаются друг от друга главным образом технологическим оформлением процесса.

В качестве катализаторов реакции получения дифенилолпропана используют следующие кислоты:

а) 70–74%-ная серная кислота с добавкой тиогликолевой кислоты в качестве промотора. При более высокой концентрации серной кислоты начинается побочная реакция сульфирования фенола;

б) соляная кислота;

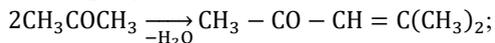
в) хлористый водород;

г) катионообменные смолы (КУ-2).

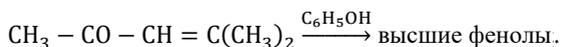
В случае применения катионообменных смол технологический процесс существенно упрощается, так как исключаются стадии отмывки реакционной смеси и нейтрализации кислоты и как следствие — исключается попадание фенола в сточные воды.

В качестве побочных продуктов помимо изомерных дифенилол-пропанов образуются также следующие соединения:

а) окись мезитила (продукт конденсации ацетона в кислой среде):



б) высшие фенолы (продукт конденсации окиси мезитила с фенолом):



С целью снижения образования побочных продуктов процесс конденсации проводят при возможно более низкой температуре и значительном мольном избытке фенола.

Практическая часть

Цель работы – изучить кинетические закономерности процесса конденсации фенола с ацетоном в условиях кислотного катализа.

Задачи работы – научиться выполнять кинетические исследования, рассчитывать константу скорости реакции, определять суммарный порядок реакции и порядок по каждому реагенту [1].

Реактивы: фенол, ацетон, соляная кислота ($d = 1,19 \text{ г/см}^3$), гидроксилламин солянокислый, 0,1N раствор NaOH, индикатор – бромфеноловый синий.

Посуда, приборы: термостат, колбы конические 100 мл, пипетка на 2 мл, холодильник обратный, колба двугорлая 100 мл, весы аналитические, бюретка.

Для выполнения работы необходимо подробно изучить разделы инструкции по ТБ п. 2.1.9, 2.1.10, п. 2.2, п. 2.4.

В двугорлую колбу, снабженную обратным холодильником, вносят 47,06 г (0,5 моля) фенола и соляную кислоту ($d = 1,19 \text{ г/см}^3$). Количество соляной кислоты рассчитывается исходя из соотношения реагирующих веществ, задаваемого преподавателем.

Смесь нагревают при $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ до полного растворения фенола, затем отбирают пипеткой 2 мл смеси и переносят ее во взвешенную коническую колбу с 50 мл воды и снова взвешивают на аналитических весах. Полученный раствор титруют 0,1N раствором NaOH в присутствии бромфенолового синего. При титровании окраска

изменяется от бесцветной до светло-голубой. Таким образом определяют начальную кислотность смеси.

После отбора пробы в реакционную массу добавляют 3,63 г (0,0625 моля) ацетона, смесь перемешивают, взбалтывая колбу, вставляют в свободное горло колбы термометр и быстро нагревают до указанной преподавателем температуры (65–85 °С). В журнале отмечают точное время достижения заданной температуры и с него начинают отсчет.

В этот момент и далее через каждые 20 минут в течение 2 часов отбирают пробы реакционной массы на анализ (определяют ацетон). Пипеткой через один из тубусов реакционной колбы отбирают точно 2 мл реакционной массы и переносят в колбу с 50 мл 0,5N раствора солянокислого гидроксилamina.

Затем раствор титруют 0,1N NaOH в присутствии бромфенолового синего. Параллельно проводят титрование 50 мл 0,5N раствора солянокислого гидроксилamina без пробы (глухой опыт) до той же окраски. По результатам этого титрования рассчитывают содержание ацетона в реакционной смеси в граммах.

$$\text{Ацетон (г)} = \left[(a - a') \cdot k \cdot \frac{p}{g} - x \right] \cdot 0,0058, \quad (5.1)$$

где a – расход 0,1N NaOH на титрование пробы, мл; a' – расход 0,1N NaOH на титрование в холостом опыте, мл; k – поправка к титру 0,1N NaOH; p – масса всей реакционной смеси в данный момент времени, г; g – масса пробы, г; x – содержание кислоты в реакционной колбе в начале опыта (до внесения ацетона).

$$x = a \cdot k \cdot \frac{p}{g}, \quad (5.2)$$

где a , p , g имеют те же значения и отнесены к моменту отбора пробы.

При расчетах ввиду большого массового содержания фенола в реакционных смесях плотность их принять равной плотности фенола при $t = 80$ °С (1,02 г/см³).

При выполнении работы следует иметь в виду, что фенол является достаточно токсичным веществом (ПДК 5 мг/м³), действующим на кожу (при соприкосновении), на органы дыхания и нервную систему. Поэтому установка для синтеза дифенилпропана должна находиться в вытяжном шкафу и работать нужно в перчатках

(подготовка реагентов, выгрузка реакционной массы). Кроме того, фенол и особенно ацетон являются легко воспламеняющимися веществами, поэтому требуют осторожного обращения с ними при нагревании.

