

Мажукина О.А.



ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Учебное пособие для студентов геологического факультета

2017

Содержание

<i>Введение</i>	4
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	5
I. <i>Лабораторный практикум</i>	8
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА	8
Лабораторная работа №1 Перегонка смеси CCl_4 – бутанол-1	14
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ	15
Лабораторная работа № 2 Количественное определение воды (способ Дина и Старка)	16
ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ	17
Лабораторная работа № 3 Определение состава смесей (о-, м-, п-нитроанилинов и азобензола) по R_f чистых образцов	
ХИМИЧЕСКИЙ ГРУППОВОЙ СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ	18
ПЛОТНОСТЬ	18
Лабораторная работа № 4 Определение плотности ареометрическим способом	21
ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ	22
Лабораторная работа № 5 Определение температуры вспышки в аппаратах закрытого типа	24
ТЕМПЕРАТУРА ЗАСТЫВАНИЯ	25
ВЯЗКОСТЬ	25
Лабораторная работа № 6 Определение удельной вязкости	27
ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ	28
Лабораторная работа № 7 Определение показателя преломления. Расчет молекулярной рефракции	29
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛАТОВ	31
АЛКАНЫ	
Лабораторная работа № 8 Получение и исследование свойств алканов	
ВЫДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ (КАРБАМИДНЫЙ СПОСОБ)	31
Лабораторная работа № 9 Количественное выделение нормальных парафинов	
Лабораторная работа № 10 Качественная проба на присутствие нормальных парафинов	32
АЛКЕНЫ	32
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	
Лабораторная работа № 11 Получение и исследование свойств алкенов	34
Лабораторная работа № 12 Количественное определение непредельных углеводородов (метод йодного числа)	35
АЛКИНЫ	37
Лабораторная работа № 13 Получение и исследование свойств ацетилена	
ИДЕНТИФИКАЦИЯ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	37
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)	39
Лабораторная работа № 14. Химические свойства аренов	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	40
Лабораторная работа №15 Формолитовая реакция	
Лабораторная работа №16 Определение содержания ароматических углеводородов весовым способом (ГОСТ6994-54)	40

Лабораторная работа №17 Метод анилиновых точек	41
КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ	42
Лабораторная работа № 18 Качественное определение фенолов	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ	43
Лабораторная работа № 19 Определение кислотности бензинов, лигроинов, керосинов (ГОСТ 6041-51)	
Лабораторная работа № 20 Определение кислотности масел	43
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ	44
Лабораторная работа № 21 Качественное определение активных сернистых соединений	
Лабораторная работа № 22 Количественное определение тиофена и его гомологов	46
<i>II. Решение теоретических задач</i>	47
Основные физические свойства и характеристики нефтей и газов	
1.1 КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ	
1.2 ПЛОТНОСТЬ	49
1.3 МОЛЯРНАЯ МАССА	51
1.4 СРЕДНЯЯ ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ НЕФТЯНОЙ ФРАКЦИИ.	54
1.5 ВЯЗКОСТЬ	55
Расчеты по уравнениям химических реакций	58
2. КОМПОНЕНТЫ НЕФТЕЙ, ГАЗОВ, НЕФТЕПРОДУКТОВ. СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА	61
2.1. АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	61
2.2.1 АЛКАНЫ	
2.1.2 АЛКЕНЫ	67
2.1.3. АЛКИНЫ	70
2.2. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	73
2.2.1. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (НАФТЕНЬ)	
2.2.2 АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЬ)	77
2.3 ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	82
2.3.1 КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	
2.3.1.1 Фенолы	83
2.3.1.2. Карбоновые кислоты	85
2.3.2. СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА И СЕРЫ	87
2.3.2.1. Азотсодержащие соединения	
2.3.2.2. Соединения, содержащие серу	91
<i>III. Контрольные задания</i>	96
Общая характеристика нефти. Состав нефти. Происхождение нефти. Переработка нефти и газа	
Физические свойства нефти	
Углеводороды	97
1. Алканы	
2. Нафтены (Циклоалканы)	98
3. Арены	99
Гетероатомные соединения нефти	99
Природный и попутный газы. Применение газа	100
Темы учебно-исследовательских работ	101
<i>Список литературы</i>	102

Введение

Энергетические ресурсы играют ведущую роль в современной экономике. Уровень развития производительных сил каждого государства определяется в значительной степени масштабом, потребления энергоресурсов. О важной роли энергоресурсов свидетельствует то обстоятельство, что более 70 % добываемых в мире полезных ископаемых относится к источникам энергии. Основные виды энергоресурсов — уголь, нефть, природный газ, гидроэлектроэнергия и ядерная энергия. В настоящее время нефть — основной источник энергии в большинстве стран мира. Природный газ, открытый тысячи лет назад, стал незаменимым энергоносителем в большей части промышленно развитого мира.

Основной целью курса «Химия нефти и газа» является формирование у студентов компетенций, связанных с освоением основных методов анализа нефти и нефтепродуктов, изучением состава нефти и газа, что необходимо для более глубокого понимания теоретических основ процессов нефтехимической промышленности.

Данная дисциплина охватывает ряд вопросов по нефтяной и газовой промышленности, теориям происхождения нефти и газа, образованию основных классов углеводородов нефти, основным физико-химическим и товарно-техническим свойствам нефти и нефтепродуктов, и методам их определения, составу и эксплуатационным свойствам основных видов топлив и масел, классификации нефтепродуктов.

Данное учебное пособие «Химия нефти и газа» предназначено для студентов геологического факультета, обучающихся по специальности 21.05.02 «Прикладная геология». Оно содержит краткие сведения по основным свойствам, методам получения органических соединений, входящих в состав горючих ископаемых, по основным физико-химическим свойствам нефтей и конденсатов с примерами задач и заданий для самостоятельной работы, а также описание основных лабораторных работ по курсу. Оно поможет сформировать основные представления о веществе горючих ископаемых, без которых невозможно решение современных геохимических, энергетических и экологических проблем, стоящих перед человечеством и воспитание четкой ценностной ориентации направленной на сохранение природы и охрану прав и здоровья человека; сформировать навыки использования базовых знаний в области естественных наук для теоретического и экспериментального исследования, способности использовать современную аппаратуру и оборудование для выполнения научно-исследовательских лабораторных геохимических работ, решения исследовательских профессиональных задач.

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

• Знать:

1. состав, свойства и методы исследования органического вещества пород, природных газов, нефти, торфа, бурых и каменных углей, антрацитов, горючих сланцев;
2. принципы вещественных и генетических классификаций этих горючих ископаемых;
3. основными направлениями переработки каустобиолитов.
4. правила техники безопасности при работе в химической лаборатории, основные методы идентификации органических соединений горючих ископаемых.

• Уметь:

1. в ходе самостоятельной работы анализировать научную литературу с целью получения новых знаний;
2. представлять совокупность полученных знаний и собственных результатов исследований в виде устных отчетов и рефератов;
3. применять навыки проведения эксперимента, полученные в ходе выполнения лабораторных работ и проведении научных исследований;
4. оформлять результаты эксперимента в соответствии с требованиями стандарта.

• Владеть:

1. навыками выполнения основных химических лабораторных операций;
2. навыками определения признаков протекания химических реакций;
3. физико-химическими методами идентификации органических молекул, входящих в состав горючих ископаемых;
4. навыками формулирования выводов на основе проведенного эксперимента и сделанных наблюдений.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

I. Общие правила работы

1. Во время работы в лаборатории соблюдайте чистоту, тишину и порядок. Беспорядочность, поспешность или неряшливость часто приводят к повторению работы и даже к несчастным случаям с тяжелыми последствиями. Поэтому запрещается посторонним лицам посещать студентов, работающих в лаборатории, и отвлекать их.
2. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя. Категорически запрещается работать одному.
3. Приступайте к каждой работе только с разрешения преподавателя и после полного усвоения всех её операций. Запрещается производить какие бы то ни было работы, не связанные непосредственно с выполнением задания.
4. Перед проведением каждой операции тщательно осмотрите аппаратуру и посуду, убедитесь в том, что установка или прибор собран правильно и что взятые химические вещества соответствуют указанным в работе.
5. В лаборатории следует работать в халатах из хлопчатобумажной ткани, застегивающихся спереди; такой халат в случае воспламенения можно легко с себя сбросить.
6. Рабочее место содержите в чистоте и порядке, не загромождайте его посудой, бумагой. Запрещается держать на лабораторных столах портфели, сумки и другие посторонние предметы.
7. Не пейте в лаборатории воду, не принимайте пищу, не курите.
8. Во время работы не следует касаться руками лица: многие органические вещества сильно раздражают кожу, а при попадании на слизистую оболочку глаз вызывают сильное жжение и последующее воспаление.
9. Нельзя нагревать закупоренными никакие сосуды или аппараты, кроме специально предназначенных для такого нагревания. При перегонках нельзя наглухо присоединять приемник – это может вызвать взрыв.
10. Во время нагревания жидкостей или твердых тел в пробирках (или колбах) не направляйте отверстие сосуда на себя или на соседей, не заглядывайте в пробирки, (колбы) сверху, так как в случае возможного выброса нагретого вещества может произойти несчастный случай.
11. Нагревание пробирок и других стеклянных сосудов следует производить очень осторожно и постепенно перед нагреванием на голом огне, песчаной бани пробирка или сосуд должна быть вытерты снаружи насухо.
12. Категорически запрещается пробовать какие-либо вещества на вкус. Определять запах соединения можно, осторожно направляя к себе его пары легким движением руки.
13. Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей, растворителей, смол, сильно пахнущих жидкостей. Сливайте указанные вещества в предназначенные для них специальные склянки, находящиеся в вытяжных шкафах.
14. Не бросайте в раковину бумагу, песок, вату, битое стекло и другие твердые вещества.
15. Склянки с веществами или растворами нельзя поднимать или переносить, держа за горлышко. Их берут, схватывая рукой сбоку. Большие склянки берут за горлышко, поддерживая другой рукой дно склянки.
16. Категорически запрещается оставлять действующую установку без присмотра.

17. При всех работах с металлическим натрием, концентрированным раствором аммиака, едкими щелочами, кислотами, взрывчатыми веществами надевайте на глаза защитные очки со стеклами «триплекс». Помните, что для роговицы глаз особенно опасны щелочь и аммиак.

18. При работе с металлическим натрием соблюдайте особую осторожность. Ни в коем случае не допускайте соприкосновения его с водой, так как может произойти сильный взрыва, пожар в несчастный случай. Нельзя брать натрий руками, а пинцетом или щипцами. Все работы с натрием следует проводить только надев защитные очки.

19. Диэтиловый эфир, ацетон, петролейный эфир и другие горячие и легко воспламеняющиеся жидкости нельзя нагревать на голом огне, на сетке, вблизи открытого огня. Эти вещества нагревают и отгоняют на электрической, водяной или воздушной бане со скрытыми нагревательными элементами.

II. Тушение местного пожара и горящей одежды

1. При возникновении пожара немедленно выключите газ к электроприборам, уберите все горючие вещества подальше от огня, засыпьте песком или покройте войлочным, шерстяным, или асбестовым одеялом очаг пожара. Большое пламя тушат с помощью углекислотных огнетушителей.

2. Если загорится одежда, пострадавшего следует облить водой или немедленно повалить на пол и накрыть войлочным или шерстяным одеялом, которое не снимают до тех пор, пока не погаснет пламя. Можно потушить пламя, перекачываясь по полу.

3. О сильном пожаре следует тотчас же сообщать дежурному пожарной охраны.

III. Первая помощь при ожогах, и других несчастных случаях

1. При термических ожогах немедленно сделайте длительную примочку обожженного места 0,5%-ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом, затем нанесите на пораженный участок мазь от ожогов.

2. При ожогах кислотами пораженное место промойте 10-15 минут проточной водой, а затем 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия. Если поражены глаза, то после длительной обработки водой промойте 2-3%-ным раствором гидрокарбоната натрия и направьте пострадавшего к врачу,

3. При ожогах едкими щелочами хорошо промойте обожженное место проточной водой, затем 1%-ным раствором уксусной кислоты. При попадании растворов щелочей в глаза их сразу же обильно промойте водой, а затем 0,5%-ным раствором борной кислоты; далее необходимо немедленно обратиться к врачу.

4. При ожогах кожи бромом быстро смойте его большим количеством спирта и смажьте пораженное место мазью от ожогов.

5. Если на кожу попадает разъедающее органическое вещество, то промывание водой в большинстве случаев бесполезно. Нужно проминать подходящим растворителем (спиртом, эфиром). Применять растворитель надо по возможности быстро и в большом количестве. Органические растворители облегчают проникновение вредных веществ через кожу, а поэтому надо избегать образования на коже концентрированных растворов.

6. При раздражении дыхательных путей парами брома следует вдыхать пары этилового спирта, затем выйти на свежий воздух.

7. При порезах стеклом удалите из раны видимые осколки стекла, обработайте рану 3%-ным спиртовым раствором йода и наложите повязку. При сильном непрекращающемся кровотечении, особенно в случае повреждения артерии, рекомендуется наложить жгут выше раны, после чего пострадавшего следует направить к врачу.

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н. Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО

I. Лабораторный практикум

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕФТИ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА

Нефть — жидкий горючий минерал—представляет собой сложную смесь углеводородов различного молекулярного веса и химического строения с примесью, иногда очень значительной, сернистых, кислородных, азотистых и смолистых веществ. Нефть различных месторождений неодинакова по своему составу. Изучение химического состава нефти начинается с ее фракционирования, то есть разделения на фракции, отличающиеся друг от друга величиной молекул и пределами выкипания. Методы разделения основаны на различии физических, поверхностных и химических свойств разделяемых компонентов. При переработке и исследовании нефти используются следующие методы разделения: перегонка, кристаллизация, экстракция, адсорбция, лежащая в основе хроматографии и др.

Наиболее распространенный метод фракционирования — перегонка. Существует несколько видов перегонок: при атмосферном давлении, в вакууме, с водяным паром, азеотропная и молекулярная.

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

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

1. Бензиновая фракция (от начала кипения до 180°C) - смесь легких метановых (C₅-C₉), ароматических и нафтеновых углеводородов.
2. Керосиновая фракция (180-270°C) - содержит углеводороды C₁₀-C₁₅, используется в качестве компонента моторного топлива для реактивных и дизельных двигателей, для бытовых нужд (осветительный керосин).
3. Газойлевая фракция (270-350°C) содержит углеводороды C₁₆-C₂₀, может быть использована в качестве компонента дизельного топлива, а также в качестве сырья для крекинга.
4. Мазут - нефтяной остаток, кипящий выше 350°C. Разгонка мазута на фракции осуществляется в вакууме для предотвращения его термического разложения. При этом получают технические масла: соляровое, трансформаторное, веретенное, машинное и др.

Перегонка при атмосферном давлении применяется для выделения веществ с температурой кипения не выше 300°, а так же для разделения легкокипящих углеводородов. В процессе перегонки при постепенно повышающейся температуре компоненты нефти отгоняются в порядке возрастания их температур кипения. Отбирая фракции в заранее заданных температурных интервалах и измеряя их количество, получают представление о фракционном составе, под которым понимают количественное содержание веществ нефти, выкипающих в определенных температурных границах.

Перегонка нефти в лабораториях производится в стандартных приборах разгонки (ГОСТ 2177-59). В учебных лабораториях разгонка нефти проводится упрощенным способом на обычных лабораторных установках для перегонки жидкостей. Перегонка при атмосферном давлении проводится путем нагревания до кипения жидкости, помещенной в колбу с отводной трубкой (колба Вюрца) для отвода паров кипящего вещества в холодильник (рис. 1). Температуру кипения контролируют термометром, вставленным в колбу на пробке так, чтобы верхний край ртутного шарика приходился на уровне нижнего края отводной трубки колбы. Перегоняемая жидкость должна занимать от половины до ²/₃ объема. Для конденсации паров применяется холодильник Либиха, который соединяется с колбой при помощи пробки, надетой на отводную трубку. Конец отводной трубки выходит

из пробки на 2,5—4 см и не касается стенок. Размер холодильника должен обеспечивать полную конденсацию паров. Водой для охлаждения холодильника пользуются только при перегонке жидкостей, кипящих ниже 150°. Соединения, кипящие при более высоких температурах, перегоняются с воздушными холодильниками. Холодильник соединяют с приемником посредством изогнутой трубки — алонжа. В качестве приемников применяют плоскодонные колбы или мерные цилиндры. При перегонке легкокипящей нефти приемник ставят в стакан с водой. Вода в стакане в течение перегонки должна иметь температуру $20 \pm 5^\circ$.

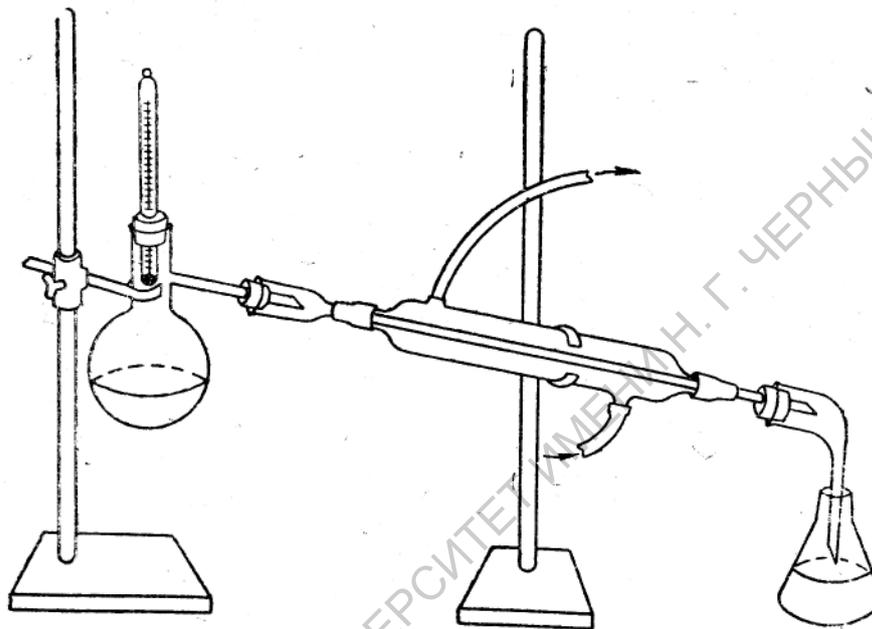


Рис. 1. Стандартный прибор на шлифах для перегонки жидкостей.

Пределы температур кипения фракций в значительной мере условны и могут колебаться на несколько градусов в зависимости от назначения продукта. Примерные интервалы температур кипения и состав основных фракций, получаемых при перегонке нефти, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температура кипения и состав фракций

№ фракции	Название продукта	T выкипания, °C	Число углеродных атомов в молекулах углеводородов, составляющих главную часть фракции
I	Петролейный эфир	от начала кипения	5 – 7
II	Легкий бензин	до 100	6 – 8
III	Лигроин (тяжелый бензин)	100 – 150	8 – 14
IV	Керосин	150 – 200	12 – 18
V	Дизельное топливо	200 – 300	16 – 25
VI	Смазочные масла	250 – 400 выше 300	20 – 70

Таким образом, в результате перегонки нефть разделяется на несколько фракций, используемых в качестве моторного топлива или смазочного масла. Современная техника предъявляет весьма высокие требования к качеству этих продуктов. Надо, чтобы каждый из них строго соответствовал определенным стандартам. Поэтому весьма важно, чтобы каждая фракция имела строго определенные температурные пределы выкипания, в значительной степени определяющие и химический состав фракций.

Для более полного разделения светлых продуктов нефти (то есть бензино-

керосиновых фракций) полученный дистиллят подвергают повторной перегонке с дефлегматором высотой около 20 см и диаметром 1—1,5 см.

Сущность действия дефлегматора состоит в том, что вследствие охлаждения наружным воздухом часть паров перегоняемой смеси конденсируется. Сконденсировавшиеся пары, называемые флегмой, стекают обратно в колбу, обогащаясь высококипящим компонентом, а пары, которые летят дальше, обогащены низкокипящим компонентом. Устройство дефлегматоров обеспечивает хороший контакт между стекающей вниз жидкостью (флегмой) и поднимающимся вверх паром. В образовавшейся противоточной системе происходит непрерывный тепловой и материальный обмен, в результате которого стекающая вниз жидкость обогащается высококипящим компонентом, а пары более летучих компонентов, проходят в отводную трубку дефлегматора и через холодильник, конденсируясь в жидкость, поступают в приемник.

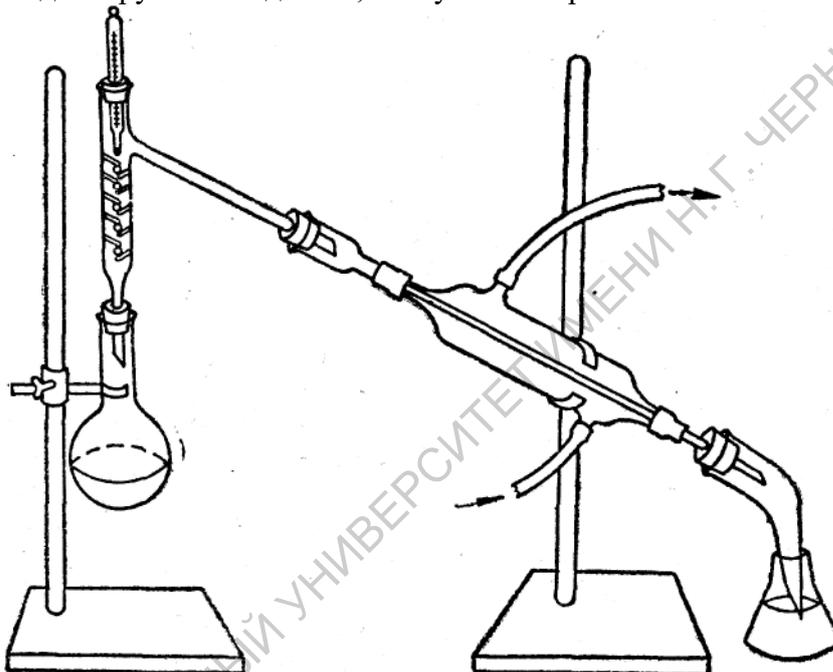


Рис. 2. Стандартный прибор на шлифах для фракционной перегонки жидкостей

Фракционная перегонка из колбы с дефлегматором дает лучшие результаты (рис 2), чем больше высота дефлегматора. Нагревание колбы регулируют так, чтобы первая капля упала в приемник не позднее 25 минут и не раньше 15 минут после начала нагревания. Скорость перегонки должна быть 10—15 капель в 10 секунд. Каждую фракцию собирают в заранее взвешенные приемники.