Для выполнения работы необходимо подробно изучить разделы инструкции по ТБ п. 2.1.9, 2.1.10, п. 2.2, 2.4.

Задание. Провести три серии опытов при разном мольном соотношении ацетон : кислота (в избытке фенола). Данные по загрузке выдаются преподавателем.

Пример соотношения реагентов (моль): ацетон : фенол : хлористый водород = 1:8:0,2; 1:8:0,4; 1:8:0,8.

Для каждой серии опытов в каждой пробе находят содержание ацетона в граммах, в процентах от исходного, концентрацию ацетона в г-моль/л (c) и вычисляют значение $\lg \frac{c_{\phi}}{c}$. По этим данным находят значения константы скорости реакции и энергии активации. Результаты определения содержания ацетона сводят в табл. 5.1.

Таблица 5.1

Содержание ацетона в реакционных смесях

Соотношение ацетон : фенол HCl (моль)	Время, мин	Масса пробы g , г	Масса всей реакционной смеси p , г	Содержание ацетона от исходного, %
1:8:0,2				
1:8:0,4				
1:8:0,6				

Скорость конденсации фенола с ацетоном можно выразить уравнением

$$r = k \cdot c_{\text{ац}}^m \cdot c_{\phi}^p \cdot c_{\text{HCl}}^n \quad (5.3)$$

При значительном избытке фенола и постоянной в каждой серии опытов концентрации кислоты произведение

$$(k \cdot c_{\text{ац}}^m \cdot c_{\phi}^p \cdot c_{\text{HCl}}^n)$$

можно принять за постоянную величину, обозначив ее k' :

$$k' = k \cdot c_{\phi}^p \cdot c_{\text{HCl}}^n; \quad (5.4)$$

тогда скорость реакции

$$r = k' \cdot c_{\text{ац}}^m, \quad (5.5)$$

где k' является эффективной или кажущейся константой скорости реакции.

Исходя из уравнения реакции и условий проведения процесса, предполагаем, что порядок реакции по ацетону m равен единице [1].

По данным табл. 5.1 строят графики зависимости концентрации ацетона от времени и полулогарифмические анаморфозы полученных кривых. Тангенс угла наклона прямой равен наблюдаемой константе скорости k' . Для каждого опыта находят значение кажущейся константы скорости и сводят результаты в табл. 5.2.

Таблица 5.2

Значения кажущейся константы скорости реакции конденсации

№ опыта	Концентрация HCl, г-моль/л	$k' \cdot 10^3$, мин ⁻¹

Для определения порядка реакции по кислоте воспользуемся принятым нами условием равенства:

$$k' = k \cdot c_{\text{ф}}^p \cdot c_{\text{HCl}}^n,$$

в котором произведение $k \cdot c_{\text{ф}}^p$ можно принять за постоянную величину (ввиду большого избытка фенола), обозначив ее k'' :

$$k' = k'' \cdot c_{\text{HCl}}^n. \quad (5.6)$$

Построив график зависимости k' от c_{HCl} , в логарифмических координатах находят порядок реакции по кислоте и величину k'' .

Вопросы для самоконтроля (смотри прил. Б)

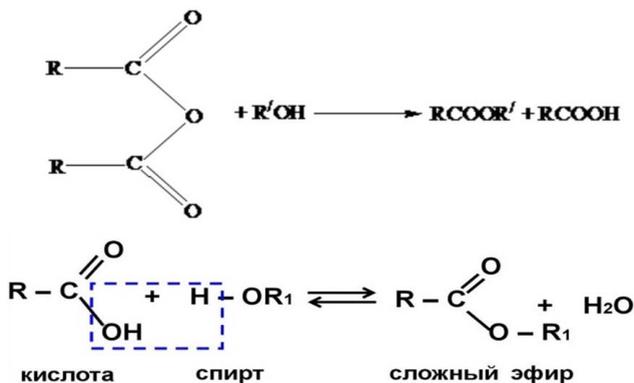
1. Как осуществляется загрузка реагентов?
2. Почему важна последовательность осуществления загрузки?
3. Что определяется при отборе первой пробы в точке отсчета времени?
4. Что такое холостая проба?
5. Почему важно обеспечивать постоянство температуры в течение всего эксперимента?

6. Что происходит с фенолом во время эксперимента?
7. Что определяется при отборе проб реакционной массы каждые 20 минут?
8. Что такое кинетическая кривая?
9. Как определяется константа k' ?
10. Как определяется константа k'' ?

Лабораторная работа 6 Получение сложных эфиров

Теоретическая часть

Сложные эфиры в промышленности получают по реакции спиртов с карбоновыми кислотами или ангидридами:



В качестве катализаторов используют серную кислоту, арилсульфонокислоты, катиониты в H-форме, тетрабутоксититан и др. Реакция (2) протекает с достаточной скоростью и в отсутствие катализатора [7].

Побочных реакций, как правило, нет. Для того чтобы сдвинуть равновесие реакции (1) вправо, в реакцию вводят ароматические углеводороды, образующие гетероазеотропные смеси с водой при температуре реакции. Таким образом, удаление воды из реакционной зоны приводит к увеличению конверсии кислоты. Для исследования кинетики приведенных реакций применяют периодический реактор, изображенный на рис. 6.1.

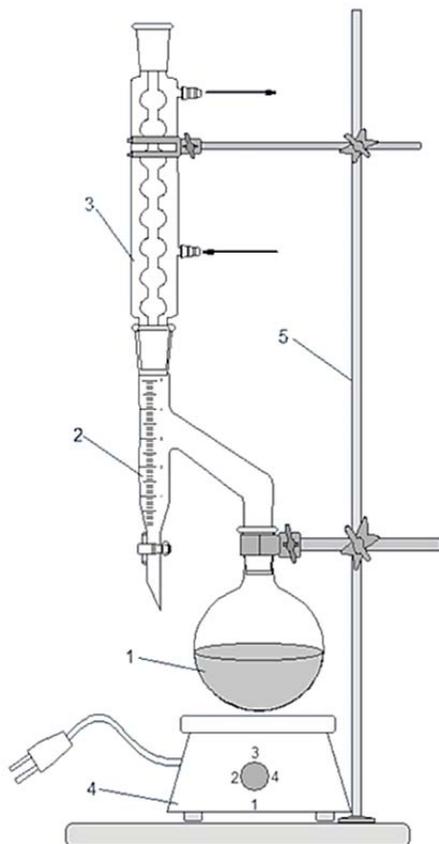


Рис. 6.1. Лабораторная установка для синтеза сложного эфира
этерификацией кислоты спиртом: 1 – реактор; 2 – приемник продукта
реакции (насадка Дина – Старка); 3 – обратный холодильник;
4 – электроплитка

Практическая часть

Цель работы: синтез сложного эфира, изучение кинетических закономерностей реакции этерификации, выделение эфира из реакционной смеси, определение эфирного числа.

Реактивы:

- 1) 0,1 М водный раствор гидроксида натрия;
- 2) 0,1 М раствор соляной кислоты;

- 3) 5%-ный водный раствор карбоната натрия;
- 4) безводный сульфат натрия;
- 5) растворитель (бензол, толуол, м-ксилол);
- 6) катализатор КУ-2.

Посуда, приборы, вспомогательные материалы: 3-горловая колба (50 мл), обратный холодильник, термометр (150 °С), насадка Дина – Старка, мерный цилиндр (10 мл, 1 шт.), электроплитка, весы аналитические, колбы конические (250 мл), бюретки на 25 мл.

Для выполнения работы необходимо подробно изучить разделы инструкции по ТБ п. 2.1.9, 2.2, 2.4.

Установка может быть собрана без ректификационной колонны. В реактор помещают расчетные количества кислоты, спирта (в 2-4-мольном избытке по отношению к кислоте). Для спокойного кипения реакционной массы в реактор опускают несколько небольших кусочков керамики.

Реактор присоединяют к нижней части насадки Дина – Старка с небольшим зазором в шлифовом соединении и обратный холодильник.

Таблица 6.1

Загрузка реагентов

Вещество	Наименование	Количество молей	Масса, г	Объем, мл
Кислота				
Спирт				
Растворитель				
Катализатор				

Расчет загрузки компонентов проводится на основании задания преподавателя. Данные по загрузке реагентов представляют в табл. 6.1.

В реактор загружают ароматический углеводород, образующий гетероазеотропную смесь, конденсирующуюся с последующим разделением на органический и водный слой, выделяющийся в ходе реакции водой.

Среди углеводородов чаще всего используют бензол, толуол, м-ксилол. Реактор плотно присоединяют к насадке Дина – Старка и закрепляют шлифовое соединение. Подают воду в обратный холодильник и включают обогрев реактора (баня или электроплитка с закрытой спиралью). Температуру устанавливают таким образом, чтобы реакционная масса умеренно кипела, а скорость истечения конденсата из обратного холодильника в приемник-сепаратор составляла 1–2 капли в секунду.

Гетероазетроп при охлаждении в насадке разделяется на два слоя: водный и органический. Водный (нижний) слой накапливается в приемнике, а органический слой при заполнении насадки стекает в реактор. По достижении заданной температуры реакции вводят катализатор (катионит) через боковой шлиф.

Далее приступают к очистке полученного эфира.

Полученный эфир содержится в органическом слое.

В делительной воронке отделяют водный слой от органического, представляющего реакционную массу.

В делительной воронке реакционную массу промывают последовательно 5%-ным раствором карбоната натрия и водой. Количество промывных вод при каждой промывке составляет 1/3 от объема реакционной массы. После каждой промывки реакционной массе дают хорошо отстояться. Органический слой отделяют от воды, сливают в сухую коническую колбу, сушат безводным сульфатом натрия и фильтруют.

Отфильтрованный органический слой переносят в предварительно взвешенный куб ректификационной колонны, определяют массу и перегоняют.