При разгонке собирают так называемые «стандартные» фракции (в °С):

I	фракция до 60
II	» до 60 - 95
III	» до 95 - 122
IV	» до 122 - 150
V	» до 150 - 175
VI	» до 175 - 200
VII	» до 200 - 250
VIII	» до 250 - 300

После разгонки взвешивают приемники с фракциями и вычисляют вес и процентное содержание фракций.

Перегонка в вакууме, то есть при пониженном давлении, применяется для разделения высокомолекулярных соединений (смазочных масел, твердых парафинов, мазута и др.), разлагающихся при температурах выше 300°. Для большинства органических (соединений

понижение давления до 20 мм рт. ст. снижает температуру кипения на 100—120°. При остаточном давлении 0,02—0,05 мм рт.ст. температура кипения веществ понижается примерно на 200°. Иногда для окончательного разделения низкокипящих углеводородов также применяют вакуум, так как при понижении давления разница между температурами кипения значительно увеличивается. Два углеводорода, кипящие при атмосферном давлении при одинаковой температуре или в очень близких пределах, могут иметь различные температуры кипения при пониженном давлении. Влияние вакуума на температуры кипения различных углеводородов неодинаково. Наибольшее понижение температуры кипения наблюдается у ароматических углеводородов, затем у циклоалканов, наименьшее — у парафинов.

Перегонка с водяным паром служит для разделения масляных фракций. Перегонка с паром позволяет выделить высококипящий компонент при атмосферном давлении и температуре, при которой давление его пара становится равным атмосферному. Температура кипения смеси двух несмешивающихся жидкостей всегда ниже температур кипения каждого из компонентов смеси, так как общее давление насыщенного пара таких несмешивающихся жидкостей, согласно закону Дальтона, равно сумме парциальных давлений ее компонентов.

Например, перегонку с водяным паром применяют для того чтобы исследовать более высококипящие фракции нефти, остаток, полученный после отгонки фракций до 300° — мазут (рис. 3).

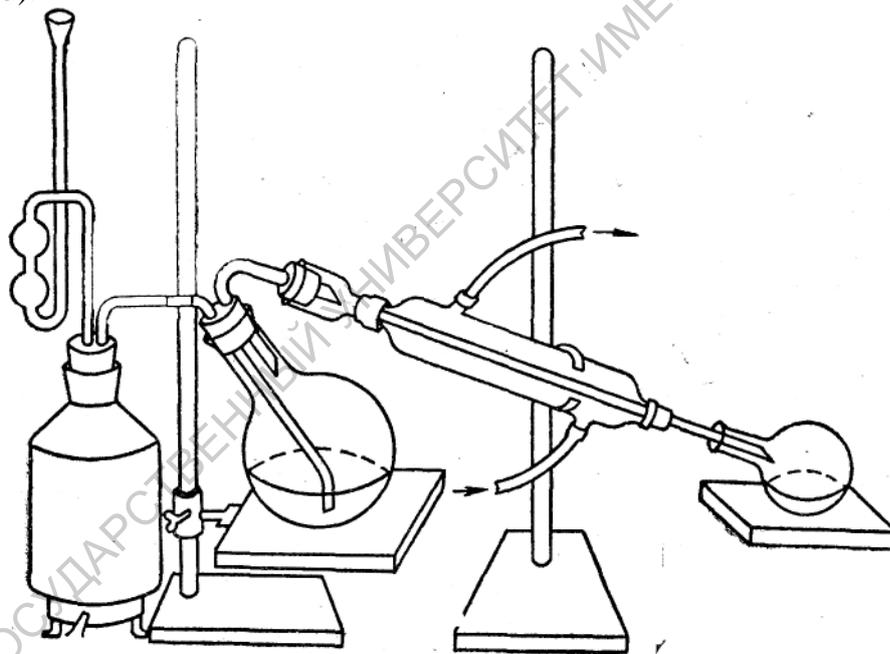


Рис. 3 Стандартный прибор на штифтах для перегонки с водяным паром

В железный куб или колбу наливают 50 мл мазута. Куб имеет доходящую почти до дна трубку для ввода перегретого пара, термометр для замера температуры в жидкости и трубку для отвода масляных и водяных паров. Отводную трубку присоединяют к воздушному холодильнику, соединенному, в свою очередь, с водяным холодильником. Оба холодильника металлические. Когда установка собрана, мазут нагревают и при 250° вводят водяной пар, перегретый до, 250—300°. Количество пара регулируют по водяному конденсату. Перегонку ведут таким образом, чтобы температура мазута не поднималась выше 360°. Фракцию собирают в конические колбы или мерные цилиндры. По окончании перегонки фракциям дают отстояться для разделения воды и масла и взвешивают. Вес воды определяют по делениям градуированного цилиндра. Затем дистиллаты отделяют от воды; если нужно, фильтруют и анализируют.

Азеотропная перегонка применяется для разделения узких фракций бензина, когда применение вакуума не дает хороших результатов. На практике чаще всего приходится

встречаться с азеотропами, которые образуют ароматические углеводороды с алканами и цикланами. Азеотропными смесями называются постоянно кипящие смеси двух или более взаимно растворимых веществ, которые путем обычной перегонки или ректификации разделить невозможно. Разделение таких смесей становится возможным, если к ним добавить третий растворимый в воде компонент — низкокипящие спирты, эфиры или кислоты. Добавленное вещество с одним из углеводородов дает новый азеотроп, освобождая при этом второй компонент, который может быть выделен. Добавленный неуглеводородный компонент в дальнейшем отмывается водой и таким путем нераздельно кипящая смесь разделяется на два индивидуальных компонента. Известно, что в процессе перегонки при атмосферном давлении бензол образует азеотропы со всеми парафинами и нафтенами, кипящими в пределах 68—100° (табл. 2). Примером азеотропа может служить смесь из 95,5% этилового спирта и 44,5% воды, кипящая при 78,15°. Вода кипит при 100°, а безводный этиловый спирт — при 78,3°. Для получения безводного этилового спирта к азеотропной смеси спирта с водой добавляется третий компонент — бензол. При фракционированной перегонке вначале перегоняется тройная смесь бензола, спирта, воды с температурой кипения 64,85°, содержащая 7,4% воды, 18,5% спирта и 74,1% бензола по объему. Далее собирается двойная азеотропная смесь бензола, и спирта с т. кип. 68,24°, содержащая 32,4% спирта и 67,6% бензола, и, наконец, при 78,3° перегоняется безводный этиловый спирт.

Таблица 2

Двойные азеотропные смеси углеводородов

Компонент А	Т _{кип.} , °С	Компонент В	Т _{кип.} , °С	Азеотропная смесь		
				Т _{кип.} , °С	Содержание в % компонента А	
					весовых	объемных
Бензол	80	п-гексан	68,9	68,8	5,0	2
”	”	п-гептан	98,4	80,1	99,3	99,1
”	”	2,2-диметилпентан	79,2	75,8	46,3	
”	”	2,3-диметилпентан	89,8	79,2	79,5	76,4
”	”	2,4-диметилпентан	80,6	75,2	48,4	
”	”	2,2,3-триметилбутан	80,8	76,6	50,5	
”	”	2,2,4-триметилпентан	99,2	80,1	97,9	97,1
”	”	метилциклопентан	71,8	71,4	10,0	
”	”	циклогексан	80,7	77,5	55,0	

Молекулярная перегонка применяется для разделения некоторых высокомолекулярных фракций парафинов, масел и остаточных нефтяных продуктов. Принцип ее состоит в том, что при температурах 50—300° и сильном разрежении (10^{-5} — 10^{-8} мм рт. ст.) с нагретой поверхности расплавленного вещества свободно испаряются молекулы при температурах ниже их температур кипения. Средняя длина пробега молекулы до столкновения ее с другими молекулами при таком вакууме достигает 1—5 см. Следовательно, если в приборе для перегонки поместить холодную поверхность на расстоянии, меньшем длины свободного пробега молекул, молекулы из газовой фазы будут конденсироваться на этой поверхности и возможен последовательный отбор конденсата. Разделение высокомолекулярных соединений нефти на фракции при молекулярной перегонке происходит не по температурам кипения, а по величине Молекулярного веса, так как их упругости пара пропорциональны молекулярному весу.

Кристаллизация. Этот метод применяется для удаления из; нефти углеводородов с высокой температурой плавления. К ним относятся твердые парафины, нафталин и его гомологи, а также гомологи антрацена и фенантрена. Из легких углеводородов сравнительно высокой температурой плавления обладают бензол (+ 5,5°) и циклогексан (+ 6,4°). Углеводороды; выделяют простым вымораживанием или кристаллизацией из; растворителя. Растворитель по возможности должен являться одновременно и осадителем для отделяемых кристаллизацией веществ. Во всяком случае, он должен растворять

высокоплавкие соединения значительно хуже, чем низкоплавкие. Применение растворителя снижает вязкость продукта, которая при низких температурах мешает кристаллизации. В качестве растворителей применяют эфир, смесь спирта и эфира, смесь изоамилового и этилового спиртов, ацетон-толуоловую смесь и другие.

Мешают кристаллизации смолистые вещества нефти и некоторые углеводороды. Например, бензол при охлаждении легко выпадает вместе с парафинами и нафтенами из фракций бензина. В присутствии толуола температура начала кристаллизации бензола сильно понижается. При исследовании парафинов и церезинов применяется дробная кристаллизация. При дробной кристаллизации из одной и той же порции твердого нефтепродукта отбирают фильтрованием фракции при постепенно понижающейся температуре (через 10°). Этим методом объединяют твердые углеводороды с близкими температурами плавления.

Экстракция. Метод основан на неодинаковой растворимости составных частей нефти в различных растворителях и применяется для разделения смазочных масел, а также для выделения бензиновых и керосиновых фракций. Существует несколько способов экстрагирования. В некоторых случаях исследуемую фракцию обрабатывают растворителем, который избирательно извлекает из нее некоторые составные компоненты. Например, жидкий сернистый ангидрид хорошо растворяет смолистые вещества, ароматические и непредельные углеводороды, но не действует на парафины и нафтены. Часто применяют парные растворители, из которых один растворяет все компоненты фракции, а другой высаживает из раствора часть из них. Примерами парных растворителей являются бензол—ацетон, бензол—сернистый газ, амиловый спирт—этиловый спирт. При исследовании высокомолекулярных потоков нефти используют метод дробной экстракции. Сущность его заключается в том, что в одном и том же растворителе, например в ацетоне, при разной температуре растворяются вещества с различной критической температурой растворения и близкого строения. Экстрагирование осуществляют с помощью делительных воронок или специальных приборов-экстракторов.

Адсорбция. Разделение органических соединений методом адсорбции было впервые применено русским ученым М. С. Цветом. Его исследования легли в основу хроматографии—метода, широко применяемого в настоящее время для анализа самых разнообразных веществ в том числе для анализа углеводородов. В настоящее время существует много методов хроматографического анализа как качественных, так и количественных. При исследовании нефти, газа, нефтепродуктов и смесей углеводородов в основном применяются следующие виды хроматографии: газо-адсорбционная, хроматермография, жидкостная, адсорбционная, газо-жидкостная или распределительная.

Хроматография на колонке (жидкостная, адсорбционная). Метод разделения жидких смесей основан на распределении разделяемых компонентов между двумя фазами, одной из которых является неподвижный слой твердого адсорбента с большой поверхностью, а другой—поток, фильтрующийся через неподвижный слой. Одни компоненты легче удерживаются на поверхности адсорбента, чем другие. Для разделения нефтяных фракций в качестве адсорбентов применяют активированные глины, уголь и, особенно часто, силикагель.

Исследуемую смесь, часто в среде растворителя, пропускают через колонку с адсорбентом. Затем пропускают растворитель, являющийся десорбентом, и собирают равными порциями продукт, стекающий из колонки, до тех пор, пока не будет идти чистый растворитель. Контроль за составом отбираемых фракций чаще всего ведут по показателю преломления. Для более четкого разделения десорбируемых групп углеводородов применяют иногда флюоресцентные индикаторы. Эти индикаторы, вводимые вместе с пробой, позволяют по окраске видеть прямо в колонке границы адсорбционных зон. Собранные фракции освобождают от растворителя и подвергают дальнейшему исследованию. Для лучшего фракционирования этот процесс можно повторить.

При адсорбции на силикагеле отдельные компоненты нефти и нефтепродуктов

адсорбируются в следующем порядке: смолистые вещества, азотсодержащие, кислородсодержащие и сернистые соединения, ароматические углеводороды, диолефины, циклоолефины, алифатические моноолефины, нафтеновые и парафиновые углеводороды. Метановые и нафтеновые углеводороды легче других десорбируются; для их выделения используют изооктан, петролейный эфир. Для удаления ароматических углеводородов требуются такие растворители, как ацетон, (бензол, этанол или метанол. Вместе с ароматическими углеводородами могут выделиться сернистые соединения и смолы. Для их отделения выделяемые фракции еще раз пропускают через колонку с силикагелем. Метод адсорбции позволяет количественно отделить парафино-нафтеновую часть от ароматической, парафины нормального строения — от изопарафинов и нафтенов, углеводороды — от смолистых веществ.

Лабораторная работа №1 Перегонка смеси CCl_4 – бутанол-1

В колбу Фаворского наливают 20 мл смеси CCl_4 и бутанола-1 (1:1). В колбу бросают кусочек пемзы, чтобы обеспечить равномерное кипение жидкости. Колбу закрывают пробкой с термометром. Термометр укрепляют таким образом, чтобы ртутный шарик был на 0,5 см ниже отводной трубки и не касался стенки.

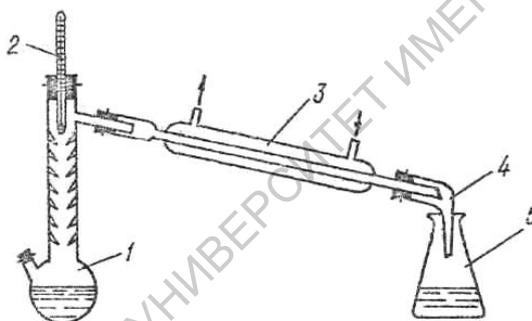


Рис.4 Прибор для фракционной перегонки:

1 - перегонная колба; 2 - термометр; 3 - холодильник; 4 – алонж; 5 – приемник

Колбу ставят в песчаную баню, закрепляют на штативе лапкой, соединяют с холодильником Либиха. На конце холодильника укрепляют алонж, конец которого должен быть опущен в приемник. После того, как установка будет проверена, подключают к холодильнику воду и начинают осторожное нагревание. Жидкость в колбе закипает и начинается перегонка. Замечают начальную температуру кипения (когда с конца холодильника упадет первая капля). Нагрев колбы регулируют таким образом, чтобы обеспечить равномерное кипение (одна капля в секунду, падающие в приемник капли можно считать). При перегонке собирают три фракции в следующих температурных интервалах:

1. от начала перегонки до 91° ;
2. $91-104^\circ$;
3. $104-118^\circ$.

После того, как начнется перегонка и отгонится 1 мл вещества, 2-3 мл отбирают в сухую пробирку. Когда в колбе останется 5 мл жидкости, 2-3 мл третьей фракции также собирают в сухую пробирку. Эти отгоны используют для определения показателя преломления.

Нельзя перегонять досуха!

По окончании перегонки определяют показатели преломления фракций и измеряют объем всех фракций и остатка в колбе мерным цилиндром. Рассчитывают выходы всех

фракций и остатка в объемных процентах, определяют потери. Полученные результаты вносят в таблицу 3.

Перегонка смеси CCl_4 – бутанол-1

Таблица 3

Фракция	Т. кип., °С	Объем, мл	Выход, %	n_D^{20}
1	...-91
2	91-104	–
3	104-118
остаток	–	–
потери	–	–

Сравнивают экспериментально найденные значения n_D^{20} первой и третьей фракций с литературными данными для CCl_4 и бутанола-1, рассчитывают молекулярную рефракцию – MR_D .

Литературные данные

Таблица 4

Вещества	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	М
Бутанол-1	118°	1,3975	0,8096	74,1
CCl_4	76,8°	1,4631	1,5940	153,8

При оформлении настоящей работы необходимо сделать рисунок – схему установки для перегонки.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ

Вода может содержаться в нефти и нефтепродуктах или в виде простой взвеси, которая легко отстаивается при хранении, или в виде эмульсии. Наличие воды в нефтепродуктах нежелательно, в особенности в нефтепродуктах, применяемых при очень низких температурах. При этих температурах растворенная влага начинает выпадать в виде кристаллов льда, что может вызвать серьезные осложнения при применении таких нефтепродуктов. Максимальная растворимость воды в граммах на 100 г нефтепродукта приведена в таблице:5

Таблица 5

Растворимость воды, г на 100 г

Температура, °С	бензола	бензина	трансформаторного масла
5	0,034	0,003	0,011
25	0,072	0,007	0,024
50	0,161	0,025	0,054
75	0,318	0,057	0,105

В зависимости от природы нефтепродукта применяют различные способы определения наличия воды. Присутствие воды в светлых нефтепродуктах: бензине, керосине, реактивных и дизельных топливах, бензоле и т.д. определяют по способу Клиффорда. Для определения воды в смазочных маслах и других темных нефтепродуктах используют пробу на «потрескивание». Количественное содержание воды в нефтепродуктах определяют по способу Дина и Старка. Этот метод наиболее доступен и достаточно точен.

Качественное определение влаги по способу Клиффорда

Испытуемый продукт встряхивают в делительной воронке с сухим марганцовокислым калием. При наличии влаги образуется быстро исчезающая слабо-розовая окраска.

Качественное определение воды (проба на потрескивание)

В тщательно вымытую и просушенную теплым воздухом стеклянную пробирку длиной 120—150 мм и диаметром 10—15 мм наливают слой испытуемого продукта высотой 80—90 мм. Пробирку закрывают пробкой, в отверстие которой вставляют термометр со шкалой 0—200°C таким образом, чтобы шарик его находился на равных расстояниях от стенок пробирки и на высоте 20—30 мм от дна пробирки.

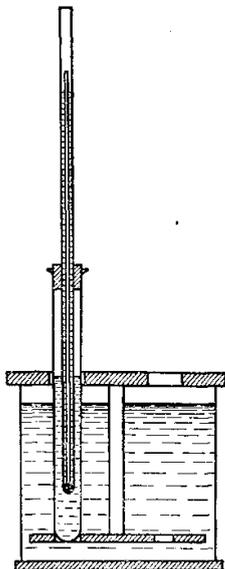


Рис. 5 Прибор для определения воды по методу потрескивания

Для нагревания пробирки с маслом используют баню, которая представляет собой цилиндрический сосуд диаметром 100 мм и высотой 90 мм. На расстоянии 10 мм от дна бани прикреплен металлический круг, в котором имеются два отверстия для термометра и пробирки (рис. 5). Баню наполняют на высоту 80 мм минеральным маслом с температурой вспышки не ниже 240°C и нагревают до $175 \pm 5^\circ\text{C}$. Пробирку с испытуемым продуктом вставляют вертикально в нагретую баню и наблюдают за ней несколько минут (до достижения температуры в пробирке 150°C). При наличии в испытуемом продукте влаги он начинает пениться, слышится треск, пробирка вздрагивает, а капли продукта на стенках верхней части пробирки мутнеют.

В тех случаях, когда содержание воды в исходной нефти не превышает 5—8% и нефть не очень пенится при перегонке, для количественного определения воды удобнее воспользоваться перегонкой с соответствующим растворителем по способу Дина и Старка (ГОСТ 2477-44).

Лабораторная работа № 2 Количественное определение воды (способ Дина и Старка)

Прибор Дина и Старка состоит из круглодонной колбы, приемника и холодильника.

Приемник представляет пробирку с конической градуированной на 10 мл нижней частью. Обратный холодильник имеет гладкую внутреннюю трубку, конец ее косо срезан (рис. 6).