В процессе ректификации ведут запись процесса перегонки в табл. 6.3 и выделяют головную фракцию (углеводород с остатками воды), промежуточную фракцию и фракцию эфира. Определяют массы всех выделенных фракций и кубового остатка. Проводят сравнение с табличными данными отогнанных фракций.

Таблица 6.2

Экспериментальные данные

№ п/п	Время, мин	Объем воды*, мл	Объем NaOH (KOH), мл	Навеска исследуемого продукта, g, г	К.Ч.
1	0 (ввод катализатора)				
2	30				
3	60				
4	90				
5	120				

* В объеме воды необходимо учесть воду, содержащуюся в исходных спиртах.

Таблица 6.3

Результаты перегонки органического слоя

Фракция (н.к. и к.к.), °С	Объем, мл	Масса, г

Определение эфирного, кислотного и гидроксильного чисел полученного эфира

Составляют материальный баланс опыта.

Таблица 6.4

Материальный баланс опыта

Приход, г		Расход, г	
Кислота		Эфир	
Спирт		Прочие	
Итого		Итого	

Определение кислотного числа [5]

Навеску исследуемого вещества (1 г), взятую с точностью до 0,0002 г, растворяют в небольшом количестве воды (5 мл). К полученному раствору добавляют 1 мл раствора фенолфталеина и титруют 0,1 Н раствором КОН (или NaOH) до появления слабо-розового окрашивания (не исчезающего в течение 30 сек). Кислотное число определяют по формуле

$$\text{К. Ч.} = \frac{V \cdot T \cdot 1000}{g}, \quad (6.1)$$

где V – объем 0,1 Н раствора КОН (NaOH), израсходованного на титрование пробы, мл; T – титр раствора КОН (NaOH), г/мл; g – навеска исследуемого продукта, г.

Определение числа омыления [5]

Навеску исследуемого вещества (1 г), взятую с точностью до 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 250 мл и добавляют 0,5 Н спиртового раствора КОН. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят раствор на водяной бане в течение 1,5 часа.

Затем к раствору добавляют несколько капель фенолфталеина и титруют 0,5 Н раствором соляной кислоты до обесцвечивания. Одновременно в тех же условиях нагревают 25 мл спиртового раствора КОН и титруют 0,5 Н раствором соляной кислоты (холодная проба).

Число омыления в мл КОН на 1 г вещества вычисляют по формуле

$$\text{Ч. О.} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 1000}{g}, \quad (6.2)$$

где V_1 – объем 0,5 Н раствора HCl, израсходованного на титрование холостой пробы, мл; V_2 – объем 0,5 Н раствора HCl, израсходованного на титрование анализируемой пробы, мл; g – навеска исследуемого продукта, г; T – титр раствора КОН (NaOH), г/мл.

Эфирное число определяется как

$$\text{Э.Ч.} = \text{Ч.О.} - \text{К.Ч.}$$

Вывод по работе. Анализируют все три этапа работы. Оценивают количество полученного эфира и потери. Строят кинетическую кривую опыта в координатах К.Ч. от времени.

Вопросы для самоконтроля (смотри прил. Б)

1. Как осуществляется загрузка компонентов?
2. Какой момент времени считается началом эксперимента?
3. Как визуально наблюдаем за выделением воды в ходе эксперимента?
4. С какой целью в исходный спирт вносят бензол?
5. Для чего проводят отгонку бензола после окончания синтеза эфира?
6. В каких температурных пределах проводят отгонку бензола?
7. Что такое эфирное число?
8. Какая реакция протекает при определении эфирного числа?
9. Что такое число омыления?
10. Что такое кислотное число?
11. В каких случаях используют спиртовой раствор щелочи, а в каких водный?

Контрольные вопросы по теме «Синтез органических соединений»

1. Реакция алкилирования – что это такое?
2. Как происходит протонизация ацетона?
3. Что такое кислотный катализ?
4. Что такое порядок реакции?
5. Что такое наблюдаемая константа скорости?
6. Назовите катализаторы реакции этерификации?
7. Для чего вводится в реакцию этерификации бензол?
8. Что такое азеотропы?
9. Как отличаются температуры кипения двойных азеотропов от температуры индивидуальных веществ?
10. Что такое кислотное число?
11. Что такое число омыления?
12. Как определяется количество образовавшегося эфира?
13. Назовите катализаторы алкилирования.
14. Какие вещества могут быть алкилирующими агентами?