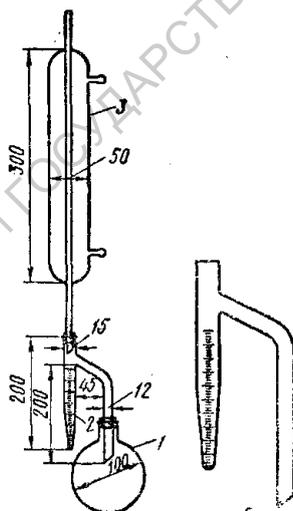


Рис. 6 Прибор для определения воды по методу Дина Старка

Ход определения. Испытуемый нефтепродукт тщательно перемешивают и отвешивают в круглодонную колбу прибора 100 г, добавляют туда же 100 мл обезвоженного растворителя (толуола). Смесь растворителя и нефтепродукта перемешивают и бросают в нее несколько кусочков пемзы для равномерного кипения. Нижний конец отводной трубки приемника вставляют в горло колбы, опустив его не более чем на 1,5—2 см. В верхнем конце градуированной пробирки укрепляют конец форштоса холодильника, нижний кососрезанный

край которого должен приходиться на середину отводной трубки. Холодильник непрерывно охлаждается водой. Нагрев колбы регулируют так, чтобы из холодильника капало 2—4 капли в секунду. Конденсирующиеся в холодильнике пары стекают в пробирку,

причем вода собирается в ее нижней градуированной части. Если пробирка наполнится жидкостью полностью, то избыток ее стекает по отводной трубке в колбу. Перегонку продолжают до тех пор, пока уровень воды в пробирке не перестанет изменяться, но не более 1 часа. Содержание воды в весовых процентах (W) вычисляют по формуле

$$W = \frac{v}{g} \times 100$$

где v — объем воды в приемнике-ловушке, мл; g — навеска продукта, г.

Содержание воды в объемных процентах (W_1) рассчитывают по формуле

$$W_1 = \frac{v\rho}{g} \times 100$$

где ρ — плотность испытуемого продукта при температуре опыта, г/см³. Разница между двумя параллельными определениями не должна превышать 0,2 мл. Если количество воды меньше 0,025 мл (половины нижнего деления ловушки), то считают, что вещество содержит следы воды.

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ.

Лабораторная работа № 3 Определение состава смесей (о-, м-, п-нитроанилинов и азобензола) по R_f чистых образцов

Перед выполнением работы следует получить у лаборанта или преподавателя смесь веществ, содержащую 2-3 компонента, и набор 4 чистых соединений-свидетелей, которые могут входить в исследуемую смесь: о-нитроанилин, м-нитроанилин, п-нитроанилин и азобензол.

На матовое стекло размером 13×18 см, помещенное в специальный станок (рис. 7), насыпают слой оксида алюминия, просеивая его через капроновый чулок, сложенный в три слоя. Медленным перемещением металлического валика по стеклянной пластинке получают ровный слой адсорбента. Края пластинки (левый и правый) на 5-7 мм должны быть свободны от адсорбента. На расстоянии 1,5-2,0 см от нижнего края пластинки на стартовую линию наносят пробы стандартных растворов веществ и смеси веществ (0,1-0,5% растворы веществ в этиловом спирте). Точки нанесения должны находиться на одной прямой на расстоянии 1,5-2 см друг от друга. Каждый раствор наносят своим капилляром, лишь слегка при этом касаясь слоя адсорбента, чтобы избежать его нарушения. Для этого капилляр опускают в адсорбент перпендикулярно пластине. Площадь пятна должна быть минимальной.

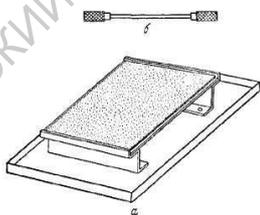


Рис.7 Приспособление для нанесения незакрепленного слоя оксида алюминия на пластинку: а - станок; б - валик для разравнивания слоя адсорбента

Рис.8 Хроматографическая камера с пластинкой

После нанесения проб веществ, ждут, когда растворитель испарится. Пластинку помещают в хроматографическую камеру, представляющую собой кристаллизатор, закрывающийся шлифованным стеклом (рис. 8). В камеру предварительно наливают ~20 мл смеси гексана, диизопропилового эфира и ацетона в соотношении 1:2:0,5. Пластинка устанавливается наклонно на специальной подставке так, чтобы край ее ниже стартовой линии находился в жидкости. Сверху

кристаллизатор закрывают стеклом. Пластинку вынимают из кристаллизатора, когда фронт растворителя находится на расстоянии 1,0-1,5 см от верхнего края пластинки. Отмечают линию фронта растворителя. Пластинку оставляют на воздухе для высушивания. Если пятна хорошо видны, их обводят карандашом, отмечают линию фронта и следы нанесенных проб на стартовой линии. Если пятна видны плохо, то пластинку помещают в эксикатор с парами йода. Через 10-15 минут пластинку вынимают и оставляют на воздухе для испарения избытка йода. При этом на светлом фоне образуются окрашенные пятна веществ (проявление пятен). Пятна отмечают, а затем снимают хроматограмму на пергаментную бумагу, предварительно удалив с пластинки адсорбент.

Рассчитывают значения R_f (фактор замедления) для стандартных растворов и опытного образца по формуле: $R_f = \frac{x}{y}$, где x – расстояние в мм, пройденное веществом, т.е. расстояние от линии нанесения (линия старта) до центра пятна. y – расстояние в мм, пройденное растворителем от линии старта до линии фронта растворителя. Путем сравнения R_f определяют, какие вещества входят в исследуемую смесь.

Хроматограмма, имеющая соответствующие подписи, вклеивается в лабораторный журнал студента.

ХИМИЧЕСКИЙ ГРУППОВОЙ СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Полная расшифровка химического состава отдельных нефтяных фракций—очень трудная, часто невыполнимая задача. На практике ограничиваются определением группового химического состава, то есть устанавливают количественное содержание углеводородов различных рядов. Этот вид анализа приобрел особенное значение с тех пор, как была установлена зависимость эксплуатационных свойств нефтяных продуктов от их химического состава.

Метод группового химического анализа основан на определений наиболее характерных физических и химических свойств отдельных нефтяных фракций, которые в дальнейшем могут быть сравнимы с уже известными данными. Наиболее важными физическими характеристиками нефтяных фракций являются: 1) температура кипения при известном давлении; 2) температура замерзания и плавления; 3) плотность; 4) вязкость; 5) температура вспышки; 6) -молекулярный вес; 7) показатель преломления; 8) молекулярная рефракция; 9) критическая температура растворения в анилине — «анилиновая точка»; 10) инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния.

Некоторые характеристики определяются во всех случаях (плотность, вязкость, температура вспышки), другие имеют смысл в случае индивидуальных веществ или для узких температурных фракций (молекулярный вес).

ПЛОТНОСТЬ

Определение плотности нефтяных фракций — одно из наиболее распространенных в процессе изучения нефти. Для нефтяных фракций плотность — показатель типа и количества присутствующих углеводородов. Она тесно связана с другими физическими константами; например, плотность возрастает с увеличением температуры кипения. Плотность однородных тел одинакова по всему объему и измеряется массой в единице объема

$$\rho = \frac{m}{V} (\text{г/см}^3)$$

При исследовании нефтяных фракций определяют обычно относительную плотность или удельный вес, равный отношению массы тела к массе воды в том же объеме. В России

и странах Европы за единицу массы принимают массу воды в объеме 1 см^3 при 4° , поэтому плотность, выраженная в г/см^3 , численно будет равна удельному весу по отношению к воде при 4° . Приемы определения плотности и системы единиц различны в различных странах. Так, кроме абсолютных единиц плотности, применяют условные единицы, к числу которых относятся градусы API и градусы Боме (Be°) различных систем. В России и странах Европы приняты за стандартные условия нормальная температура 20° и плотность воды при 4° . Плотности фракций увеличиваются с увеличением молекулярного веса и с переходом от парафинов к олефинам, нафтенам и т. д.

Таблица 6

Изменение плотности фракций в зависимости от строения углеводородов

Углеводороды	Число атомов в молекулах		
	6	8	10
Парафины	0,659	0,703	0,730
Олефины	0,6750 – 0,681	0,715	0,744
Нафтены (6 чл.)	0,778	0,784	0,800
Ароматические	0,879	0,864	0,866

Плотности сырых нефтей колеблются в пределах 0,730—1,000.

В зависимости от температуры меняется и величина плотности. Для пересчета значений плотности при разных температурах служит следующая формула:

$$\rho_{t_2}^{t_1} = \rho_{t_1}^{t_1} - \gamma(t_2 - t_1),$$

где γ -поправка на изменение плотности при изменении температуры на 1°C

Для принятых условий формула будет иметь вид:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t - \gamma(20 - t).$$

Для определения плотности жидких нефтепродуктов приняты несколько способов: ареометрический, взвешивание на весах Вестфalia-Мора, пикнометрический, гидростатического взвешивания, взвешенных капель. Первые три способа приняты в качестве стандартных во всех странах. Последние два употребляются сравнительно редко.

Определение плотности нефтепродуктов весами Вестфalia—Мора

Весы Вестфalia-Мора представляют собой разновидность ареометра с постоянным объемом. Весы Вестфalia-Мора (рис.9) состоят из вращающегося коромысла (1) с висящим на коне поплавком и неподвижного штатива (2) с регулировочным винтом (3) и острием (4). Коромысло состоит из двух неравных частей или плеч; одно – более широкое (5) с острием на конце (6) для установления равновесия, другое (7) – более длинное и тонкое, разделенное на 10 делений. Последнее, десятое деление соответствует крючку (8), к которому на платиновой проволоке подвешивают стеклянный поплавок (9). Вес поплавка уравнивает коромысло в воздухе. Прибор снабжен пятью разновесами (10-14) – рейтарами. Каждый из двух больших по весу равен весу воды при 20°C , вытесняемой поплавком. Вес меньших в десять, сто и тысячу раз меньше веса большого рейтера. Пользуясь весами Вестфalia-Мора, можно определить плотности больше и меньше единицы. При погружении поплавка в испытуемую жидкость равновесие, установленное в воздухе, нарушается. Его восстанавливают с помощью разновесов. При этом получается плотность нефтепродукта при температуре опыта. Калибровка весов производится на показания или г_{20}^{20} или непосредственно на г_4^{20} . Последнее очень удобно, так как исключает дополнительные погрешности, возникающие при переходе от г_{20}^{20} к г_4^{20} .

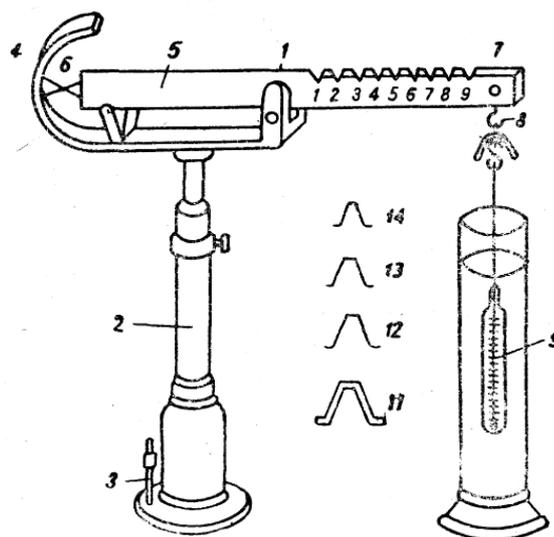


Рис. 9. Весы Вестфалья—Мора

Испытуемый нефтепродукт осторожно наливают в чистый и сухой стакан, пока в него не прогрузятся поплавков и около 15 мм проволоки, на которой он подвешен. При этом равновесие весов нарушается, и плечо с поплавком поднимается. На коромысло постепенно навешивают разновесы, начиная с самого крупного, до наступления равновесия. Температуру нефтепродукта устанавливают по термометру. После достижения равновесия весов и установления температуры записывают так называемую «видимую» плотность g' . «Видимая» плотность g' , отсчитанная на весах Вестфалья, дает только приближенное значение плотности, так как: а) взвешивание производится в воздухе, а не в вакууме; б) плотность выражается по отношению к воде при 4°, а юстировка весов производится при 20°. «Видимую» плотность определенную g' весами, пересчитывают в действительную плотность при температуре испытания по формуле:

$$g_4^t = (0,99823 - 0,00112)g' + 0,0012$$

где 0,99823 - плотность воды при 20°;

0,0012 - плотность воздуха при 20° и давлении 760 мм рт. ст.

g' - «видимая» плотность, отсчитанная на весах.

Для приведения плотности g_4^t к g_4^{20} пользуются формулой:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t - \gamma(20 - t),$$

где γ - температурная поправка, берется по таблице 7;

t - температура испытания.

Точность определения плотности этим методом от $\pm 0,0005$ до $\pm 0,001$.

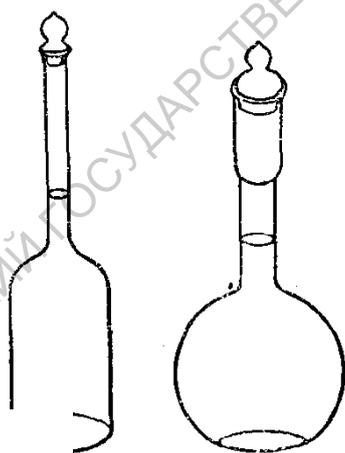


Рис.10. Пикнометры

Определение относительной плотности при помощи пикнометра

Пикнометр представляет собой стеклянный сосуд с кольцевой меткой на шейке (рис. 10)

объемом от 1 до 100 мл. Определение плотности при помощи пикнометра производят следующим образом.

Пикнометр промывают последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, спиртом и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100°C, охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Высушивание продолжают до постоянной массы. Затем пикнометр калибруют. Для этого пикнометр наполняют при помощи пипетки дистиллированной свежeproкипяченной и охлажденной до 18—20°C

водой выше метки, погружают его в термостат и выдерживают при температуре 20° (с точностью до 0,1°) в течение 15—20 мин (в зависимости от объема пикнометра). В это время нарезают полоски фильтровальной бумаги, которые свободно проходят в шейку пикнометра, и достают поверхность жидкости в нем. Через 15—20 мин (жидкость в пикнометре примет температуру термостата), не вынимая пикнометра из термостата, отбирают полосками фильтровальной бумаги избыток воды в пикнометре, доводя ее до метки на шейке.

Пикнометр закрывают пробкой и вынимают из термостата, тщательно вытирают снаружи фильтровальной бумагой, а затем льняной тряпочкой, не оставляющей волокон, выдерживают в весовой комнате 15—20 мин и взвешивают. Из 6—7 результатов, отличающихся между собой не более $\pm 0,005$ г, берут среднюю величину и находят объем пикнометра по формуле

$$v = \frac{g_2 - g_1}{0,99823}$$

где g_1 — масса пустого пикнометра, г; g_2 — среднее значение массы пикнометра с водой при 20°C, г; 0,99823 — масса 1 см³ воды при 20°C.

В дальнейшем объем пикнометра считают постоянным. Калибровку пикнометра периодически проверяют. Затем воду из пикнометра выливают, ополаскивают спиртом и высушивают в сушильном шкафу при температуре 100°C, охлаждают и сухой пипеткой наливают в него анализируемое вещество выше метки, после чего помещают в термостат при 20°C и производят определение точно так же, как при калибровке пикнометра.

Вычисление ρ_4^{20} производят по формуле

$$\rho_4^{20} = \frac{g_2 - g_1}{v}$$

где g_1 — масса пустого пикнометра, г; g_2 — масса пикнометра с анализируемым веществом, г; v — объем пикнометра, найденный при калибровке, см³.

При определении плотности темных продуктов уровень жидкости в пикнометре устанавливают по верхнему мениску, а светлых — по нижнему, в зависимости от этого соответственно производят и калибровку пикнометра.

Преимущества этого метода — точность определения и использование очень малых количеств нефтепродукта. Этим способом можно определять плотности нефтепродуктов с любой вязкостью. Пикнометрический способ определения плотности основан на измерении массы определенного объема нефтепродукта, которую относят к массе воды, взятой в том же объеме и при той же температуре. Точность определения $\pm 0,0001$.

Лабораторная работа № 4 Определение плотности ареометрическим способом

Принцип данного метода основан на законе Архимеда. По устройству ареометры бывают двух видов: с постоянным весом и с постоянным объемом. Первые применяются очень широко. Ареометр с постоянным весом (нефтеденсиметр) представляет собой строго симметричный по отношению к оси цилиндрический стеклянный сосуд, с балластом внизу (рис. 11). При погружении ареометра в жидкость он должен плавать в ней вертикально. Обязательным является одновременное определение температуры. Градуировка ареометров проводится с наименьшим делением 0,005 в определенном интервале и относится к плотности воды при 4°, для того чтобы показания ареометров сразу давали значения ρ_4^{20} .

Обычно применяется набор ареометров со значениями шкалы от 0,648 до 0,952. Показания отсчитываются по верхнему краю мениска. При определении плотности необходимо учитывать вязкость, в случае повышенной вязкости нефтепродукт разбавляется равным объемом керосина.



Рис. 11 Ареометр

Ход определения. Перед определением плотности испытуемый нефтепродукт выдерживается при температуре окружающей среды с тем, чтобы он принял эту температуру. В цилиндр осторожно наливают испытуемый нефтепродукт. Чистый и сухой ареометр медленно и осторожно опускают в нефтепродукт, держа его за верхний конец. Когда ареометр установится и прекратятся его колебания, производят отсчет по верхнему краю мениска. При отсчете глаз должен находиться на уровне мениска. Температуру нефтепродукта устанавливают или по термометру ареометра, или измеряют дополнительным термометром. Отсчет по шкале ареометра дает плотность нефтепродукта при температуре испытания. Значением этой плотности пользуются при определении количества нефтепродукта по его объему. Для приведения этой плотности к плотности ρ_4^{20} при нормальной температуре пользуются формулой

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20)$$

где ρ_4^t – плотность нефтепродукта при температуре испытания;

γ – средняя температурная поправка плотности, которая берется по таблице 7;

t – температура испытаний °С.

Таблица 7

Таблица температурных поправок плотности нефтепродуктов на 1°С

Плотность	Температурная погрешность	Плотность	Температурная погрешность
0,6900 – 0,6999	0,000910	0,8400 – 0,8499	0,000712
0,7000 – 0,7099	0,000897	0,8500 – 0,8599	0,000699
0,7100 – 0,7199	0,000884	0,8600 – 0,8699	0,000686
0,7200 – 0,7299	0,000870	0,8700 – 0,8799	0,000673
0,7300 – 0,7399	0,000857	0,8800 – 0,8899	0,000660
0,7400 – 0,7499	0,000844	0,8900 – 0,8999	0,000647
0,7500 – 0,7599	0,000831	0,9000 – 0,9000	0,000633
0,7600 – 0,7699	0,000818	0,9100 – 0,9199	0,000620
0,7700 – 0,7799	0,000805	0,9200 – 0,9299	0,000607
0,7800 – 0,7899	0,000797	0,9300 – 0,9399	0,000594
0,7900 – 0,7999	0,000778	0,9400 – 0,9499	0,000581
0,8000 – 0,8099	0,000765	0,9500 – 0,9599	0,000567
0,8100 – 0,8199	0,000752	0,9600 – 0,9699	0,000554
0,8200 – 0,8299	0,000738	0,9700 – 0,9799	0,000541
0,8300 – 0,9399	0,000725	0,9800 – 0,9899	0,000528
		0,9900 – 1,0000	0,000515

ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ

Температурой вспышки называется температура, при которой нефтепродукт, нагреваемый в строго определенных условиях, выделяет такое количество паров, которое образует с окружающим воздухом смесь, вспыхивающую при поднесении к ней пламени. Температура, при которой продукт вспыхивает и продолжает спокойно гореть в течение некоторого времени (не менее 5 секунд), называется температурой воспламенения. Она всегда выше температуры вспышки. Вспышка — не что иное, как взрыв в малых размерах. Существуют нижний и верхний пределы взрываемости, до и после которых вспышки не происходит. Первый соответствует минимальному, а второй — максимальному содержанию горючих газов в смеси, способной дать взрыв. Вспышка всех нефтепродуктов,

за исключением бензинов, происходит при нижнем пределе взрываемости, причем нефтепродукт необходимо нагревать, чтобы достигнуть необходимого давления паров. Для определения температуры вспышки бензинов их необходимо охлаждать, так как при обычной температуре давление их паров перешло в верхний предел взрываемости. Температура вспышки является характеристикой содержания легко испаряющихся углеводородов, в случае сырой нефти — позволяет судить о наличии в ней легких поганов (бензинов). Температура вспышки нефтепродукта находится в прямой зависимости от его температуры кипения.

Температуру вспышки определяют в приборах закрытого и открытого типа. Из приборов закрытого типа наиболее распространены аппараты Абель—Пенского (температура вспышки до 50°), Мартене—Ленского и Эллиота (в странах Америки). К приборам открытого типа относятся аппараты Бренкена, Маркуссона и другие. Величина температуры вспышки всегда выше при определении в приборах открытого типа.

Определение температуры вспышки в открытом тигле

Внутренний тигель прибора (рис. 12) для определения температуры вспышки ставят в наружный тигель с прокаленным песком так, чтобы песок был на высоте около 12 мм от края внутреннего тигля, а между дном этого тигля и наружным тиглем был слой песка толщиной 5—7 мм. Испытуемый нефтепродукт наливают во внутренний тигель так, чтобы уровень жидкости отстоял от края тигля на 12 мм для нефтепродукта с температурой вспышки до 210° и на 18 мм для нефтепродукта с температурой вспышки выше 210° . При

наливании не допускается разбрызгивание и смачивание стенок выше уровня жидкости. Тигли устанавливают в кольцо штатива в таком месте, где отсутствует движение воздуха. Во внутреннем тигле устанавливают термометр в строго вертикальном положении так, чтобы ртутный шарик находился в центре тигля на одинаковом расстоянии от дна тигля и уровня нефтепродуктов, и закрепляют термометр в лапке штатива.

Наружный тигель прибора нагревают в пламени газовой горелки так, чтобы испытуемый нефтепродукт нагревался на 10° в 1 минуту. За 40° до ожидаемой температуры вспышки нагревают со скоростью 4° в минуту. За 10° до ожидаемой температуры вспышки проводят медленно пламенем по краю тигля на расстоянии 10—14 мм от поверхности нефтепродукта и параллельно этой поверхности. Такое испытание повторяют через 2° .

За температуру вспышки принимают температуру, показываемую термометром при появлении первого синего пламени над поверхностью нефтепродукта.

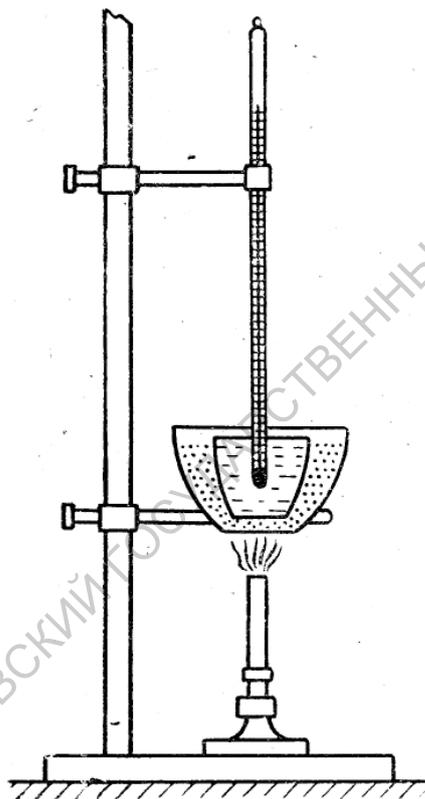


Рис. 12 Прибор для определения температуры вспышки в открытом тигле

Лабораторная работа № 5 Определение температуры вспышки в аппаратах закрытого типа

Закрытый аппарат Мартенс—Пенского (рис.13), служащий для определения температуры вспышки выше 50° . Аппарат состоит из цилиндра (В), снабженного металлическим кожухом (А), служащим для обогрева. Цилиндр имеет внутреннюю метку,

до которой наливают испытуемый нефтепродукт. Цилиндр снабжен плотно пригнанной крышкой, имеющей тубус для термометра (Д), мешалку (С) и отверстие, крышечка которого соединена с поворотным механизмом зажигательной лампочки (К). При повороте рукоятки (Е) лампочка наклоняется в отверстие одновременно с поворотом крышечки.

Ход определения. В чистый сухой цилиндр заливают до метки обезвоженный нефтепродукт, цилиндр помещают во внутренний кожух, обогрев которого производится с помощью газовой горелки или электроприбора. Цилиндр закрывают крышкой, вставляют термометр. Температуру повышают со скоростью $8\text{--}12^\circ$ в минуту, за 30° до ожидаемой температуры вспышки обогрев регулируют так, чтобы скорость подъема температуры была 2° в минуту. Во время нагрева продукт необходимо перемешивать. При достижении температуры на $10\text{--}15^\circ$ ниже предполагаемой, начинают проводить испытание. Через каждые 2° поворачивают рукоятку и погружают зажигательную лампочку в паровое пространство цилиндра. В это время перемешивание прекращают.

Моментом вспышки считается появление синего пламени над поверхностью нефтепродукта. Повторяют зажигание через 2° . Если вспышка повторится, то первая температура принимается как основная. В случае определения температуры вспышки неизвестного нефтепродукта определение повторяют дважды, расхождение между параллельными значениями не должно превышать $\pm 2^\circ$. Если же оно больше, то делают третье определение со свежей порцией нефтепродукта и берут среднее арифметическое всех результатов определения.

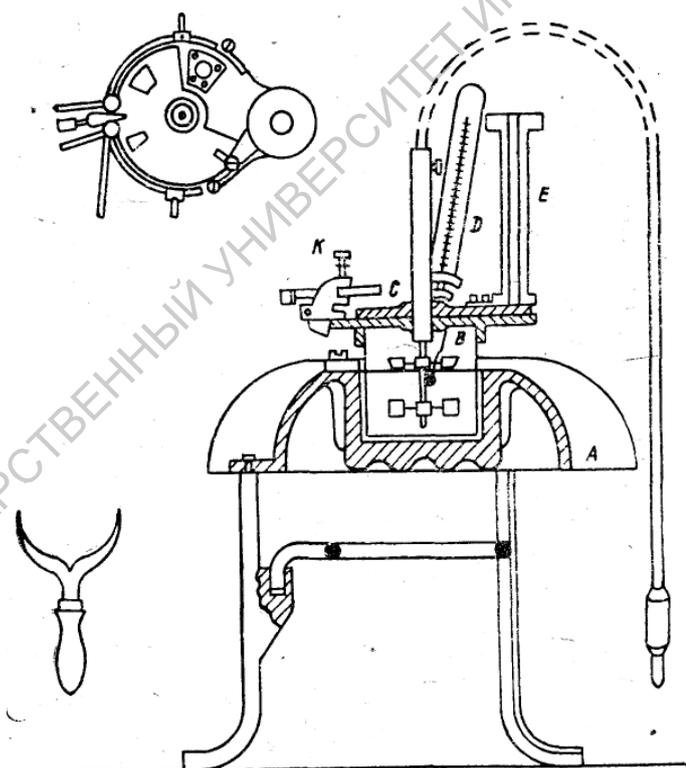


Рис. 13 Закрытый аппарат Мартенс—Пенского

ТЕМПЕРАТУРА ЗАСТЫВАНИЯ

Температура застывания - это температура, при которой нефть или нефтепродукт в стандартных условиях теряет подвижность. Для нефтей температура застывания может изменяться в довольно широких пределах: от -62 до $+35^{\circ}\text{C}$. От температуры застывания нефтей и нефтепродуктов зависят условия их транспортировки, хранения, эксплуатации. На температуру застывания нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает содержание парафинов. Высокое содержание твердых парафинов повышает температуру застывания, что создает определенные трудности при добыче и при эксплуатации нефтепроводов и нефтехранилищ.

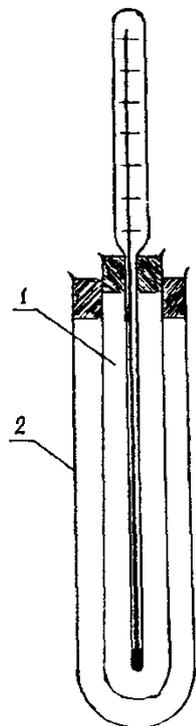


Рис. 14. Прибор для определения температуры застывания

Определение температуры застывания проводят следующим образом. Пробу нефти (нефтепродукта) наливают в сухую чистую стеклянную пробирку до метки (на расстоянии 30 мм от дна пробирки), так, чтобы она не растекалась по стенкам пробирки. Пробирку с анализируемой пробой и термометром помещают в водяную баню и термостатируют при 50°C , пока нефть (нефтепродукт) не примет эту температуру. Затем пробирку вынимают из бани, насухо вытирают и вставляют ее в муфту (рис.14).

Собранный прибор закрепляют в штативе в вертикальном положении. Когда анализируемая проба охладится до 35°C , прибор опускают в охлаждающую смесь. Температура охлаждающей смеси должна быть на 5°C ниже предполагаемой температуры застывания нефти (нефтепродукта). Когда анализируемая проба примет предполагаемую температуру, прибор вынимают из охлаждающей смеси и наклоняют под углом 45° и выдерживают в течение 1 мин. Если мениск анализируемого продукта смещается, охлаждение продолжают. Проверку подвижности нефтепродукта проводят через каждые 2°C . За температуру застывания принимается температура, при которой мениск исследуемого продукта остается неподвижным при наклоне под углом 45° в течение одной минуты.

Определение повторяют. Расхождения между параллельными результатами не должны превышать 2°C . За температуру застывания нефтепродукта принимается среднее арифметическое значение двух параллельных определений.

ВЯЗКОСТЬ

Одной из наиболее характерных особенностей жидкостей является способность изменять свою форму под действием внешних сил. Это объясняется легкой подвижностью молекул жидкости относительно друг друга. Вязкостью или внутренним трением называют свойство жидкости сопротивляться взаимному перемещению ее частиц, вызываемому действием силы, приложенной к жидкости. Для жидких индивидуальных веществ или растворов вязкость при данной температуре и давлении есть величина постоянная. Такая вязкость называется нормальной ньютоновской вязкостью. Коллоидные растворы обладают структурной вязкостью. Существуют различные определения вязкости.

Динамическая вязкость

Впервые это определение дано Пуазейлем в 1842 году. На основании изучения движения жидкости по капиллярам он пришел к следующим выводам: а) количество жидкости, вытекающее в единицу времени, пропорционально давлению; б) количество жидкости, вытекающее в единицу времени, обратно пропорционально длине трубки и прямо пропорционально четвертой степени радиуса:

$$\eta = \frac{\pi \cdot P \cdot r^4 \cdot \tau}{8V \cdot L}$$

где η - коэффициент внутреннего трения — динамическая вязкость;

P - давление, при котором происходило истечение жидкости;

τ - время истечения жидкости в объеме V ;

L - длина капилляра;

r - радиус капилляра.

За единицу динамической вязкости принимают сопротивление, которое оказывает жидкость при относительном перемещении двух ее слоев площадью 1 см^2 , отстоящих друг от друга на 1 см , под влиянием внешней силы в 1 дн , при скорости перемещения в 1 см/сек . Эта единица называется *пуазом*.

Кинематическая вязкость

Кинематическая вязкость ν – отношение абсолютной вязкости данной жидкости к ее плотности при той же температуре

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Единица кинематической вязкости – *стокс*. И динамическая, и кинематическая вязкость – вполне определенные физические характеристики, выражаемые в абсолютных единицах. На практике применяется выражение вязкости в относительных или условных единицах, особенно в тех случаях, когда вязкость применяется как практическая характеристика нефтепродукта.

Удельная вязкость

Из числа относительных обозначений наибольшим распространением пользуется удельная вязкость, показывающая, во сколько раз динамическая вязкость нефтепродукта более или менее динамической вязкости воды при условно выбранной температуре:

$$\mu = \frac{\eta_t}{\eta_{H_2O}^t}$$

Удельная вязкость является отвлеченным числом и выражается в условных единицах: градусах или секундах. Эти единицы представляют собой или отношение времени истечения определенного объема испытуемой жидкости при данной температуре ко времени истечения такого же объема стандартной жидкости (например, воды) при той же температуре, или просто время истечения определенного объема жидкости. В нефтяной промышленности распространено определение так называемой условной вязкости на технических вискозиметрах различных систем. Широко распространены вискозиметры Энглера. Вязкость, определяемая в этом случае, выражается в градусах ВУ и представляет собой отношение времени истечения 200 мл нефтепродукта при температуре испытания ко

времени истечения такого же количества дистиллированной воды при 20°.

Лабораторная работа № 6 Определение удельной вязкости

Вискозиметр Энглера (тип ВУ) (рис. 15) состоит из двух латунных цилиндров: внутренний (2) предназначен для наполнения испытуемым нефтепродуктом, внешний (1) служит термостатом. Во внутреннем цилиндре имеется сточное отверстие (3), запираемое металлическим стержнем (4). Внутренняя поверхность цилиндра тщательно отполирована. Во внутреннем цилиндре на равной высоте от дна установлены три изогнутых под прямым углом штифта (5), по которым отмеряют определенное количество нефтепродукта и судят о правильной установке. Цилиндр (2) закрывают толстой латунной крышкой с отверстием для стержня (4) и термометра (Т₂). К стенкам наружного цилиндра прикреплены мешалка и термометр (Т₁) для определения температуры в термостатах. Вискозиметр установлен на треножнике с регулировочными винтами. К прибору прилагаются специальные градуированные колбы.

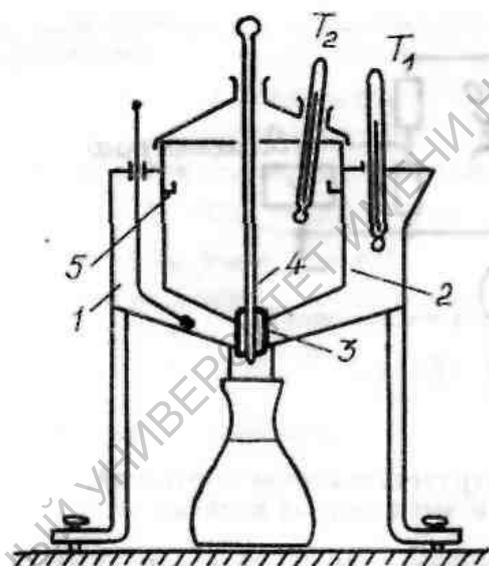


Рис. 15. Прибор для определения температуры застывания

Ход определения. Прибор приводится в рабочее состояние, проверяется правильность установки. После этого прибор заполняют дистиллированной водой чуть выше штифтов, через некоторое время излишек воды отбирают (острия штифтов должны касаться поверхности воды), после этого всю воду выпускают в колбу без замера. Затем, закрыв сточное отверстие стержнем, вновь сливают воду в цилиндр. Установив с помощью термостата необходимую температуру, выдерживают некоторое время. Затем подставляют колбу и быстро вынимают стержень, одновременно пуская секундомер. Замечают время истечения 200 мл воды. Для получения более точных результатов делают не менее четырех определений, и берут среднее из них. Перед заполнением прибора нефтепродуктом его необходимо тщательно высушить. Заполненный нефтепродуктом цилиндр термостатируют при необходимой температуре, затем, выполняя все необходимые условия, определяют время истечения нефтепродукта. При этом необходимо сливать нефтепродукт так, чтобы не образовалось пены, которая затрудняет определение (чтобы избежать этого, нефтепродукт сливают по стенке колбы). Вязкость вычисляют по формуле

$$ВУ = \frac{\tau_1}{\tau_{H_2O}^{20}}$$

где ВУ- условная вязкость исследуемого нефтепродукта;

τ_1 - время истечения 200 мл продукта при температуре опыта;
 $\tau^{20}_{\text{H}_2\text{O}}$ - время истечения 200 мл воды при 20°.

ПОКАЗАТЕЛЬ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Показатель преломления является характерной константой вещества. При переходе светового луча А (рис.16) из воздуха на поверхность какого-либо тела он частично отражается (луч Б), а частично проходит внутрь тела (луч В); при этом он изменяет свое направление, т.е. преломляется.

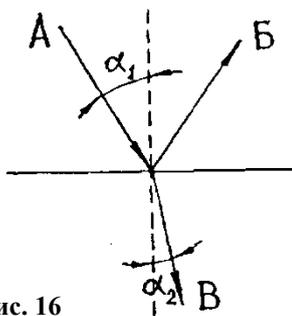


Рис. 16

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

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

Показатель преломления зависит от длины волны падающего луча. Чаще всего определяют показатель преломления для желтой линии натрия (D) с длиной волны $\lambda = 589$ нм. Кроме того, он зависит от температуры. С повышением температуры показатель преломления понижается. Поэтому необходимо указывать температуру, при которой проводилось определение (n_D^t).

Часто для различных расчетов и сопоставлений плотность и показатель преломления объединяют в комплексные константы. К ним относятся: удельная рефракция, рефрактометрическая разность, удельная дисперсия.

Для удельной рефракции (r) Гладстон и Дэйл предложили формулу

$$r = \frac{n_0 - 1}{\rho}$$

Однако чаще пользуются формулой Л. Лоренца и Г. Лорентца:

$$r = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho}$$

В обеих формулах n_D и ρ — для одной и той же температуры.

Произведение удельной рефракции на молекулярную массу называется молекулярной рефракцией:

$$MR_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

где M — молекулярная масса.

Молярная рефракция не зависит от агрегатного состояния вещества и температуры. Её физический смысл — сумма объёмов молекул одного моля вещества равна молекулярной рефракции. Молекулярная рефракция обладает аддитивностью для индивидуальных веществ. Кроме того, молекулярная рефракция равна сумме атомных рефракций и инкрементов связей. Значения последних приведены в табл. 8. На основании большого числа экспериментальных данных было установлено, что удлинение молекулы на одну метиленовую группу (CH_2) вызывает увеличение молекулярной рефракции на 4,6 единицы.

Знание рефракций позволяет оценить состав фракций.

Значения атомных рефракций и инкрементов связей

Атом	Атомная рефракция (инкремент связей)
Водород (H)	1,100
Углерод (C)	2,418
Кислород (O):	
эфирный	1,643
гидроксильный	1,525
карбонильный	2,211
Хлор (Cl)	5,967
при карбонильной группе	6,366
Йод (I)	13,900
Бром (Br)	8,865
Азот (N):	
аминный первичный	2,328
аминный вторичный	2,502
аминный третичный	2,840
нитрильный (CN)	3,118
имидный	3,776
Сера (S)	7,690
Двойная связь	1,733
Тройная связь	2,398
Трехчленный цикл	0,71
Четырехчленный цикл	0,46

Лабораторная работа № 7 Определение показателя преломления. Расчет молекулярной рефракции

Стандартные определения проводят при температуре 20°C. Прибор, с помощью которого проводят определение показателя преломления, называют рефрактометром (рис.17). Показатель преломления определяют для того, чтобы установить чистоту индивидуальных соединений, а также для определения состава бинарных углеводородных смесей. Показатель преломления входит в расчетные формулы при определении структурно-группового состава фракций 200-540°C.

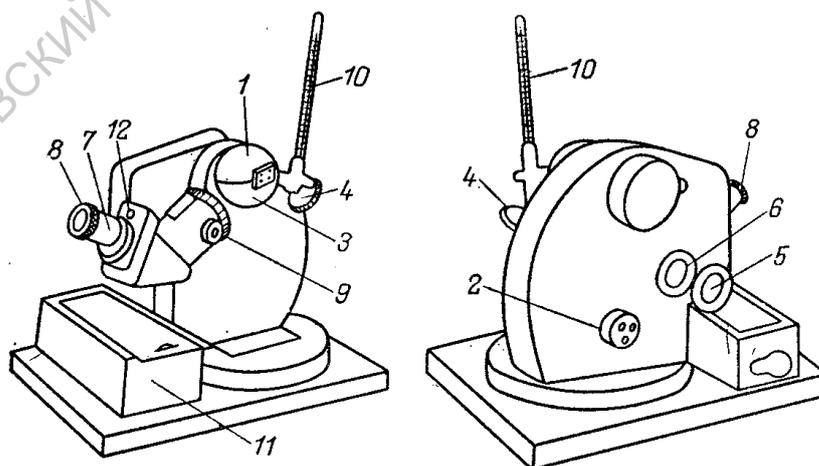


Рис.17. Общий вид рефрактометра ИРФ-22: 1. Верхнее полушарие измерительной головки; 2, 9. Маховички; 3. Нижнее полушарие измерительной головки; 4. Осветительное зеркало; 5. Зеркало для освещения шкалы; 6. Окошко; 7. Зрительная труба; 8. Окуляр; 10. Термометр; 11. Ящик; 12. Гнездо для ключа.

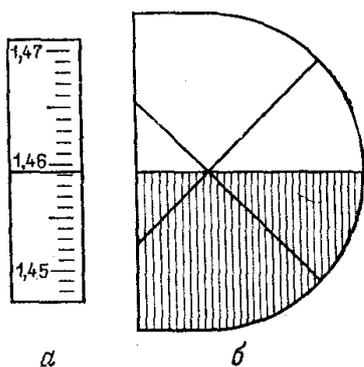


Рис.18. Определение n_D : а. Шкала, б. Вид перекрестия на границе темного и светлого

Перед определением показателя преломления откидывают верхнюю половину призмы рефрактометра (верхнее полушарие измерительной головки) и промывают ее поверхность диэтиловым эфиром (или этиловым спиртом, ацетоном) с помощью пипетки, затем протирают ватой или мягкой тканью. После этого на поверхность призмы наносят две-три капли исследуемого нефтепродукта и накрывают второй половиной призмы. Наблюдая в окуляр трубы, с помощью специальных винтов устанавливают четкую границу между темной и светлой половинами поля и совмещают эту границу с точкой пересечения креста (рис.18). По шкале определяют показатель преломления с точностью до четвертого знака¹. После определения призму рефрактометра открывают и снова промывают эфиром. Если при определении показателя преломления температура окружающей среды отличалась от 20°C, необходимо внести температурную поправку. Для большинства органических жидкостей при повышении температуры на 1 градус показатель преломления в среднем понижается на величину 0,00045. Зависимость показателя преломления от температуры выражается следующей формулой:

$$n_D^{20} = n_D^t + 0.00045 (t - 20)$$

где t – температура, при которой проводилось определение; 0,00045 - поправочный коэффициент.

¹ На рис. 16 показания соответствуют значению 1,4592.

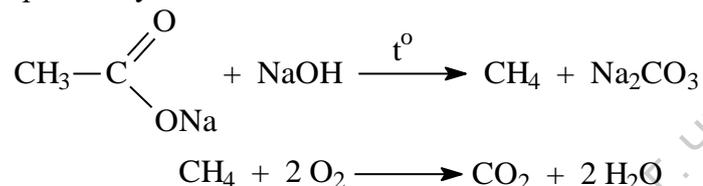
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО СОСТАВА НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛАТОВ

АЛКАНЫ

Лабораторная работа № 8 Получение и исследование свойств алканов

Опыт 1. Получение и свойства метана

В ступке растирают одну часть ацетата натрия (CH_3COONa) с двумя частями натронной извести (NaOH). Смесь пересыпают в сухую пробирку с газоотводной трубкой и нагревают сначала осторожно, а затем сильно. Через 1-2 мин поджигают выходящий из трубки метан. Он сгорает голубоватым пламенем:



Чтобы убедиться в том, что метан трудно вступает в химические реакции, его пропускают в пробирки, наполненные раствором перманганата калия и бромной водой. Окраска растворов при этом не изменяется, так как в обычных условиях метан не окисляется и не вступает в реакции замещения.

Опыт 2. Свойства жидких метановых углеводородов

В качестве примера жидких метановых углеводородов берут н-гексан C_6H_{14} и наблюдают, как он реагирует при обычных условиях с галогенами, кислотами и окислителями.