15. Как получают дифенилолпропан и назовите его по тривиальной номенклатуре.
16. Для каких целей получают дифенилолпропан?
17. Какие катализаторы используются для этого процесса?
18. Какие побочные продукты образуются в процессе?
19. Как можно снизить количество образующихся побочных продуктов в реакции конденсации фенола и ацетона?
20. Как можно получить сложный эфир высокомолекулярного спирта?
21. Как можно получить сложный эфир высокомолекулярной карбоновой кислоты?
22. Какие катализаторы используются в прямой реакции этерификации, а какие в обратной?
23. В каких единицах определяют число омыления?
24. Как можно увеличить скорость химической реакции?
25. Что такое порядок реакции?
26. Какой величиной характеризуются обратимые реакции?
27. Что такое константа скорости реакции?
28. От чего зависит и не зависит константа скорости реакции?
29. Какие методы определения порядка реакции существуют?
30. В чем суть метода подстановки?
31. В чем суть метода избытка Вант-Гоффа?
32. В чем суть метода начальных скоростей?
33. Что называют лимитирующей стадией реакции?
34. Каким уравнением описывается зависимость величины константы скорости реакции от температуры?
35. Как можно уменьшить скорость химической реакции?
36. Что определяет механизм реакции?
37. Интегральные методы определения порядка реакции.
38. Дифференциальные методы определения порядка реакции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Байрамов, В. М. Основы химической кинетики и катализа : учеб. пособие / В. М. Байрамов ; под ред. В. В. Лунина. — Москва : Академия, 2003. — 251, [1] с. — ISBN 5-7695-1297-0.
2. Гайдукова, Б. М. Техника и технология лабораторных работ : учеб. пособие / Б. М. Гайдукова, С. В. Харитонов. — Изд. 5-е, стер. — Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2020. — 128 с. — URL: e.lanbook.com/book/129227 (дата обращения: 27.04.2023). — Режим доступа : по подписке. — ISBN 978-5-8114-4964-4.
3. Дияров, И. Н. Химия нефти : руководство к практическим и лабораторным занятиям / И. Н. Дияров, Р. Ф. Хамидуллин, Н. Л. Соллодова ; Казанский национальный исследовательский технологический университет. — Изд. 2-е, испр. и доп. — Казань : Изд-во КНИТУ, 2013. — 462, [1] с. — URL: e.lanbook.com/book/73485 (дата обращения: 06.04.2023). — Режим доступа: по подписке. — ISBN 978-5-7882-1430-6.
4. Инструкция по технике безопасности в лаборатории / Тольяттинский государственный университет. — Тольятти : ТГУ, 2010.
5. Методы анализа продуктов органического синтеза : учеб. пособие / С. А. Знойко, Т. В. Тихомирова, В. Е. Майзлиш, Г. П. Шапошников. — Иваново : Ивановский государственный химико-технологический университет, 2018. — 150 с. — URL: e.lanbook.com/book/127519 (дата обращения: 10.01.2023). — Режим доступа: по подписке.
6. Определение фракционного состава нефтяных топлив методом имитированной дистилляции : методические указания к лабораторному практикуму / Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина ; сост. М. Г. Шишов. — Екатеринбург : Изд-во Уральского университета, 2017. — 24, [1] с. — URL: study.urfu.ru/Aid/ViewMeta/13715 (дата обращения: 27.04.2023).
7. Ошанина, И. В. Альтернативные методы получения продуктов основного органического синтеза : учеб. пособие / И. В. Ошанина, Л. Г. Брук. — Москва : МИРЭА — Российский технологический университет, 2021. — 95 с. — URL: e.lanbook.com/book/176550 (дата обращения: 27.04.2023). — Режим доступа: по подписке.

8. Сарданашвили, А. Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа : учеб. пособие / А. Г. Сарданашвили, А. И. Львова. — Изд. 6-е, стер. — Санкт-Петербург [и др.] : Лань, 2021. — 253 с. — URL: e.lanbook.com/book/176663 (дата обращения: 27.04.2023). — Режим доступа: по подписке. — ISBN 978-5-8114-8520-8.
9. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа : учеб. пособие / С. А. Ахметов, Т. П. Сериков, И. Р. Кузеев, М. И. Баязитов ; под ред. С. А. Ахметова. — Санкт-Петербург : Недра, 2006. — 871 с.
10. Химия и технология органических веществ. Сырьевая база отрасли : метод. указания к лабораторным работам / Тольяттинский государственный университет ; [сост. В. Е. Стацюк]. — Тольятти : ТГУ, 2008. — 30 с.
11. Химия нефти : методические указания для студентов специальности 240401 «Химическая технология органических веществ и топлива» всех форм обучения / Тольяттинский государственный университет ; сост. И. В. Цветкова. — Тольятти : ТГУ, 2008. — 75 с.
12. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа : учебник / В. Д. Рябов. — Изд. 2-е, испр. и доп. — Москва : Техника, 2004. — 287 с. — ISBN 5-93969-023-8.

ГЛОССАРИЙ

Тема 1. Нефть и нефтепродукты

Верхний концентрационный предел распространения пламени (ВКПР) — максимальная концентрация горючего газа в однородной смеси с окислителем, при котором возможно распространение пламени по смеси.

Виды мониторинга — различают экологический мониторинг, фоновый мониторинг, глобальный мониторинг, региональный мониторинг, импактный мониторинг, климатический мониторинг, биологический мониторинг, мониторинг окружающей среды.

Вредными веществами называются вещества, которые при контакте с организмом человека, в случае нарушений требований безопасности, могут вызвать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья как в процессе работы, так и в отдаленных последствиях.