В четыре пробирки наливают по 1 мл н-гексана. В первую пробирку к н-гексану прибавляют 0,5 мл бромной воды. Обесцвечивания не происходит, т.е. в обычных условиях н-гексан с бромом не реагирует. Во вторую пробирку к н-гексану приливают 0,5 мл конц. H_2SO_4 , а в третью - 0,5 мл конц. HNO_3 . Содержимое пробирок встряхивают. Наблюдения показывают, что н-гексан не изменяет окраску, не происходит смешения слоев и разогрева. Таким образом, можно сделать вывод, что н-гексан при нормальных условиях не реагирует с концентрированными кислотами (H_2SO_4 и HNO_3).

В четвертую пробирку к 1 мл н-гексана приливают 1 мл раствора перманганата калия (KMnO_4). После встряхивания содержимого пробирки отмечают, что изменений не происходит, раствор не обесцвечивается, т.е. реакция не идет.

ВЫДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ (КАРБАМИДНЫЙ СПОСОБ)

Мочевина (карбамид) образует кристаллические продукты взаимодействия с парафинами нормального строения и другими органическими соединениями, имеющими длинную неразветвленную цепь. Достаточно устойчивые комплексы образуют углеводороды нормального строения, начиная с C_{10} . Этот метод нашел практическое применение для анализа-фракции и для освобождения нефтяных фракций от нормальных парафинов с целью снижения температуры застывания: этих фракций.

Лабораторная работа № 9 Количественное выделение нормальных парафинов

Для образования комплекса включения требуется различное количество мочевины в зависимости от молекулярного веса углеводорода. Количество карбамида (в молях на моль смеси алканов фракции), необходимое для образования комплекса, рассчитывают по

формуле:

$$m = 0,653n + 1,51$$

где n – среднее число атомов углерода в молекуле алкана.

Ход определения. На основании приведенных данных и в зависимости от температуры кипения фракции отвешивают нужное количество мочевины, приблизительно считая, что в керосине содержится 15—20% нормальных парафинов. Для дезароматизированных керосинов содержание нормальных парафинов принимают равным 25—40%. В широкогорлую склянку с притертой пробкой помещают 70% от вычисленного количества мочевины, приливают метанол в количестве 15—18% (весовых) от взятой мочевины, все хорошо перемешивают стеклянной палочкой, после чего добавляют фракцию, из которой хотят выделить нормальные парафины. Палочку споласкивают метанолом. Склянку взбалтывают при комнатной температуре в течение 1 часа. Если получается очень густая масса, которая при взбалтывании плохо перемешивается, смесь разбавляется изооктаном. После часового стояния пипеткой отбирают из склянки несколько капель жидкого продукта, фильтруют и проверяют с помощью качественной реакции. Если парафины полностью еще не удалены и проба на их присутствие положительна, то прибавляют оставшееся количество мочевины и соответствующее количество метанола и продолжают встряхивание. Если качественная проба отрицательна, образовавшийся комплекс отфильтровывают с отсасыванием на воронке Бюхнера. Осадок переносят в стакан и промывают при перемешивании стеклянной палочкой охлажденным до -5 – -10° изооктаном или n -пентаном, изопентаном, затем отфильтровывают. В случае недезароматизированного керосина осадок промывают до отрицательной реакции на присутствие ароматических углеводородов (формолитовая реакция!).

Отмытый и отжатый на воронке продукт переносят на фильтровальную бумагу и сушат, после этого кристаллы переносят в делительную воронку и разлагают дистиллированной водой, которой берут 3—4 объема по отношению к объему осадка. При работе с фракциями, кипящими выше 250° , лучше брать воду, нагретую до 40° . Комплекс разлагается, мочевина легко растворяется в воде, а парафиновые углеводороды всплывают, и их экстрагируют эфиром. Полученный раствор сушат прокаленным хлористым кальцием, эфир отгоняют, а остаток, состоящий из нормальных парафинов, взвешивают. Фильтрат, от которого отгоняют изооктан, представляет смесь нафтенных и разветвленных парафинов.

Лабораторная работа № 10 Качественная проба на присутствие нормальных парафинов

Ход определения. Приготавливают насыщенный раствор мочевины в метиловом; спирте, предварительно перегнанном над едким натром. На 100 мл метанола требуется 20—30 г мочевины. Избыток мочевины отфильтровывают и раствор хранят в склянке с корковой пробкой. В пробирку наливают 1 мл раствора мочевины, прибавляют 2—3 капли испытуемого, раствора и пробирку встряхивают. Выпадающий белый кристаллический осадок указывает на наличие нормальных парафинов. Одновременно проводят холостой опыт. Чувствительность пробы около 0,3% смеси нормальных парафинов.

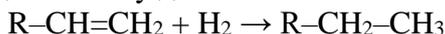
АЛКЕНЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ВЫДЕЛЕНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Все химические методы определения непредельных углеводородов основаны на реакции присоединения по двойной связи. В качестве реагентов применяются водород, полухлористая сера, уксусноокислая ртуть, галоиды, серная кислота и др.

В основе определения непредельных углеводородов методом гидрирования лежит

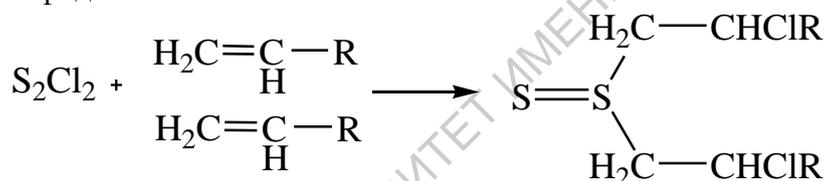
реакция присоединения водорода по месту двойной связи.



В зависимости от катализатора реакция протекает при различных температурах и давлении. Например, гидрирование в присутствии платины или палладия на угле осуществляется при комнатной температуре и атмосферном давлении, никеля на кизельгуре — при 285° и атмосферном давлении, алюмо-кобальт-молибденовом катализаторе при 380° и давлении 40—50 атмосфер. Непредельность углеводородов характеризуется водородным числом. Водородное число — это число *мл* водорода (приведенное к 0° и давлению 760 *мм*), присоединенных к 1 *г* исследуемого вещества при гидрировании в жидкой фазе при комнатной температуре, атмосферном давлении в присутствии платины или палладия на угле.

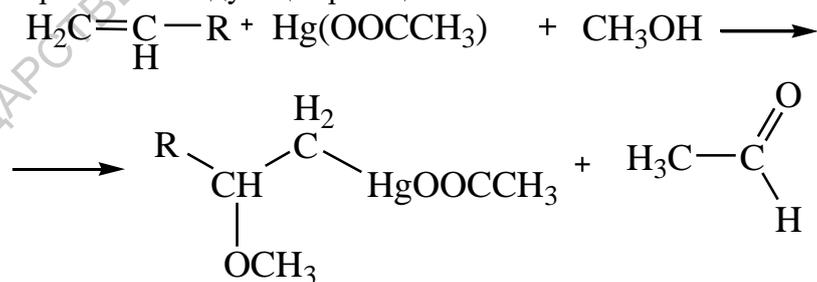
Непредельные углеводороды можно количественно определить действием полухлористой серы. Сущность метода заключается в обработке крекинг-бензина полухлористой серой на холоду. В этих условиях полухлористая сера совершенно не реагирует с парафиновыми, нафтеновыми и ароматическими углеводородами. Непредельные углеводороды реагируют с полухлористой серой очень энергично, реакционную смесь приводится охлаждать.

В результате протекающей реакции получают продукты присоединения типа охлоренных тиосульфидов.



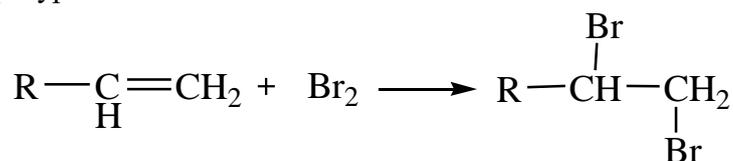
Полученные продукты присоединения довольно устойчивы и кипят при температуре более высокой, чем взятый для анализа крекинг-бензин. Это дает возможность отделить продукты реакции от не вошедших в реакцию парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов перегонкой.

Непредельные углеводороды могут быть выделены при помощи солей ртути. Некоторые ртутные соли взаимодействуют с олефинами, циклоолефинами и диолефинами с образованием осадков. При взаимодействии алкенов с уксуснокислотой ртутью в растворе метилового спирта протекает следующая реакция:



Выделяющуюся при реакции уксусную кислоту оттитровывают разбавленным раствором щелочи.

Непредельные углеводороды присоединяют галоиды по двойной связи при комнатной и пониженной температуре:



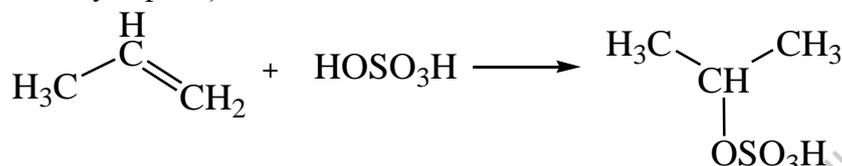
Эта реакция служит и для качественного открытия, и для количественного определения непредельных углеводородов.

Проба на непредельность осуществляется следующим образом: берут равные объемы анализируемого бензина и бромной воды, (разбавленной 1:4) и взбалтывают.

Обесцвечивание бромной воды указывает на присутствие непредельных соединений.

Определение непредельных углеводородов взаимодействием с серной кислотой

Содержание непредельных углеводородов можно определить взаимодействием с серной кислотой. Реакция олефинов с серной кислотой приводит к получению ряда продуктов. При комнатной температуре и избытке кислоты получаются кислые эфиры серной кислоты (алкилсульфаты).

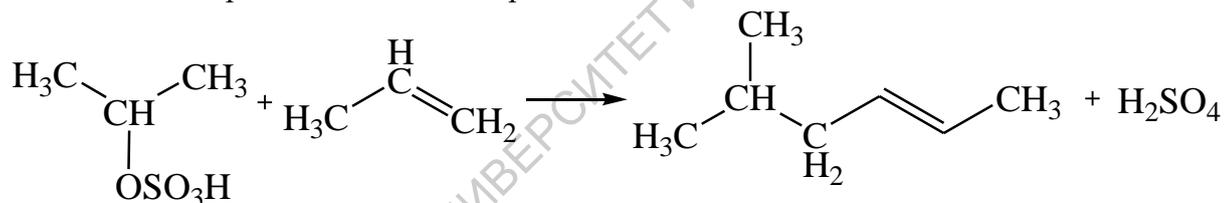


При более высокой температуре и теоретически необходимом количестве серной кислоты образуются средние эфиры (диалкилсульфаты)



Алкилсульфаты обладают кислым характером, они растворяются в воде, серной кислоте и не растворяются в углеводородах.

Диалкилсульфаты обладают нейтральным характером, не растворяются в серной кислоте и остаются в углеводородном слое. Кислые эфиры серной кислоты могут образовывать полимеры под действием серной кислоты:



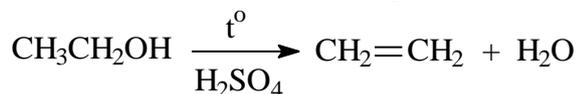
В продуктах взаимодействия серной кислоты с олефинами обнаруживаются еще продукты различной степени насыщенности водородом за счет реакции гидродегидрогенизации:



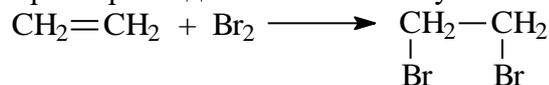
Лабораторная работа № 11 Получение и исследование свойств алкенов

Опыт 1. Получение и свойства этилена

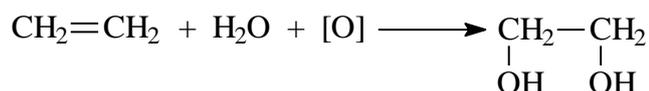
В пробирку с газоотводной трубкой помещают 1 мл этилового спирта и, осторожно взбалтывая, приливают 4 мл концентрированной серной кислоты. В разогревшуюся смесь бросают кипелку и начинают медленно и осторожно нагревать пробирку до начала равномерного выделения газа. Реакционная смесь при этом темнеет:



Заранее готовят две пробирки, заполненные на 2/3 объема бромной водой и раствором перманганата калия. Как только из газоотводной трубки начинает выделяться этилен, опускают поочередно газоотводную трубку в эти пробирки. Непредельный характер этилена проявляется в быстроте его бромирования и окисления. Бромная вода обесцвечивается, так как бром присоединяется к этилену:



При окислении этилена раствором перманганата калия образуется этиленгликоль, в результате чего также происходит обесцвечивание раствора:



Эти две реакции (обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия) используют как качественные реакции, позволяющие обнаруживать непредельные углеводороды в нефтепродуктах.

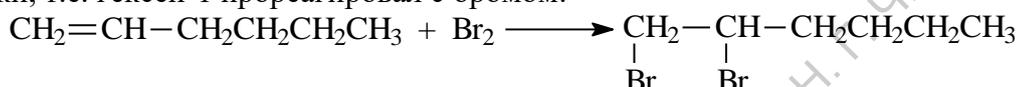
Затем, не прекращая нагревания пробирки со смесью спирта и кислоты, газоотводную трубку поворачивают отверстием вверх и поджигают выделяющийся этилен. Этилен горит более ярким пламенем, чем метан.



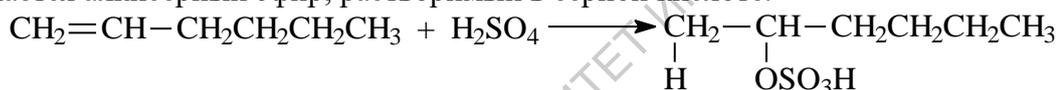
Опыт 2. Свойства жидких алкенов

Для исследования свойств жидких алкенов возьмем гексен-1 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) и посмотрим, как он реагирует с кислотами и галогенами.

В две пробирки наливают по 1 мл гексена-1. В первую пробирку добавляют 1 мл бромной воды и встряхивают содержимое пробирки, при этом наблюдается исчезновение окраски, т.е. гексен-1 прореагировал с бромом:



Во вторую пробирку к гексену-1 добавляют 1 мл конц. H_2SO_4 и осторожно встряхивают. Наблюдается разогревание смеси в пробирке и полное смешение слоев. Получается алкисерный эфир, растворимый в серной кислоте.



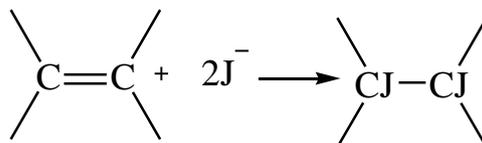
Лабораторная работа № 12 Количественное определение непредельных углеводородов (метод йодного числа)

Для количественного определения непредельных углеводородов используется метод йодных или бромных чисел.

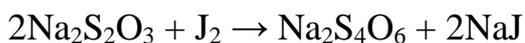
Йодное число – количество йода в граммах, которое присоединяется к 100 г продукта. Метод заключается в определении количества йода, вступившего в реакцию с непредельными углеводородами. Существует ряд методов определения йодных чисел: метод Гюбля, Гюбля-Валлера, Маргошеса, Вийса и другие.

Метод Маргошеса (ГОСТ 2070-55).

Этот метод, уступая по точности определения некоторым другим, чрезвычайно прост и требует меньше времени на определение. Принцип его заключается в том, что к определенной навеске бензина добавляют раствор Маргошеса (0,2 н. раствор йода в спирте). В результате присоединения йода к двойной связи количество свободного йода уменьшается.



По разности между количеством йода, взятого для реакции и не вошедшего в реакцию, находят количество непредельных углеводородов. Определение проводят путем тщательного перемешивания навески испытуемого бензина со спиртовым раствором йода. Чтобы получить правильный результат, необходимо для реакции брать большой избыток йода. Не вступивший в реакцию йод оттитровывают 0,1 н. раствором серноватистокислого натрия. Реакция идет следующим образом:



Так как йод может расходоваться не только на взаимодействие с непредельными углеводородами, то ставят параллельно с контрольным опытом еще «слепой опыт», то есть титруют раствор Маргошеса в тех же условиях, но без испытуемого продукта. Разность в показаниях титрования обоих опытов дает нам количество йода, вступившего в реакцию с непредельными углеводородами испытуемого продукта.

Ход определения. В склянку с притертой пробкой наливают 15 мл этилового спирта, из предварительно взвешенной капельницы с нефтепродуктом отливают 13-15 капель нефтепродукта, вновь взвешивают капельницу и по разности определяют величину навески. Затем в склянку приливают из бюретки 25 мл спиртового раствора йода, плотно закрывают склянку пробкой, предварительно смоченной раствором йодистого калия, и осторожно встряхивают склянку. Приливают к содержимому в склянке 150 мл дистиллированной воды, закрывают склянку пробкой, взбалтывают 5 минут и оставляют в покое на 5 минут, после чего пробку и стенки банки обмывают небольшим количеством дистиллированной воды. Содержимое склянки титруют 0,1н. раствором тиосульфата натрия. Когда жидкость в склянке примет желтый цвет, приливают в склянку 1-2 мл крахмала и продолжают титровать до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания.

Во время титрования нужно соблюдать следующие правила: титрование нужно производить медленно, чтобы выделившийся свободный йод успевал вступить в реакцию с тиосульфитом, иначе он может выпасть в осадок, что затруднит дальнейшее титрование. Для улучшения взаимодействия между реагирующими растворами смесь нужно периодически взбалтывать. Для этого склянку нужно закрыть притертой пробкой и взболтать, а так как при взбалтывании часть раствора йода остается на пробке, то её нужно промыть дистиллированной водой из промывалки, держать пробку так, чтобы стекающая вода попадала в склянку.

Для вычисления йодного числа во второй склянке проводят «слепой» опыт. Йодное число вычисляют по формуле:

$$\text{Й.Ч} = \frac{(V_1 - V_2) \times T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2} \times 100}{g}$$

где V_1 – объем 0,1н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрования в контрольном «слепом» опыте в мл;

V_2 – объем 0,1н. раствора тиосульфата натрия, пошедшего на титрования в опыте с нефтепродуктом;

g – навеска испытуемого нефтепродукта в граммах;

T – титр 0,1н. раствора тиосульфата натрия, выраженный в граммах йода.

$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2}$ устанавливают следующим образом: берут точную навеску возогнанного йода и титруют ее 0,1н. раствором в присутствии крахмала. Частное от деления навески йода в граммах на число мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедших на титрование, есть титр, выраженный в граммах. Содержание в испытуемом нефтепродукте непредельных углеводородов в весовых процентах (H_B) вычисляют по формуле

$$H_B = \frac{\text{Й.Ч} \times 100}{254}$$

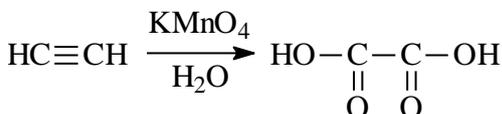
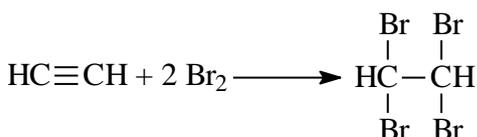
где 100 – средний молекулярный вес бензина,

254 – молекулярный вес йода.

АЛКИНЫ

Лабораторная работа № 13 Получение и исследование свойств ацетилена

В сухую пробирку помещают кусочки карбида кальция, затем прикапывают несколько капель воды и быстро закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой. В пробирке наблюдается вспенивание за счет выделения газа. Повернув газоотводную трубку вверх, подожгите выделяющийся газ. Ацетилен на воздухе горит коптящим пламенем. Затем опустите газоотводную трубку в пробирки с заранее приготовленными растворами бромной воды и перманганата калия. Наблюдается обесцвечивание растворов:



ИДЕНТИФИКАЦИЯ НАФТЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Для идентификации ароматических углеводородов пользуются способностью этих углеводородов давать кристаллические соединения при взаимодействии с некоторыми органическими веществами. Так, пикриновая кислота, тринитрорезорцин, 1, 3, 6-трийитробензол образуют с ароматическими углеводородами молекулярные соединения. Например, нафталин образует с пикриновой кислотой кристаллический продукт состава $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{-C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}$ (т. пл. $150\text{—}151,5^\circ$). Наиболее часто применяют пикриновую кислоту, которая с ароматическими углеводородами образует характерные кристаллические пикраты, температуры плавления которых известны.

Ход определения. В коническую колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 5 мл фракции, выкипающей в пределах $200\text{—}250^\circ$, и 3 мл насыщенного спиртового раствора, пикриновой кислоты. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 30 минут, охлаждают, выпавший пикрат отсасывают, перекристаллизовывают и определяют температуру плавления, сравнивая ее с табличными данными.

Таблица 9

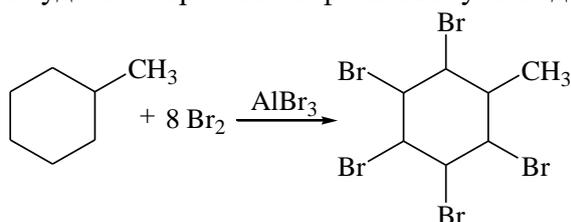
Кристаллические производные углеводородов ароматического ряда

Углеводороды	$T_{\text{пл. пикрата}},$ $^\circ\text{C}$
Антрацен	138
1,6-Диметилнафталин	114
1,7-Диметилнафталин	121
Нафталин	150-151,5
Фанентрен	143

Идентификация нафтеновых углеводородов пербромированием

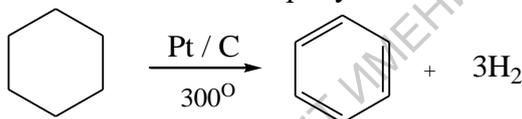
Для идентификации шестичленных (нафтеновых) углеводородов исследуемую фракцию нужно предварительно освободить от непредельных и ароматических углеводородов методом сульфирования. Исследуемая фракция должна содержать только нафтеновые и предельные углеводороды.

При действии брома в присутствии бромистого алюминия нафтеновые углеводороды превращаются в соответствующие пербромированные ароматические соединения, изучение которых позволяет судить о строении нафтеновых углеводородов.



Дегидрогенизационный катализ циклогексановых углеводородов по Зелинскому

Метод количественного определения шестичленных нафтеновых углеводородов был предложен Н. Д. Зелинским. Он позволяет производить определение нафтенов в присутствии других углеводородов. Метод заключается в том, что бензин пропускается через нагретую до 300° трубку, заполненную катализатором. При этом нафтеновые углеводороды превращаются в ароматические. Реакция в случае циклогексана и его гомологов протекает без образования побочных продуктов



Реакция обратима, при температуре 300° равновесие нацело сдвинуто в сторону образования бензола, при температурах 120—150° равновесие сдвинуто в сторону образования циклогексана. Благодаря дегидрогенизационному катализу стало возможным отделение пятичленных нафтенов от шестичленных и изучение природы последних. Кроме того, каталитическая дегидрогенизация циклогексановых углеводородов является важным методом получения из нефти нужных для химической промышленности ароматических углеводородов.

Ход определения. Реактором является стеклянная или металлическая трубка диаметром 10—30 мм, которую помещают в трубчатую электропечь. Желательно пользоваться печью с терморегулятором и с равномерным нагревом по длине печи. В трубку помещают катализатор—платинированный уголь или никель на окиси алюминия (способ приготовления катализаторов см. А. Ф. Платэ. Краткое руководство к практикуму по химии нефти). Объем катализатора предварительно определяют с помощью мерного цилиндра. Этот объем, внутренний диаметр трубки и длину слоя катализатора записывают. Катализатор восстанавливают и на нем дегидрируют циклогексан. Для этого в каталитическую бюретку наливают примерно 20 мл циклогексана, который пропускают над катализатором при 300° и объемной скорости 0,5 час.³

Объемная скорость — это отношение объема жидкости, пропущенной за 1 час над катализатором, к объему катализатора. Пробы катализата отбирают каждые 15 минут и для них определяют показатели преломления. Чтобы определить степень превращения циклогексана в бензол, содержание бензола в катализате находят по показателю преломления, пользуясь табл. 10. Превращение считается законченным, если циклогексан превращается в бензол не менее чем на 90°

Таблица 10

Определение содержания бензола в его смесях с циклогексаном по показателям преломления

Содержание бензола, мол.%	n_D^{20}	Содержание бензола, мол.%	n_D^{20}
0	1,42660	51,44	1,45756
4,95	1,42906	56,74	1,46155
10,79	1,43207	61,82	1,46552

16,71	1,43524	67,00	1,46977
21,34	1,44098	71,74	1,47380
26,61	1,44098	76,14	1,47767
31,57	1,44409	81,32	1,48229
37,10	1,44765	85,89	1,48664
38,97	1,44881	90,84	1,49148
46,94	1,45427	95,30	1,49603
51,44	1,45756	100	1,50099

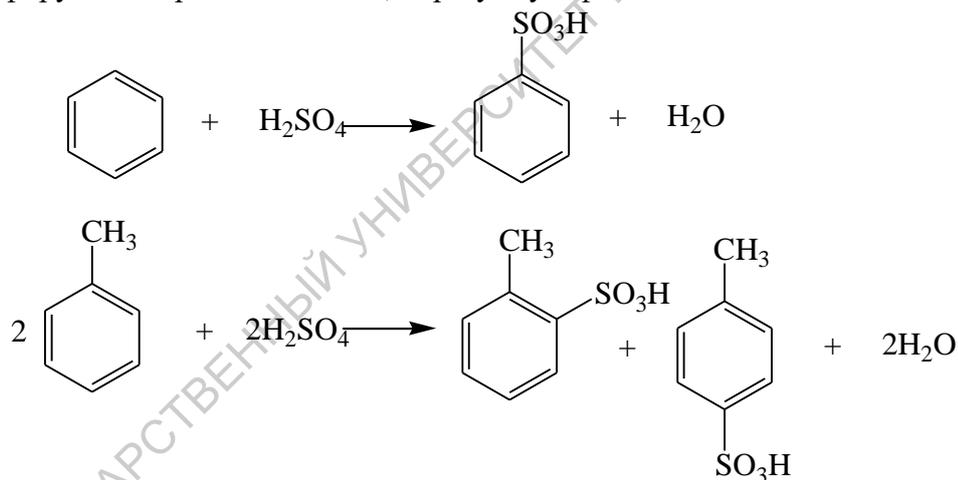
АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Лабораторная работа № 14. Химические свойства аренов

Опыт 1. Сульфирование ароматических углеводородов

В две пробирки помещают по 1 мл бензола и толуола и добавляют по 4 мл концентрированной серной кислоты. Затем нагревают пробирки на водяной бане до 80°C при частом и сильном встряхивании. Углеводороды образуют с кислотой эмульсию и затем постепенно растворяются в ней. Отмечают различие во времени, необходимое для полного растворения исследуемых углеводородов при одинаковых условиях (нагревание и встряхивание). Когда растворение закончится, охлаждают обе пробирки, выливая содержимое каждой пробирки в стаканчики с 10-15 мл холодной воды, и отмечают, выделяется ли исходный углеводород или продукт реакции.

В противоположность насыщенным углеводородам ароматические углеводороды легко сульфированы серной кислотой, образуя сульфокислоты по схеме:

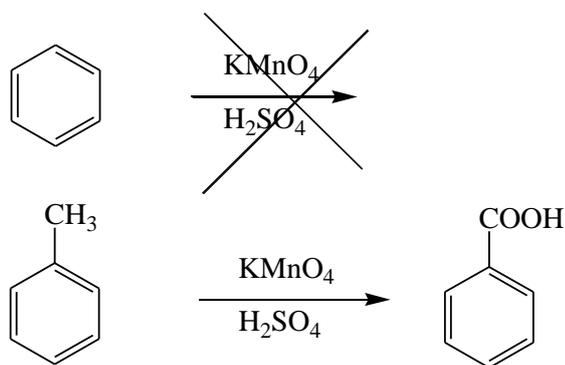


Толуол с серной кислотой образует орто-толуолсульфокислоту и пара-толуолсульфокислоту.

Опыт 2. Окисление ароматических углеводородов

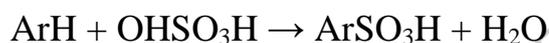
Опыт проводят одновременно с бензолом и толуолом. В две пробирки помещают по 1 мл раствора перманганата калия и разбавленной серной кислоты, затем добавляют по 0,5 мл в одну пробирку бензола, в другую - толуола. Сильно встряхивают каждую пробирку в течение нескольких минут. Отмечают изменение окраски в пробирках.

Бензол весьма устойчив к окислению и практически не реагирует с перманганатом калия ни в кислой, ни в щелочной среде. (Если реакция идет, вероятно, бензол содержит примесь толуола). Гомологи бензола окисляются значительно легче.



ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Если в бензине совместно присутствуют ароматические и непредельные углеводороды, под влиянием серной кислоты олефины способны конденсироваться с ароматическими углеводородами с образованием алкилбензолов. Ароматические углеводороды образуют сульфокислоты.



Взаимодействие серной кислоты с непредельными и ароматическими углеводородами положено в основу определения ароматических углеводородов в нефтяных дистиллатах. О количестве ароматических углеводородов судят либо по количеству образовавшихся продуктов реакции, либо по уменьшению объема бензина. Кроме того, можно использовать способы, основанные на экстрагировании ароматических углеводородов различными растворителями, такими как сернистый ангидрид, диметилсульфат, анилин и другие, а также на измерении критических температур растворения в различных жидкостях.

Наиболее точные и распространенные способы количественного определения ароматических углеводородов основаны на определении тек или иных констант бензина (плотность, коэффициент рефракции) до и после удаления ароматических углеводородов. Из качественных реакций на ароматические углеводороды в нефтяных продуктах следует отметить формолитовую реакцию.

Лабораторная работа №15 Формолитовая реакция

Ароматические углеводороды образуют с формалином в присутствии серной кислоты ярко окрашенные продукты неустановленного строения, называемые формолитами.

Ход определения. В маленькую фарфоровую чашку наливают 4 капли химически чистой серной кислоты (уд. в. 1,84), прибавляют 4 капли формалина и 2-3 капли исследуемого вещества. Ярко-красное окрашивание и (часто) выпадение осадка указывают на наличие ароматических соединений.

Лабораторная работа №16 Определение содержания ароматических углеводородов весовым способом (ГОСТ6994-54)

Метод заключается в обработке испытуемого нефтепродукта 98% серной кислотой, которая извлекает непредельные и ароматические соединения. Содержание ароматических углеводородов определяется по разности между суммарным содержанием углеводородов, извлекаемых серной кислотой, и содержанием непредельных углеводородов.

Ход определения. Сухую, чистую делительную воронку подвешивают при помощи проволоки, прикрепленной к горлу воронки, к коромыслу технических весов и взвешивают

с точностью до 0,01 г. В делительную воронку при помощи цилиндра наливают 10 мл нефтепродукта, после чего воронку вновь взвешивают и вычисляют навеску взятого нефтепродукта. В делительную воронку с нефтепродуктом приливают 30 мл концентрированной серной кислоты и содержимое воронки взбалтывают 30 минут. При взбалтывании необходимо периодически осторожно открывать кран делительной воронки во избежание образования повышенного давления в воронке.

По окончании взбалтывания делительную воронку укрепляют в вертикальном положении для отстоя смеси. Когда смесь отстоится, тщательно отделяют нижний сернокислый слой от испытуемого нефтепродукта. Сточную трубку делительной воронки тщательно вытирают фильтровальной бумагой. Делительную воронку с оставшимся нефтепродуктом взвешивают и вычисляют вес нефтепродукта после обработки серной кислотой. Затем нефтепродукт сливают в коническую колбу. Пробку делительной воронки и внутреннюю поверхность воронки смывают водой, собирая промывную воду в коническую колбу с нефтепродуктом. Содержимое колбы титруют в присутствии фенолфталеина 0,5 н. раствором NaOH до появления слабо-розового окрашивания.

Количество серной кислоты, оставшиеся на стенках делительной воронки, вычисляют по формуле:

$$g_k = 0,0245 \cdot V$$

где V – объем 0,5н. раствора NaOH, пошедший на титрование.

Содержание ароматических углеводородов вычисляют по формуле:

$$A = \frac{[g_1 - (g_1 - g_k)] \times 100}{g_1} - \frac{й.ч \times 100}{254}$$

где g_1 - вес нефтепродукта до обработки;

g_2 – вес нефтепродукта после обработки H_2SO_4 ;

g_k – количество H_2SO_4 оставшейся на стенках воронки;

й. ч. — йодное число испытуемого нефтепродукта.

Лабораторная работа №17 Метод анилиновых точек

Ароматические углеводороды в бензине можно определить методом анилиновых точек. Этот метод основан -на определении температуры взаимного растворения анилина и бензина до и после удаления из него ароматических углеводородов. Взаимное растворение анилина и бензина происходит при тем более низкой температуре, чем больше в бензине ароматических углеводородов. Если из бензина удалить ароматические углеводороды, то повышение температуры взаимного растворения анилина и бензина будет тем больше, чем выше было содержание ароматических углеводородов до их удаления в испытуемом бензине. Количество ароматических углеводородов определяется по формуле:

$$X = K(t_1 - t_2)$$

где X - количество ароматических углеводородов в весовых процентах;

t_1 – температура растворения бензина в анилине до удаления ароматических углеводородов;

t_2 – температура растворения бензина в анилине после удаления ароматических углеводородов;

K – анилиновый коэффициент ароматических углеводородов (в вес.%), которое вызывает понижение анилиновой точки смеси на 1°

Ход определения. Пробу испытуемого бензина делят на 2 части. Из одной части наливают в пробирку 3 мл бензина и приливают 3 мл химически чистого, свежеперегнанного анилина. Пробирку закрывают пробкой со вставленным в нее

термометром так, чтобы середина ртутного шарика находилась на линии раздела анилинового и бензинового слоев. Пробирку нагревают на водяной бане. Воду в бане и смесь в пробирке перемешивают до тех пор, пока анилиновый раствор бензина не станет совершенно однородным, одноцветным и прозрачным. В этот момент убирают горелку, перестают перемешивать раствор и при осторожном перемешивании воды в бане охлаждают прибор до появления мути выделяющегося анилина. Температура, при которой появляется по всей массе муть, скрывающая шарик термометра, называется анилиновой точкой нефтепродукта (А°).

Из второй части бензина удаляют ароматические углеводороды и вновь определяют анилиновую точку. По вычисленной разности температур находят содержание ароматических углеводородов в бензине. Разности температур и соответствующее им содержание ароматических углеводородов в бензине приведены в табл. № 11.

Таблица 11

Процентное содержание ароматических углеводородов в зависимости от разности температур

Разность температур, °С	Содержание ароматических углеводородов, %вес	Разность температур, °С	Содержание ароматических углеводородов, %вес
1	1,05	6	5,80
2	2,00	7	6,75
3	2,95	8	7,70
4	3,90	9	8,60
5	4,85	10	9,50

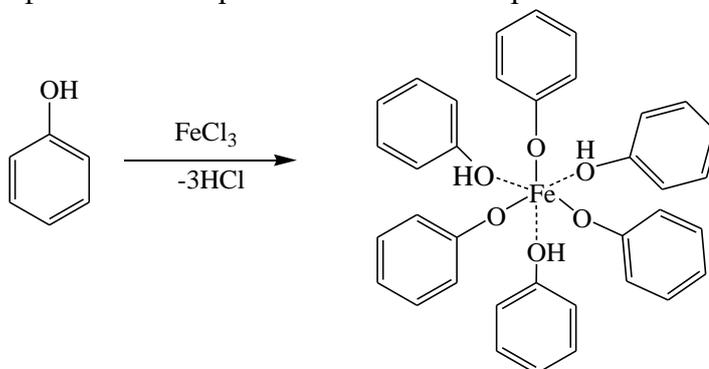
КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ

Кислородные соединения содержатся в нефтях в виде нафтеновых и жирных кислот, фенолов и смолисто-асфальтовых соединений. Корродирующие свойства органических кислот лимитируют содержание их в бензинах, керосинах и маслах. Выяснение содержания органических кислот в нефтяных погонах является обязательным. Имеются два варианта стандартизованного в России метода количественного определения кислотности топлив и смазочных масел прямым титрованием.

Лабораторная работа № 18 Качественное определение фенолов

Опыт 1 Реакция с хлорным железом

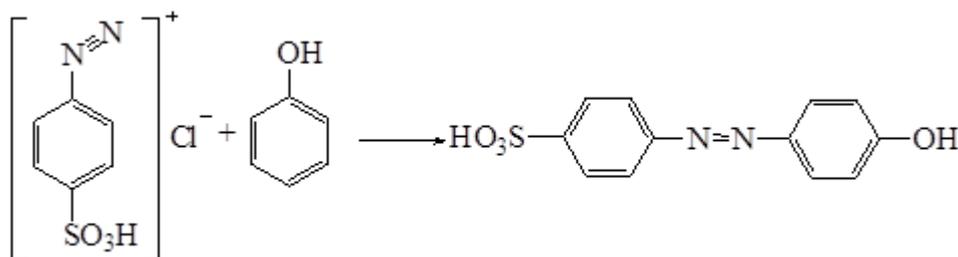
В пробирку с раствором фенола добавляют 2-3 капли раствора хлорного железа (FeCl₃). Появляется фиолетовое окрашивание за счет образования комплексной соли:



Опыт 2 Реакция азосочетания

При обработке нефтяных дистиллатов водными растворами щелочей получается раствор натриевых солей карбоновых кислот и фенолятов. При подкислении фенолы всплывают вместе с кислотами в виде масла, называемого «сырыми» нафтеновыми кислотами. Присутствие фенолов в последних обнаруживается при помощи

продиазотированной сульфаниловой кислоты, дающей интенсивное красное окрашивание вследствие образования оксиазосоединения.



Диазотирование сульфаниловой кислоты производится следующим образом: 1 г сульфаниловой кислоты растворяют в 2,5 мл 2 н. раствора едкого натра. К этому раствору прибавляют 0,4 г азотистокислого натрия, растворенного в 5 мл воды. Полученный раствор охлаждают льдом и приливают его при помешивании к 2,5 мл 2 н. соляной кислоты. Добавляют бензин с фенолом, появляется красное окрашивание.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ КИСЛОТНОСТИ

Лабораторная работа № 19 Определение кислотности бензинов, лигроинов, керосинов (ГОСТ 6041-51)

Метод определения кислот в топливах состоит в извлечении кислот спиртом и последующим его титрованием 0,05 н. спиртовым раствором едкого кали.

Ход определения. В коническую колбу на 250 мл наливают 50 мл этилового спирта и кипятят с обратным холодильником в течение 5 минут для удаления растворенной углекислоты. Кипячение следует производить на электрической плитке, чтобы устранить опасность пожара. Горячий спирт быстро нейтрализуют 0,05 н. спиртовым раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина до появления розового окрашивания. После нейтрализации в горячий спирт прибавляют с помощью мерного цилиндра 50 мл испытуемого продукта, после чего смесь кипятят с обратным холодильником в течение 5 минут, время от времени взбалтывая. Горячую смесь титруют 0,05 н. спиртовым раствором едкого кали в присутствии нескольких капель раствора фенолфталеина.

Под кислотностью понимают количество мг едкого кали, требующихся для нейтрализации 100 мл нефтепродукта. Расчет проводится по формуле:

$$КЧ = \frac{V \times T \times 100}{V_1}$$

где V – объем 0,05н. раствора едкого калия, пошедший на титрование в мл;

V₁ – объем испытуемого продукта в мл;

T – титр 0,05н раствор едкого калия в мл;

100 – коэффициент для проведения испытуемого объема к 100 мл.

Лабораторная работа № 20 Определение кислотности масел

Метод определения кислотности масел заключается в извлечении кислот, находящихся в масле, спиртом и последующим его титровании.

Ход определения. В коническую колбу наливают навеску масла в 8—10 г. В другую колбу таких же размеров помещают 50 мл 96% этилового спирта, закрывают колбу корковой пробкой со вставленным обратным холодильником и кипятят спирт на электрической плитке в течение 5 минут. Во время кипячения спирта удаляется

растворенная в нем углекислота. Прокипяченный спирт в горячем состоянии нейтрализуют 0,05 н. спиртовым раствором едкого кали в присутствии нескольких капель 1% спиртового раствора фенолфталеина. Нейтрализованный спирт выливают в колбу с навеской масла и, вставив в нее пробку с обратным холодильником, кипятят смесь в течение 6 минут, постоянно взбалтывая содержимое колбы. После кипячения смесь титруют в горячем состоянии 0,05 н. спиртовым раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина.

Кислотность определяется кислотным числом, под которым понимают количество мг едкого кали, требующееся для нейтрализации 1 г продукта. Расчет кислотного числа производят по формуле

$$КЧ = \frac{V \times T_{\text{КОН}}}{g}$$

где V - количество 0,05н раствора едкого калия, пошедшего на титрование в мл;

T – титр раствора КОН в мг;

g – навеска продукта в г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сернистые соединения являются нежелательными примесями нефти и нефтяных дистиллатов вследствие своей способности к распаду с выделением веществ, сильно корродирующих и разрушающих аппаратуру. К разряду активных (корродирующих) соединений относятся: сера, сероводород (газ с характерным неприятным запахом), меркаптаны (тиоспирты, RSH) — легколетучие жидкости с сильным, отвратительным запахом. Сероводород и меркаптаны с тяжелыми металлами легко образуют меркаптиды и сульфиды. Наличие этих веществ даже при низких температурах вредно действует на аппаратуру.

Неактивные сернистые соединения — сульфиды, дисульфиды, полисульфиды и тиофаны — при высоких температурах (выше 300°), при которых происходит применение топлив, распадаются с образованием меркаптанов и сероводорода. Кроме того, сернистые соединения увеличивают нагарообразование, снижают эффект действия тетраэтил свинца, добавляемого к топливу для повышения октанового числа.

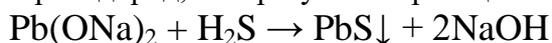
При сгорании сернистых соединений получается сернистый ангидрид, который при наличии влаги сильно корродирует металл вследствие образования сернистой кислоты. Из способов анализа сернистых соединений будут рассмотрены только качественные определения активных сернистых соединений и тиофена.

Лабораторная работа № 21 Качественное определение активных сернистых соединений

Опыт 1 Докторская проба

Докторская проба является качественной реакцией на меркаптаны и сероводород. Испытуемый бензин встряхивается с раствором плюмбита натрия и с порошкообразной серой. По цвету выпавших продуктов реакции и судят о степени очистки или коррозионности бензина.

Если бензин содержит сероводород, то в результате реакции



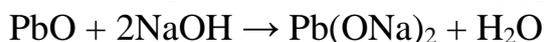
получается черный осадок сернистого свинца. В присутствии меркаптанов вначале образуется бурый меркаптид свинца



который затем под влиянием порошкообразной серы переводится в дисульфид и сернистый свинец



Раствор плюмбита натрия готовится следующим образом. В химическом стакане емкостью 1 л взвешивают на весах: 126 г едкого натра, добавляют 500 мл дистиллированной воды, нагретой до 50—60°, и перемешивают до полного растворения. Раствор едкого натра переливают в склянку на 1,5 л, предварительно налив в нее 500 мл дистиллированной воды. К полученному раствору едкого натра добавляют 60 г окиси свинца и оставляют на сутки, время от времени взбалтывая. Реакция протекает по следующему уравнению:



По отстаиванию прозрачную жидкость сливают и хранят в бутылки, плотно закрытой пробкой. Перед употреблением раствор плюмбита фильтруют.