Горючие ископаемые — нефть, каменный и бурый уголь, газ, антрацит, горючие сланцы, торф.

Групповой анализ нефтей заключается в определении отдельно содержания парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов. Определяют групповой состав бензиновых, керосино-газойлевых и масляных фракций.

Детонационная стойкость — так называют особый режим сгорания топлива в двигателе; появляется в тех случаях, когда после воспламенения топливно-воздушной смеси сгорает только часть топлива, остаток, около 20 %, мгновенно воспламеняется так, что скорость распространения пламени увеличивается в сто раз, а давление нарастает скачками. Резкий перепад давления приводит к образованию ударной волны.

Загрязнение окружающей среды — внесение в среду не свойственных ей химических, физических и биологических агентов; неблагоприятное изменение окружающей среды, которое целиком или частично является результатом деятельности человека, прямо или косвенно влияет на физико-химические свойства природной среды.

Компоненты нефти — углеводороды: алканы, циклоалканы, арены, углеводороды смешанного строения; органические соединения серы, азота, кислорода; смолисто-асфальтеновые вещества; минеральные вещества.

Мониторинг — система наблюдений, измерений, оценки и прогноза состояния окружающей среды в соответствии с заранее подготовленной научно обоснованной программой.

Мониторинг окружающей среды — слежение за состоянием окружающей среды и предупреждение о создающихся критических ситуациях, вредных или опасных для здоровья людей и других живых организмов.

Моторные топлива — относят к классу жидких топлив, предназначенных для использования в двигателях различных конструкций: карбюраторных, воздушно-реактивных, с зажиганием от сжатия.

Нефть — это сложная смесь углеводородов и органических соединений серы, азота и кислорода. Это маслянистая жидкость обычно темно-бурого цвета.

Нефтепродукты — продукты переработки нефти. Продукты переработки нефти разделяют по составу, свойствам, областям применения на 8 групп.

Нижний концентрационный предел воспламенения (НКПВ) — это концентрация горючего вещества в воздухе, ниже которой воспламенение смеси невозможно.

Октановое число — характеризует детонационную стойкость (ДС) углеводородов. Количественной характеристикой является условная единица измерения ДС, численно равная процентному содержанию изооктана в его смеси с гептаном, эквивалентной по ДС испытываемому топливу в стандартных условиях испытания. Для изооктана ДС принята равной 100, а для гептана равной 0.

Температура вспышки — самая низкая температура горючего вещества, при которой над его поверхностью образуются пары или газы, способные вспыхивать в воздухе от источника зажигания, но скорость их образования еще недостаточная для устойчивого горения.

Температура самовоспламенения — температура горючего вещества, при которой оно выделяет пары и газы с такой скоростью, что после воспламенения их от источника возникает устойчивое горение.

Термические процессы переработки нефти — это процессы, протекающие при высоких температурах при атмосферном или повышенном давлении. Основные процессы термической переработки нефти — термический крекинг, пиролиз и коксование.

Термокаталитические процессы переработки нефти – это процессы, проводимые в присутствии катализаторов при повышенных температурах и давлении. Основные процессы термокаталитической переработки нефти – каталитический крекинг, риформинг, гидроочистка, алкилирование, изомеризация, гидрокрекинг.

Технологическая классификация нефтей – классификация, заключающаяся в идентификации нефтей по следующим признакам: содержание серы, содержание фракций, выкипающих до 35 °С, по потенциальному содержанию базовых масел, по индексу вязкости, по содержанию парафинов.

Физико-химические методы разделения нефтей включают обессоливание, обезвоживание, перегонку, экстракцию, кристаллизацию, термическую диффузию.

Физические методы переработки нефти – технологические процессы, не приводящие к изменению структуры углеводородов и их молекулярной массы.

Физико-химические характеристики нефтей включают: плотность, вязкость, температуру застывания, содержание серы, парафина, смол, асфальтенов, тяжелых металлов.

Физико-химические характеристики нефтяных фракций включают: плотность, вязкость, групповой углеводородный состав, температуру помутнения, температуру застывания, октановое число или цетановое число.

Фракционный состав нефтей – определяется простой перегонкой исходной нефти с выделением углеводородов, близких по молекулярной массе в заданном интервале температур.

Характеристики токсичности и пожаро-, взрывоопасности нефти и нефтяных фракций включают группу горючести, температуру вспышки, температуру самовоспламенения, температурные пределы воспламенения.

Химическая классификация нефтей – классификация, построенная в зависимости от преобладания в них углеводородов различных рядов. Различают нефти: метановые, нафтеновые, ароматические.

Химические методы переработки нефти – термические процессы, при осуществлении которых происходит изменение структуры углеводородов и их молекулярной массы.

Цетановое число — характеризует воспламеняемость дизельного топлива. Оценку воспламеняемости дизельных топлив производят сравнением с эталонными топливами или по химическому составу. Цетановым числом называют процентное содержание цетана (гексадекана) в смеси с α -метил-нафталином, эквивалентным по самовоспламеняемости испытываемому топливу при сравнении в стандартных условиях. Цетановое число гексадекана принято равным 100, а α -метил-нафталина — 0.