Ход определения. В мерный цилиндр с притертой пробкой: или большую пробирку с корковой пробкой емкостью 25 мл наливают 5 мл раствора плюмбита натрия и исследуемого бензина. Смесь сильно взбалтывают в течение 15—20 секунд, и всыпают в нее 15—25 мг серного цвета с таким расчетом, чтобы тонкий слой серы покрыл границу раздела бензина и раствора плюмбита натрия. Смесь вновь взбалтывают в течение 1,5—20 секунд, а затем дают отстояться 1—5 минут. После этого сравнивают окраску серного цвета, собравшегося на месте раздела двух слоев жидкостей, с окраской серного цвета, не участвовавшего в реакции.

Продукт считается выдержавшим испытание, если цвет его не изменился и пленка серного цвета осталась желтой, слегка посерела или покрылась темными точками. В этом случае докторская проба нормируется как отрицательная. Докторская проба будет считаться положительной, если окраска продукта или серного цвета изменилась и стала оранжевой, коричневой или темной.

Опыт 2 Проба на медную пластинку

Определения проводят для того, чтобы предотвратить применение топлива, которое может оказать разрушающее действие на металл в карбюраторной и топливоподающей системе двигателя внутреннего сгорания. Испытания производят при температуре 50°C, так как она соответствует условиям применения топлива.

В пробирку диаметром 15 мм и длиной 150 мм заливают до высоты 60 мм испытуемый продукт, вставляют пластинку из чистой меди длиной 40 мм, шириной 10 мм и толщиной 2 мм, очищенную шлифовальной шкуркой № 180 и промытую 96% спиртом, а потом серным эфиром и просушенную на фильтровальной бумаге. Пробирку закрывают плотно пригнанной корковой пробкой и вставляют в штатив, стоящий в водяной бане (температура 50±2°). По истечении 3 часов пластинку вынимают из пробирки и промывают в фарфоровой чашке подогретым ацетоном или спирто-бензольной смесью. Если пластинка покрылась черными, темно-коричневыми, серо-стальными налетами или пятнами, бензин считается не выдержавшим испытания. При всех других изменениях и при отсутствии изменения цвета пластинки продукт не содержит сернистых соединений.

Каждый образец испытывают не менее двух раз. Употребляющиеся в данном определении бензол и эфир должны быть химически чистыми, бензол не должен содержать тиофен, эфир и спирт должны выдерживать испытание на медную пластинку.

Опыт 3 Открытие сероводорода

Ход определения. 10 мл керосина заливают в пробирку и встряхивают с равным объемом 2% раствора едкого натра. После отстаивания воднощелочную вытяжку переливают в другую пробирку, подкисляют соляной кислотой и нагревают до 70°. В присутствии сероводорода пропитанная 10% раствором уксуснокислого свинца поднесенного к краю пробирки, окрашивается в коричневые цвета

Для определения сероводорода можно воспользоваться также влажной бумагой, пропитанной раствором хлорного железа. Синее окрашивание указывает на присутствие сероводорода в выделяющемся газе.

Сероводород из керосина удаляют энергичным встряхиванием в течение 20 минут равных объемов керосина и солянокислого 10% раствора хлористого кадмия. После разделения слоев кислую воду опускают, керосин промывают дистиллированной водой и фильтруют через складчатый фильтр, содержащий прокаленный хлористый кальций. Из фильтрата берут пробы для определения свободной серы и меркаптанов.

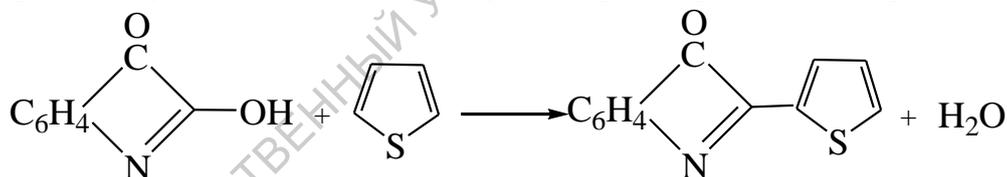
Опыт 4 Открытие свободной серы

Пятикратный объем керосина встряхивают с небольшим количеством чистой металлической ртути. Пробирку встряхивают в течение двух минут. Появление черных пятен сульфида ртути на блестящей поверхности ртути свидетельствует о наличии свободной серы.

Открытие меркаптанов проводят с использованием плюмбита натрия (докторская проба).

Лабораторная работа № 22 Количественное определение тиофена и его гомологов

Характерной реакцией на тиофен и его гомологи является действие изатина и серной кислоты. В присутствии тиофена появляется сине-голубое окрашивание, метилтиофена— сине-красное окрашивание, диметилтиофена —красно-фиолетовое окрашивание.



Ход определения. В сухой пробирке смешивают 2 мл бензина с 2 мл раствора изатина. Слабое нагревание и прибавление капли азотной кислоты способствует появлению окраски в присутствии тиофена или его гомологов. Реакцию можно проводить иначе.

В предварительно промытую крепкой серной кислотой фарфоровую чашку помещают несколько кристаллов изатина, которые обливают 5 мл концентрированной серной кислотой. На кислоту наливают слой исследуемого продукта, чашку покрывают часовым стеклом и оставляют на некоторое время. При наличии тиофена около кристаллов изатина появляются окрашенные в синий цвет кольца.

В последнее время индофениновая реакция используется для количественного определения тиофена в бензине колориметрическим методом.

II. Решение теоретических задач

Основные физические свойства и характеристики нефтей и газов

1.1 КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ

Нефть и нефтепродукты можно рассматривать как смесь, состоящую из n компонентов. Их число и свойства определяют физико-химическую характеристику смеси в целом. В практических расчетах состав многокомпонентной смеси выражается в долях или процентах. Соотношение между долями и процентами 1:100. В нефтепереработке принято обозначать доли, характеризующие состав жидкой смеси, буквой x , а состав газовой или паровой смеси – буквой y . Физический смысл величин при этом сохраняется.

Массовая доля $x_i(y_i)$ компонента представляет собой отношение его массы m_i к массе смеси m : $x_i = m_i/m$.

Очевидно, $\sum m_i = m$ и $\sum x_i = 1$.

Молярная доля $x'_i (y'_i)$ компонента выражается отношением числа молей N_i этого компонента к общему числу молей N смеси: $x'_i = N_i / N$. Аналогично массовой доле $\sum x'_i = 1$.

Пересчет массового состава в молярный и обратный пересчет осуществляются по формулам:

$$x'_i = \frac{x_i / M}{\sum (x_i / M_i)}; \quad x_i = x'_i M_i / \sum x'_i M_i,$$

где M_i – молярная масса компонента, кг/моль.

Объемная доля $x_{V_i} (y_{V_i})$ компонента есть отношение его объема V_i к объему всей смеси V : $x_{V_i} = V_i / V$.

Аналогично массовой и молярной долям $\sum x_{V_i} = 1$.

Для пересчета объемного состава в массовый и обратно необходимо знать плотность ρ_i каждого компонента:

$$x_{V_i} = \frac{x_i / \rho_i}{\sum (x_i / \rho_i)}; \quad x_i = x_{V_i} \rho_i / \sum x_{V_i} \rho_i$$

Пример 1.1 Смешали три масляных фракции в следующих количествах: $m_1=81$ кг; $m_2=135$ кг; $m_3=54$ кг.

Определить массовую долю каждой фракции в смеси.

Решение. Найдем общую массу смеси: $m = m_1 + m_2 + m_3 = 81 + 135 + 54 = 270$ кг. Определим массовую долю каждой фракции:

$$x_1 = \frac{81}{270} = 0,3; \quad x_2 = \frac{135}{270} = 0,5; \quad x_3 = \frac{54}{270} = 0,2$$

Пример 1.2 Пересчитать массовые доли фракций, найденные в примере 1.1, в молярные, если молярные массы (в килограммах на киломоль) компонентов равны:

$$M_1=320; M_2=360; M_3=390.$$

Решение. Определим вначале сумму отношений массовых долей фракций к их молярным массам:

$$\frac{0,3}{320} + \frac{0,5}{360} + \frac{0,2}{390} = 2,84 \cdot 10^{-3}$$

Находим молярные доли каждой фракции:

$$x'_1 = \frac{0,3/320}{2,84 \cdot 10^{-3}} = 0,33; \quad x'_2 = \frac{0,5/360}{2,84 \cdot 10^{-3}} = 0,49; \quad x'_3 = \frac{0,2/390}{2,84 \cdot 10^{-3}} = 0,18$$

Пример 1.3 Газовая смесь получена из 95 м³ пропана и 23 м³ этана. Плотности пропана и этана равны 2,0037 кг/м³ и 1,3560 кг/м³ соответственно. Выразить состав смеси в объемных и массовых долях.

Решение. Найдем общий объем смеси: $V = 95 + 23 = 118$ м³. Объемная доля пропана $x_{V1} = 95 / 118 = 0,805$, этана $x_{V2} = 23 / 118 = 0,195$.

Массовые доли компонентов будут равны:

$$x_1 = \frac{0,805 \cdot 2,0037}{0,805 \cdot 2,0037 + 0,195 \cdot 1,3560} = 0,859;$$

$$x_2 = \frac{0,195 \cdot 1,3560}{0,805 \cdot 2,0037 + 0,195 \cdot 1,3560} = 0,141.$$

Задачи для самоконтроля

1.4 Для приготовления пробы товарного бензина смешали в соотношении 1:1 по массам прямогонную бензиновую фракцию ($M=113$ кг/кмоль, $\rho=732$ кг/м³) и бензин каталитического риформинга ($M=106$ кг/кмоль, $\rho=791$ кг/м³). Определить молярный и объемный состав полученной смеси.

1.5 Дана смесь двух нефтяных фракций. Объем первой фракции $V_1=36$ м³, ее плотность $\rho_1=802$ кг/м³, соответственно для второй фракции $V_2=76,5$ м³, $\rho_2=863$ кг/м³.

Найти массовую долю каждой фракции.

1.6 При каталитическом крекинге масляной фракции получены продукты:

	Массовое содержание, %	Молярная масса, кг/кмоль
Газ	11,2	32
Бензин	32,7	105
Легкий газойль	36,9	218
Тяжелый газойль	19,2	370

Определить молярные доли компонентов.

1.2 ПЛОТНОСТЬ

В практике нефтепереработки принято иметь дело с величинами относительной плотности. Это безразмерная величина, численно равная отношению массы нефтепродукта при температуре определения к массе чистой воды при 4°C, взятой в том же объеме. В отличие от плотности относительным удельным весом называется отношение веса нефтепродукта при температуре определения к весу чистой воды при 4°C в том же объеме. При одной и той же температуре плотность и удельный вес численно равны, так как вес вещества пропорционален его массе. В ряде стран, в том числе в России, принято определять плотность ρ и удельный вес d при 20°C. Так как зависимость плотности нефтепродуктов от температуры имеет линейный характер, то, зная плотность при температуре ρ_4^t , можно найти ρ_4^{20} по формуле

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20) \quad ,$$

где γ — температурная поправка к плотности на 1 град находится по таблицам или может быть рассчитана по формуле

$$\gamma = (18,310 - 13,233 \rho_4^{20}) \times 10^{-4} \quad .$$

В США, Англии и некоторых других странах стандартные температуры для нефтепродукта и воды одинаковы — 15,6°C (ρ_{15}^{15}). Поэтому в некоторые формулы, применяемые в практических расчетах нефтезаводских процессов, входит значение плотности ρ_{15}^{15} . Пересчитать ее можно следующим образом:

$$\rho_4^{20} = \rho_{15}^{15} - 5\gamma$$

Плотность большинства нефтей в среднем колеблется от 0,80 до 0,90. Высоковязкие смолистые нефти имеют плотность, близкую к единице. На величину плотности нефти оказывает существенное влияние наличие растворенных газов, фракционный состав нефти и количество смолистых веществ в ней. В большинстве случаев чем больше геологический возраст и соответственно больше глубина залегания пласта, тем меньшую плотность имеет нефть. Плотности последовательных фракций нефти плавно увеличиваются. Плотность узких фракций нефти зависит также от химического состава. Для углеводородов средних фракций нефти с одинаковым числом углеродных атомов плотность возрастает для представителей разных классов в следующем порядке:

нормальные алканы < нормальные алкены < изоалканы < изоалкены < алкилциклопентаны < алкилциклогексаны < алкилбензолы < алкилнафталины

Для бензиновых фракций плотность заметно увеличивается с увеличением количества бензола и его гомологов. Знание плотности нефти и нефтепродуктов необходимо для всевозможных расчетов, связанных с выражением их количества в весовых единицах. Для некоторых нефтепродуктов плотность является нормируемым показателем качества.

Относительный удельный вес нефтяных и природных газов определяется как отношение веса газа к весу такого же объема воздуха при одинаковых условиях.

$$\rho = \frac{m_z}{m_{возд}}$$

Если считать газ идеальным, то при 273 К, давлении 101,3 кПа и объеме 22,4 л масса m газа равна его молекулярной массе M . В таких же условиях масса 22,4 л воздуха составляет 28,9 г, поэтому относительная плотность газа относительно воздуха равна

$$\rho = \frac{M}{28,9} \quad (\text{г/л}) .$$

Если давление и температура отличаются от нормальных, то плотность газа можно рассчитать по формуле²

$$\rho_z = \rho_t \times \frac{273}{t + 273} \times P \quad \text{или} \quad \rho_z = \frac{273}{22,4} \times \frac{MP}{T}$$

Если известны массовая, объёмная доли или масса компонентов, то плотность смеси нефтепродуктов можно рассчитать по выражениям:

$$\frac{100}{\rho_{см}} = \sum_1^n \frac{x_i}{\rho_4^{20}} ; \quad 100\rho_{см} = \sum_1^n (V\rho_4^{20})_i ; \quad \frac{m_{смеси}}{\rho_{смеси}} = \sum_1^n \frac{m_i}{\rho_4^{20} i}$$

Пример 1.7 Рассчитать плотность газа, имеющего среднюю молекулярную массу 64, при 60°С и давлении 3 атм.

Р е ш е н и е.

Переведем температуру в градусы Кельвина, а давление в Паскаль

$$T = 60 + 273 = 333 \text{ К}$$

$$P = 3 \times 1,013 \times 10^5 = 3,039 \times 10^5 \text{ Па}$$

Находим относительную плотность газа по уравнению:

$$\rho_{см} = \frac{273}{22,4} \times \frac{42 \times 3,039 \times 10^5 \times 10^{-5}}{333} \cong 4,67 \quad \text{кг/м}^3$$

Задачи для самоконтроля

1.8 Определите относительную плотность нефтепродукта, если у него $\rho_4^{15} = 0,7586$.

1.9 Относительная плотность бензиновой фракции $\rho_4^{20} = 0,7560$. Какова относительная плотность этой фракции при 50°С?

1.10 Определить относительную плотность смеси, состоящей из 250 кг бензина плотностью $\rho_4^{20} = 0,756$ и 375 кг керосина плотностью $\rho_4^{20} = 0,826$.

1.11 Определить относительную плотность смеси следующего состава (объёмн.%): 25 бензина ($\rho_4^{20} = 0,756$); 15 лигроина ($\rho_4^{20} = 0,785$); и 60 керосина ($\rho_4^{20} = 0,837$).

1.12 Смесь состоит из трёх компонентов, масса которых 459, 711 и 234 кг, а относительная плотность (ρ_4^{20}) равна 0,765; 0,790 и 0,780 г/мл, соответственно.

Определите относительную плотность этой смеси ρ_4^{20}

² Температура используется по шкале Кельвина, а давление $P \times 10^{-5}$ Па.

1.3 МОЛЯРНАЯ МАССА

В СИ необходимо четко различать безразмерную величину – молярную массу M с единицей СИ – килограмм на моль (кг/моль) и дольными единицами. Численные значения относительной молекулярной массы и молярной массы, выраженной в граммах на моль (килограммах на киломоль), совпадают. В нефтезаводских расчетах обычно используют единицу измерения молярной массы килограмм на киломоль (кг/кмоль).

Молекулярная масса нефтей и нефтепродуктов - это усредненная величина, поскольку нефти - сложные смеси органических соединений различного строения и молекулярной массы. Молекулярная масса изменяется в широких пределах, но для большинства нефтей она колеблется в пределах 220-300. Она возрастает, так же, как и плотность, для нефтяных фракций с повышением температуры кипения.

По мере увеличения пределов кипения нефтяных фракций молекулярный вес их ($M_{ср}$) плавно увеличивается от 90 (для фракций 50—100°C) до 480 (для фракции 550—600°C).

Эта закономерность лежит в основе формулы Б.М.Воинова для определения молярной массы M нефтяной фракции.

Для парафиновых углеводородов и узких бензиновых фракций она записывается в виде

$$M = 60 + 0,3t_{c.p.m} + 0,001t_{c.p.m}^2$$

или

$$M = 52,63 - 0,246T_{c.p.m} + 0,001T_{c.p.m}^2.$$

Более точные результаты дает эта формула с учетом характеризующего фактора K :

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04) t_{c.p.m} + (0,0003K - 0,00245)t_{c.p.m}^2$$

или

$$M = (40,28K - 411,6) + (2,0977 - 0,208K) T_{c.p.m} + (0,0003K - 0,00245)T_{c.p.m}^2$$

По последней формуле можно определить молярную массу фракций, выкипающих до 350°C со средней относительной ошибкой 5%.

Характеризующий фактор K является условной величиной, отражающей химическую природу и степень пара-финистости нефтепродукта.

Характеризующий фактор определяется по формуле

$$K = \frac{1,2163\sqrt{T_{c.p.m}}}{\rho_{15}^{15}},$$

где $T_{c.p.m}$ – средняя молярная температура кипения, К; ρ_{15}^{15} – относительная плотность нефтепродукта

Данное уравнение достаточно точно для прямогонных нефтяных фракций; использование его для вторичных продуктов нефтепереработки, содержащих значительные

количества ароматических и непредельных углеводородов, ограничено из-за значительной погрешности. Средние значения характеризующего фактора следующие:

парафинистые нефтепродукты	12,5-13,0
нафтеноароматические	10-11
ароматизированные	10
продукты крекинга	10-11

Характеризующий фактор применяется в некоторых расчетах для повышения их точности.

Зависимость между молярной массой и плотностью выражает формула Крэга:

$$M = \frac{44,29 \rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}}.$$

Молярную массу смеси рассчитывают по правилу аддитивности исходя из известного состава и молярных масс компонентов

$$M = \sum M_i x_i', \quad M = \frac{1}{\sum (x_i / M_i)}.$$

Пример 1.13 В качестве сырья каталитического риформинга для получения ксилолов используется узкая бензиновая фракция 120-140°C плотность $\rho_4^{20} = 0,7513$. Известно содержание (в молярных долях) в сырье 5-градусных фракций: 120-125°C – 0,20; 125-130°C – 0,24; 130-135°C – 0,30; 135-140°C – 0,26.

Найти среднюю молярную массу сырья.

Решение. Вначале определим средние арифметические температуры кипения 5-градусных фракций:

$$t_1 = \frac{120+125}{2} = 122,5^\circ \text{C}; \quad t_2 = \frac{120+130}{2} = 127,5^\circ \text{C}; \quad t_3 = 132,5^\circ \text{C}; \\ t_4 = 137,5^\circ \text{C}.$$

Найдем среднюю молярную температуру кипения сырья:

$$t_{c.p.m} = \sum x_i' t_i = 0,20 \cdot 122,5 + 0,24 \cdot 127,5 + 0,30 \cdot 132,5 + 0,26 \cdot 137,5 = 130,6^\circ \text{C}.$$

Пересчитаем ρ_4^{20} на ρ_{15}^{15} :

$$\rho_{15}^{15} = 0,7513 + 5 \cdot 0,000831 = 0,7554.$$

Определим характеризующий фактор:

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{130,6 + 273}}{0,7554} = 11,9.$$

Теперь можно подсчитать среднюю молярную массу сырья по формуле:

$$M = (7 \cdot 11,9 - 21,5)(0,76 - 0,04 \cdot 11,9)130,6 + (0,0003 \cdot 11,9 - 0,00245)(130,6)^2 = \\ = 117,99 \approx 118 \text{ кг} / \text{кмоль}.$$

Пример 1.14 Смешали 27 кг масляной фракции I ($\rho_4^{20} = 0,8647$) и 63 кг масляной фракции II ($\rho_4^{20} = 0,8795$). Определить молярную массу смеси.

Решение. Найдем плотность ρ_{15}^{15} для фракции I:

$$\rho_{15}^{15} = 0,8647 + 5 \cdot 0,000686 = 0,8681,$$

для фракции II

$$\rho_{15}^{15} = 0,8795 + 5 \cdot 0,00067 = 0,8829.$$

Определим молярную массу каждой фракции:

$$M_1 = \frac{44,29 \cdot 0,8681}{1,03 - 0,8681} = 237,5 \text{ кг} / \text{кмоль}; \quad M_2 = \frac{44,29 \cdot 0,8829}{1,03 - 0,8829} = 265,8 \text{ кг} / \text{кмоль}.$$

Зная количество фракций, определим их массовые доли:

$$x_1 = \frac{27}{27 + 63} = 0,3; \quad x_2 = \frac{63}{27 + 63} = 0,7.$$

Молярная масса смеси

$$M = \frac{1}{\frac{0,3}{237,5} + \frac{0,7}{265,8}} = 256,6 \text{ кг} / \text{кмоль}.$$

Задачи для самоконтроля

1.15 Смешали 500 кг нефтяной фракции с температурой кипения 85°C и 700 кг фракции с температурой кипения 115°C. Определите средний молекулярный вес смеси и её температуру кипения.