Элементный состав нефти — содержание углерода, водорода и др.

Тема 2. Синтез органических соединений

Азеотропные смеси — нераздельнокипящие жидкие растворы, т. е. растворы, для которых при данной температуре, давлении и концентрации компонентов составы равновесных фаз (жидкости и пара) одинаковы.

Ионообменные смолы — синтетические органические смолы, высокомолекулярные синтетические соединения с трехмерной гелевой и макропористой структурой, которые содержат функциональные группы кислотной или основной природы, способные к реакциям ионного обмена.

Истинная константа скорости показывает, чему равна скорость реакции, если концентрация каждого из реагирующих веществ равна единице.

Кислотный катализ протекает в присутствии минеральных кислот.

Константа скорости реакции — коэффициент в уравнении скорости химической реакции.

Наблюдаемая константа скорости может зависеть не только от температуры, но и концентрации как реагентов, так и продуктов реакции, а также посторонних веществ.

Порядок реакции по компоненту — показатель степени при концентрации i -компонента реагентов в кинетическом уравнении.

Протонирование — это химический процесс, который происходит в основаниях во время кислотно-основных реакций; с другой стороны, депротонирование — химический процесс, который происходит в кислотах во время кислотно-основных реакций.

Реакция алкилирования — введение алкильного заместителя в молекулу органического соединения. Типичными алкилирующими агентами являются алкилгалогениды, алкены, эпоксисоединения, спирты, реже альдегиды, кетоны, эфиры, сульфиды, диазоалканы.

Реакция этерификации — реакция образования сложных эфиров при взаимодействии кислот и спиртов. Реакция протекает в условиях кислотного катализа.

Образец

Отчет о лабораторной работе

Название работы

Краткая теоретическая часть

Цель работы:

Задачи работы:

Реактивы:

Посуда, приборы, вспомогательные материалы:

Выполнение работы:

Представление экспериментальных данных.

Вычисления и расчеты.

Предоставление графических данных.

Выводы.

Список литературы.

Примечание. Титульный лист оформляется отдельно с указанием Ф. И. О. студентов и преподавателя.

Ответы на вопросы по самоконтролю

Лабораторная работа 1

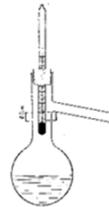
1. Плотность углеводородной фракции увеличивается при увеличении температуры кипения фракции.

2. При увеличении скорости отгона фракции низкокипящие компоненты захватывают высококипящие компоненты фракции.

3. Для углеводородов температура 20 °С и давление 1 атм. являются стандартными.

4. Правильное положение термометра в насадке важно, так как позволяет избежать занижения или завышения температуры.

На рисунке показано правильное положение термометра.



5. Температура начала кипения фракции определяется по температуре первой капли, появляющейся в сборнике продукта.

6. Это относительный показатель, рассчитанный по формуле (1.3), связывающий плотность и показатель преломления со структурой углеводорода.

7. Показатель преломления углеводородной фракции определяется как преломляющая способность углеводородной среды относительно воздуха.

8. Метановыми нефтями называют нефти при содержании в них алканов более 51 %; нафтенно-метановыми – при содержании нафтеновых углеводородов более 25 %, а алканов – менее 25 %.

9. «Нефтяное тело» – это фракция, выделенная из нефти при атмосферном давлении в интервале температур от начала кипения до 300 °С.

10. Принцип аддитивности для нефтяных фракций заключается в том, что физические характеристики углеводородной фракции, а также интерцепт рефракции можно рассчитать, зная групповой состав и показатель для каждой фракции.

Лабораторная работа 2

1. Необходима концентрированная серная кислота с концентрацией не менее 98 %.

2. Свежеперегнанный анилин.

3. Происходит взаимное растворение бензиновой фракции и анилина и образование однородного органического раствора.

4. При охлаждении происходит расслаивание на два несмешиваемых слоя, помутнение предшествует расслоению.

5. С анилином при нагревании смешиваются арены и нафтены, алканы не смешиваются.

6. Перемешивание бензина и серной кислоты осуществляется в делительной воронке, расположенной горизонтально.

7. При смешении бензиновой фракции и серной кислоты последняя вступает в реакцию только с аренами, образуя бензолсульфокислоту, которая выводится из органического слоя, деароматизируется.

8. В бензиновой фракции методом АТ определяются три группы углеводородов.

9. Количество ароматических углеводородов определяют по данным значений первой анилиновой точки.

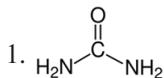
10. Количество нафтеновых углеводородов в бензиновой фракции определяют по данным двух анилиновых точек.

11. Количество парафинистых углеводородов в бензиновой фракции не определяется экспериментально, а рассчитывается после определения ароматических и нафтеновых углеводородов по формуле (2.3)

$$(\text{П} = 100 - (\text{А} + \text{Н})).$$

$$\begin{aligned} 12. \quad \text{RI}_{\text{фр}} &= \text{RI}_{\text{ал}} \cdot 0,2 + \text{RI}_{\text{н}} \cdot 0,5 + \text{RI}_{\text{ар}} \cdot 0,3 = \\ &= 1,0461 \cdot 0,2 + 1,0400 \cdot 0,5 + 1,0627 \cdot 0,3 = 1,0480. \end{aligned}$$

Лабораторная работа 3



2. Готовят при температуре 60 °С, добавляя сухой карбамид до полного насыщения раствора, оставляют на 12 часов и охлаждают до комнатной температуры.

3. Зависит. При увеличении температуры растворимость увеличивается.

4. Структура карбамида в водном насыщенном растворе напоминает форму спирали.

5. Образование кластера по типу «гость – хозяин» без изменения структуры исходных реагентов.

6. Твердые парафины, находящиеся в растворенном виде в керосине при взаимодействии с насыщенным раствором карбамида, удерживаются спиральной структурой карбамида и выделяются в виде твердого осадка при охлаждении из керосина.

7. Этанол является инициатором процесса.

8. Все твердые парафины, находящиеся в растворенном виде в керосине при снижении температуры ниже 0 °С, выпадают в виде мелких твердых образований из раствора.

9. После извлечения твердых парафинов остается депарафинизованная фракция керосина, отличающаяся от исходной только тем, что в ней отсутствуют парафины.

10. Преимущественно углеводороды линейного строения с длиной цепи C10 и выше.

Лабораторная работа 4

1. Метод основан на кристаллизации твердых углеводородов из раствора в смеси полярных и неполярных растворителей.

2. Применяют ацетон, метилэтилкетон, толуол.

3. Метод депарафинизации с растворителем подходит для очистки смазочных масел, дизельного топлива.

4. При температурах ниже 20 °С парафины выделяются в виде твердых ассоциатов, а при повышении температуры парафины растворяются в исходном сырье, что приводит систему в метастабильное состояние и способную к расслоению.

5. Предварительная подготовка заключается в очистке углеводородной фракции от воды, солей и смолисто-асфальтеновых соединений.

6. Учитывается растворимость углеводородных фракций в конкретном растворителе.

7. Степень извлечения парафина из дизельных фракций с растворителем выше, чем с карбамидом.

8. Нет, нельзя.

9. Смесь бензола, толуола и этилбензола разделяют на 2-х колоннах ректификацией.

10. Орто-, пара-, мета-ксилолы разделяют последовательно; сначала ректификацией отделяют орто-ксилол, а пару мета- и параксилолы разделяют кристаллизацией при температуре (-50 °С).

Лабораторная работа 5

1. Загрузка реагентов осуществляется поэтапно: на 1 этапе фенол и вводится кислота, затем смесь нагревается до температуры плавления фенола – 40 °С и отбирается первая проба; далее вводится ацетон и смесь нагревается до заданной температуры.

2. Последовательность загрузки должна обеспечить начало реакции только после введения ацетона.

3. Определяется начальная кислотность смеси – х.

4. Холостая проба – это проба, не содержащая реагентов.

5. Скорость реакции очень зависит от температуры: увеличение температуры на 10 градусов приводит к увеличению скорости реакции в 2–4 раза.

6. Фенол в эксперименте присутствует в большом избытке, изменение его концентрации незначительны, и ими в расчетах пренебрегают.

7. Каждые 20 минут в отбираемых пробах определяется количество свободного ацетона, не вступившего в реакцию.

8. Графическое изображение зависимости концентрации реагента от времени реакции называется кинетической кривой.

9. Константа k' определяется по уравнению (5.4) и включает в себя постоянные величины, не меняющиеся в эксперименте.

10. Константа k'' определяется как произведение постоянных величин: константы скорости реакции и исходной концентрации фенола.

Лабораторная работа 6

1. Загрузка осуществляется в 2 этапа: первоначально загружают катализатор в спирте за 12 часов, а затем вносят кислоту и нагревают до заданной температуры.

2. Началом эксперимента является достижение заданной температуры.

3. Выделение воды в ходе реакции можно наблюдать в насадке Дина – Старка, где происходит расслоение образовавшегося азеотропа.

4. Ароматическое соединение, в частности бензол, вводят в реакцию для образования азеотропа бензол-вода с температурой кипения $69\text{ }^{\circ}\text{C}$, легко отгоняемого из реакционной массы с последующей конденсацией в насадке Дина – Старка.

5. Бензол отгоняют из реакционной массы для количественного определения образовавшегося сложного эфира.

6. Отгонку бензола ведут в интервале $80\text{--}81\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7 Эфирное число – количество гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных и связанных кислот, полученных гидролизом эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого продукта.

8. Реакция гидролиза сложного эфира.

9. Число омыления — количество гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных и связанных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого продукта.

10. Кислотное число — это масса едкого калия (натрия), необходимая для нейтрализации 1 г органического соединения.

11. Водный раствор щелочи используют для определения кислотного числа, спиртовой раствор щелочи — для определения числа омыления.