1.16 Определите среднюю молекулярную массу широкой фракции, состоящей из 20% бензина с $M = 110$, 40% лигроина с $M = 150$, 20% керосина с $M = 20$ и 20% газойля с $M = 250$.

1.17 Смесь приготовили из 50 кг н-октана, 10 кг н-декана и 45 кг нефтепродукта с плотностью $\rho_4^{20} = 0,896$. Определите среднюю молекулярную массу смеси.

1.19 Найти молярные массы прямогонных бензиновых фракций, если их средние температуры кипения $t_{ср.м}$ равны 115°C и 132°C.

1.20 Компонент дизельного топлива имеет среднюю молярную температуру кипения 274°C, его характеризующий фактор 10,8. Рассчитать молярную массу компонента.

1.21 Бензин-растворитель БР-1 "Галоша" характеризуется $t_{cp.m}=97^\circ\text{C}$ $K=12,5$. Какова его молярная масса?

1.22 Плотность авиакеросина при 20°C составляет 776 кг/м³. Определить его среднюю молярную массу.

1.23 Для летнего дизельного топлива $\rho_4^{20} = 0,8546$. Какова его молярная масса?

1.24 Эталонная смесь приготовлена из изо-октана и н-гептана, взятых в отношении 9:1 по массам. Найти среднюю молярную массу смеси.

1.25 Проба товарного бензина состоит из следующих компонентов:

	Число молей	Молярная масса, кг/кмоль
Прямогонная фракция	21	108
Бензин каталитического крекинга	46	131
Алкилат	33	119

Определить среднюю молярную массу бензина.

1.4 СРЕДНЯЯ ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ НЕФТЯНОЙ ФРАКЦИИ

Любая нефтяная фракция (равно как и нефть) представляет собой сложную смесь углеводородов, выкипающих в некотором температурном интервале. Однако во многие расчетные формулы входит определенная температура, характеризующая кипение нефтепродукта. Поэтому в практике используется понятие средней температуры кипения нефтяной фракции. Существует несколько ее модификаций, но наиболее употребительной является средняя молярная $t_{cp.m}$, которая рассчитывается по формуле

$$t_{cp.m} = \frac{N_1 t_1 + N_2 t_2 + \dots + N_n t_n}{N_1 + N_2 + \dots + N_n} = \sum x_i t_i,$$

где t_i – среднеарифметическая температура кипения узких фракций, °C. Приближенно среднюю температуру можно также определить как температуру 50 %-го отгона фракции по кривой истинных температур кипения (ИТК) или как среднее арифметическое начальной и конечной температур кипения.

Задачи для самоконтроля

1.26 Дана смесь двух бензиновых фракций самотлорской нефти, имеющих следующие характеристики:

1.27

	Молярная масса, кг/кмоль	Массовое содержание, %
Фракция 105-120°C	103	30
Фракция 120-140°C	112	70

Найти среднюю молярную температуру кипения смеси.

1.27 Определить молярную температуру кипения масляного погона, если известен его состав:

	Молярная масса, кг/кмоль	Плотность ρ , кг/м ³	Молярная доля
Фракция 180-210°C	168	806	0,34
Фракция 210-230°C	182	833	0,66

Найти объемный состав и среднюю молярную температуру кипения смеси.

1.28 Определить молярную температуру кипения масляного погона, если известен его состав:

	Молярная доля
Фракция 420-436°C	0,45
Фракция 436-454°C	0,30
Фракция 454-470°C	0,25

1.5 ВЯЗКОСТЬ

Вязкость является важнейшей характеристикой нефтей, которая используется при подсчете запасов нефти, проектировании и разработке нефтяных месторождений, выборе способа транспорта и схемы переработки нефти.

На вязкость нефти и нефтепродуктов существенное влияние оказывает температура. С ее понижением вязкость увеличивается. Вязкостно-температурные свойства нефтепродуктов зависят от их фракционного и углеводородного состава. Наименьшей вязкостью и наиболее пологой вязкостно-температурной кривой обладают алифатические углеводороды, а наибольшей - ароматические углеводороды (особенно ди- и полициклические).

Многие нефти, а также некоторые масла при охлаждении до определенной температуры образуют коллоидные системы в результате кристаллизации или коагуляции части входящих в них компонентов. В этом случае течение жидкости перестает быть пропорциональным приложенной нагрузке (не подчиняется закону Ньютона) из-за появившихся внутри жидкости структурных образований. Чаще всего это асфальтены, парафины, церезины и некоторые другие. Вязкость таких систем носит название структурной. Для разрушения возникших структур требуется определенное усилие, которое называется пределом упругости. После разрушения структур жидкость приобретает свойства ньютоновских жидкостей.

Вязкость нефтепродуктов имеет большое практическое значение. От вязкости масла зависит ряд эксплуатационных свойств: износ трущихся деталей, отвод тепла от них и расход масла. С повышением температуры вязкость уменьшается и сильно возрастает при ее понижении. Эти изменения численно характеризуются индексом вязкости, представляющим собой температурный коэффициент вязкости. По индексу вязкости оценивают пригодность масел для данных условий работы механизмов. Для определения индекса вязкости сопоставляют вязкость масла при различных температурах, обычно при 50 и 100°C. Чем меньше вязкость зависит от температуры, тем выше индекс. Различают три вида вязкости: динамическую, кинематическую и относительную.

Динамическую, или абсолютную, вязкость определяют как силу в динах, которая необходима для взаимного перемещения со скоростью 1 см/с двух слоев жидкости с поверхностью 1 см², находящихся на расстоянии 1 см друг от друга. Единица динамической вязкости в системе СГС называется пуазом (Пз). Размерность пуаза — г/см×с; 0,01 Пз называется сантипуазом. В Международной системе (СИ) единица динамической вязкости — ньютон-секунда на квадратный метр — равна динамической вязкости такой жидкости, в которой при изменении скорости движения жидкости 1 м/с на расстоянии 1 м касательное напряжение равно силе в 1 ньютон на квадратный метр н-с/м². Эта единица в 10 раз больше

пуаза. Динамическую вязкость определяют при помощи вискозиметра Уббелюде — Голде или по времени истечения жидкости через капиллярные трубки и рассчитывают по формуле

$$\eta = \frac{\pi P r^4 \tau}{8 \nu L}$$

где η — динамическая вязкость; P — давление, при котором происходило истечение жидкости; τ — время истечения жидкости в объеме ν ; L — длина капилляра; r — радиус капилляра.

Величина, обратная динамической вязкости, называется текучестью.

Кинематической вязкостью ν_t называют отношение динамической вязкости η_t при данной температуре к плотности ρ_t при той же температуре:

$$\nu_t = \frac{\eta_t}{\rho_t}$$

Единицу кинематической вязкости называют стоксом (См), 1 Ст = 100 сСт (сантстокс). Размерность кинематической вязкости выражается в см²/с. Практической единицей измерения кинематической вязкости является сантстокс. Единица кинематической вязкости в СИ имеет размерность м²/сек. Она равна кинематической вязкости такой жидкости, динамическая вязкость которой составляет 1 нхс/м², а плотность 1 кг/м³. Эта единица в 10⁴ раз больше стокса.

Относительная (условная) вязкость μ не представляет собой физической характеристики нефтепродукта, так как она зависит от способа определения, конструкции прибора и других условий, но удобна как сравнительная величина. В расчетах, в технических нормах, при арбитражных и контрольных испытаниях используют только абсолютную (кинематическую и динамическую) вязкость. В нефтяной практике относительной вязкостью называют отношение вязкости данного нефтепродукта к вязкости воды при 0°С:

$$\mu = \frac{\eta}{\eta_{H_2O; 0^\circ C}} = \frac{\eta}{1,789}$$

где 1,789 — вязкость воды при 0°С.

Условная вязкость представляет собой отношение времени истечения определенного объема исследуемого продукта ко времени истечения такого же объема стандартной жидкости при определенно установленной температуре. В качестве стандартной жидкости используют дистиллированную воду при температуре + 20°С. Условную вязкость выражают условными единицами, градусами или секундами. В различных странах, в зависимости от выбора стандартной аппаратуры для определения условной вязкости, приняты различные единицы условной вязкости. Чаще всего условная вязкость выражается градусами Энглера. Числом градусов Энглера называют отношение времени истечения из вискозиметра Энглера 200 мл испытуемого продукта при данной температуре ко времени истечения 200 мл дистиллированной воды при 20°С. Ее обозначают знаком ВУ или Е. Для пересчета кинематической вязкости в условную и обратно используют специальные таблицы или эмпирические формулы, например:

$$\nu = 7,24 E_t - \frac{6,25}{E_t}$$

а для высоких значений вязкости $\nu = 7,41 E_t$ (сСт) и $E_t = 0,135 \times \nu_t$.

Определение условной вязкости также основано на истечении жидкости (через трубку с диаметром отверстия 5 мм) под влиянием силы тяжести. Условную вязкость определяют для нефтяных топлив (мазотов).

Пример 1.29 Кинематическая вязкость при 50°C нефтепродукта с плотностью $\rho_4^{50} = 0,689$ кг/дм³ равна 6,2 мм²/с. Рассчитайте условную и динамическую вязкость при этой температуре.

Решение

$$v_t = \frac{\eta_t}{\rho_t}$$

Кинематическая и динамическая вязкости связаны уравнением $v_t = \frac{\eta_t}{\rho_t}$; подставив в него значения v_{50} и ρ_4^{50} , получим

$$\eta_{50} = v_{50} \times \rho_4^{50} = 6,2 \times 10^{-6} \times 689 = 4,27 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с} = 42,72 \text{ Ст.}$$

Находим условную вязкость:

$$v_{50} = 7,41 \times BV_{50} \times 10^{-5}; \text{ откуда } BV_{50} = \frac{v_{50}}{7,41 \times 10^{-5}} = \frac{4,27 \times 10^{-3}}{7,41 \times 10^{-5}} = 57,6^0.$$

Задачи для самоконтроля

1.30 Кинематическая вязкость нефти моисеевского месторождения $v_{20}=15,9$ мм²/с. Определить ее условную и динамическую вязкости при той же температуре, если $\rho_4^{20} = 0,8731$.

1.31 Фракция 240-350°C соболиной нефти имеет кинематическую вязкость $v_{20}=8,4$ мм²/с и $v_{50}=3,6$ мм²/с. Найти кинематическую и условную вязкости этой фракции при 70°C.

1.32 Кинематическая вязкость компонента дизельного топлива при 20°C равна 5,6 мм²/с, а при 50°C – 2,6 мм²/с. Какой будет кинематическая вязкость при 0°C?

1.33 Рассчитайте динамическую вязкость н-декана при 40°C, если его кинематическая вязкость при этой температуре составляет 7,3 мм²/с.

1.34 Динамическая вязкость толуола при 20°C составляет $0,584 \times 10^{-3}$ Па·с. Рассчитайте его кинематическую вязкость при 0°C и 20°C.

1.35 Масляная фракция имеет при 60°C условную вязкость 3,81°. Определите кинематическую и динамическую вязкость фракции при этой температуре.

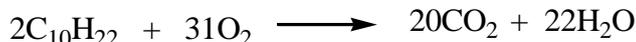
1.36 Условная вязкость сураханской нефти при 50°C равна 1,63°. Определить кинематическую и динамическую вязкость нефти при той же температуре, если плотность её $\rho = 879$ кг/м³.

Расчеты по уравнениям химических реакций

Пример 1.38 Какой объем воздуха на сгорание, содержащего 21% кислорода (O_2), затрачивается на сгорание 40 грамм 2-пропилгептана ($C_{10}H_{22}$)?

Решение

Запишем реакцию горения 2-пропилгептана ($C_{10}H_{22}$):



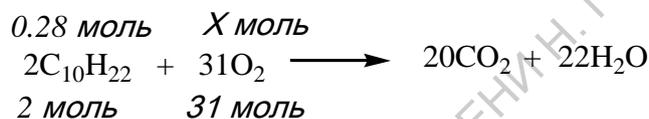
Учитывая, что молярная масса 2-пропилгептана ($C_{10}H_{22}$) равна 142 г/моль (смотри таблицу Менделеева), найдем химическое количество 2-пропилгептана ($C_{10}H_{22}$) по формуле, устанавливающей связь между химическим количеством вещества и массой:

$$n = \frac{m}{M}$$

Получаем:

$$n(C_{10}H_{22}) = 40 / 142 = 0,28 \text{ (моль)}.$$

По уравнению реакции найдем химическое количество кислорода (O_2), который участвует в реакции:



на сгорание 0,28 моль $C_{10}H_{22}$ образуется x моль O_2

на сгорание 2 моль $C_{10}H_{22}$ образуется 31 моль O_2

Откуда:

$$\frac{0,28}{x} = \frac{2}{31}; x = \frac{0,28 \cdot 31}{2} = 4,34 \text{ моль}$$

Найдем объем кислорода (O_2), по формуле, устанавливающей связь между объемом и количеством вещества:

$$V = n \cdot V_m$$

Получаем:

$$V(O_2) = 4,34 \cdot 22,4 = 97,22 \text{ (л)}.$$

Напомним, объемной долей газа в смеси газов называется число, показывающее какую часть составляет объем данного газа от общего объема смеси, принятого за единицу или 100%.

$$x_{V_{O_2}} = \frac{V_{O_2}}{V_{\text{возд}}} \times 100\%$$

Найдем, объем воздуха по формуле:

$$V_{\text{возд}} = \frac{V_{O_2}}{x_{V_{O_2}}} \times 100\%$$

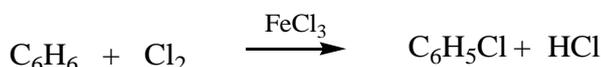
Получаем:

$$V(\text{воздуха}) = 97,22 \cdot 100\% / 21\% = 462,93 \text{ (л)}.$$

Пример 1.39 При взаимодействии 110 грамм бензола (C_6H_6) с хлором (Cl_2) получен хлорбензол (C_6H_5Cl). Какая практическая масса хлорбензола (C_6H_5Cl), который образовался, когда выход продукта реакции 70 %.

Решение

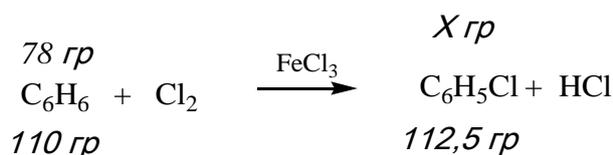
Запишем уравнение реакции получения хлорбензола (C_6H_5Cl):



Напомним, что под выходом продукта реакции понимают отношение массы (объема, числа молей) практически полученного вещества к массе (объему, числу молей), теоретически рассчитанной по уравнению реакции.

$$\eta = \frac{m_{\text{практ}}}{m_{\text{теор}}} \times 100\%$$

Учитывая, что молярная масса бензола (C_6H_6) и хлорбензола (C_6H_5Cl) соответственно равна 78 г/моль и 112,5 г/моль (смотри таблицу Менделеева), по уравнению реакции найдем массу хлорбензола (C_6H_5Cl) (теоретическая масса), которая выделяется в ходе реакции получения хлорбензола (C_6H_5Cl):



из 78 г C_6H_6 получается 112,5 г C_6H_5Cl
из 110 г C_6H_6 получается x г C_6H_5Cl

Откуда:

$$\frac{78}{112,5} = \frac{110}{x}; x = \frac{110 \cdot 112,5}{78} = 158,7 \text{ гр}$$

Вычислим **практическую массу** хлорбензола (C_6H_5Cl) по формуле:

$$m_{\text{практ}} = \eta \times \frac{m_{\text{теор}}}{100\%}$$

Получаем, что **практическая масса**:

$$m_{\text{практ.}}(C_6H_5Cl) = 70 \cdot 158,7 / 100 = 111,09 \text{ (г)}.$$

Пример 1.40 Определите истинную формулу углеводорода, при сжигании 4,4 грамм которого получили 13,2 грамм диоксида углерода (CO_2) и 7,2 грамм воды (H_2O). **Относительная плотность по водороду (H_2) 22.**

Р е ш е н и е

Предлагаем, искомую формулу углеводорода обозначить $C_xH_yO_z$, наличие кислорода под вопросом, так как в условии задачи не указано какой углеводород (кислород содержащий или нет).

Рассчитаем молярные массы интересующих нас веществ: диоксид углерода (CO_2), воды (H_2O):

$$M(CO_2) = 12 + 2 \cdot 16 = 44 \text{ (г/моль)};$$

$$M(H_2O) = 2 \cdot 1 + 16 = 18 \text{ (г/моль)}.$$

Найдем массу углерода (C_x) в составе углеводорода ($C_xH_yO_z$). Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{в 44 г диоксид углерода (CO}_2\text{) содержится 12 г углерода (C)} \\ \text{в 13,2 г диоксида углерода (CO}_2\text{) содержится } C_x \text{ г} \end{array}$$

Откуда:

$$\frac{44}{12} = \frac{13,2}{C_x}; C_x = \frac{12 \cdot 13,2}{44} = 3,6 \text{ гр}$$

Найдем массу водорода (H_y) в составе углеводорода ($C_xH_yO_z$). Составим пропорцию:

$$\begin{array}{l} \text{в 18 г воды (H}_2\text{O) содержится 2 г водорода (H)} \\ \text{в 7,2 г воды (H}_2\text{O) содержится } H_y \text{ г} \end{array}$$

Откуда:

$$\frac{18}{2} = \frac{7,2}{H_y}; H_y = \frac{2 \cdot 7,2}{18} = 0,8 \text{ гр}$$

Рассчитаем массу углеводорода ($C_xH_yO_z$):

$$m(C_xH_yO_z) = 3,6 + 0,8 = 4,4 \text{ (г)}, \text{ что соответствует условию задачи.}$$

Следовательно, искомую формула углеводорода C_xH_y .

Исходя из отношения масс, найдем атомное отношение элементов. Для этого будем использовать формулу устанавливающую связь между химическим количеством вещества и массой:

$$n = \frac{m}{M}$$

Учитывая, что молярные массы углерода (С) и водорода (Н) соответственно равны 12 г/моль и 1 г/моль, получаем:

$$x : y = \frac{3.6}{12} : \frac{0.8}{1} = 0.3 : 0.8 = 3 : 8$$

Число атомов углерода (С) и водорода (Н) относятся 3 : 8, следовательно простейшая формула углеводорода – C_3H_8 .

Молярная масса (C_3H_8) равна:

$$M(C_3H_8) = 3 \cdot 12 + 8 = 44 \text{ (г/моль)}.$$

Найдем относительную молярную массу углеводорода (C_3H_8), зная, что **относительная плотность по водороду** (H_2) равна 22, по формуле:

$$M(C_xH_y) = D(H_2) \cdot M(H_2)$$

Учитывая, что молярная масса водорода (H_2) равна 2 г/моль, получаем:

$$M(C_xH_y) = 22 \cdot 2 = 44 \text{ (г/моль)}.$$

Найдем сколько раз молярная масса углеводорода (C_xH_y) вмещает молярную массу (C_3H_8):

$$M(C_xH_y) / M(C_3H_8) = 44/44 = 1.$$

Следовательно, молекулярная формула углеводорода C_3H_8 (пропан).

2. КОМПОНЕНТЫ НЕФТЕЙ, ГАЗОВ, НЕФТЕПРОДУКТОВ СОСТАВ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

2.1. АЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

2.1.1. АЛКАНЫ

Алканы – это соединения общей формулы C_nH_{2n+2} , в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, а все остальные валентности насыщены атомами водорода.

Первым членом ряда алканов является метан CH_4 , поэтому представители этого класса углеводородов еще иногда называют метановыми углеводородами. Простейшие представители ряда алканов:

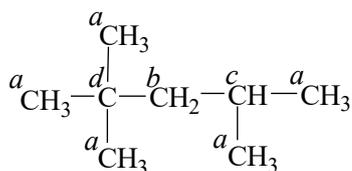


Первые четыре члена ряда имеют только один-единственный порядок связей атомов. Начиная с углеводорода, имеющего 4 атома углерода, при одинаковом составе и молекулярной массе может быть разный порядок связи атомов - разное строение - т.е. мы наблюдаем явление *изомерии*. Так, формуле C_4H_{10} в ряду алканов отвечают два углеводорода разного строения, т.е. два изомера:



С увеличением количества атомов углерода в молекуле количество изомеров увеличивается, так например, для углеводородов с общей формулой C_8H_{18} насчитывается 18 изомеров, а для $C_{10}H_{22}$ – уже 75 изомеров. У каждого изомера должно быть строго определенное название, отражающее строение именно этого конкретного соединения. В настоящее время для образования названий химических соединений химики всего мира пользуются едиными правилами - правилами номенклатуры IUPAC (ее еще называют систематической номенклатурой).

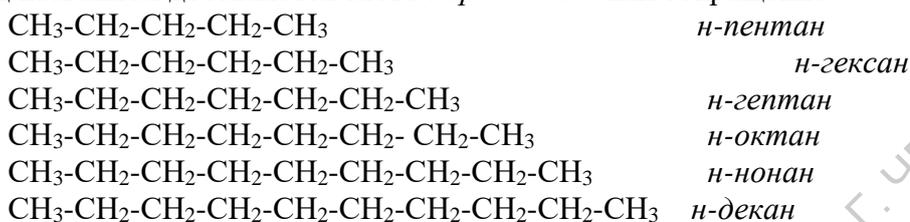
Рассмотрим один из разветвленных углеводородов:



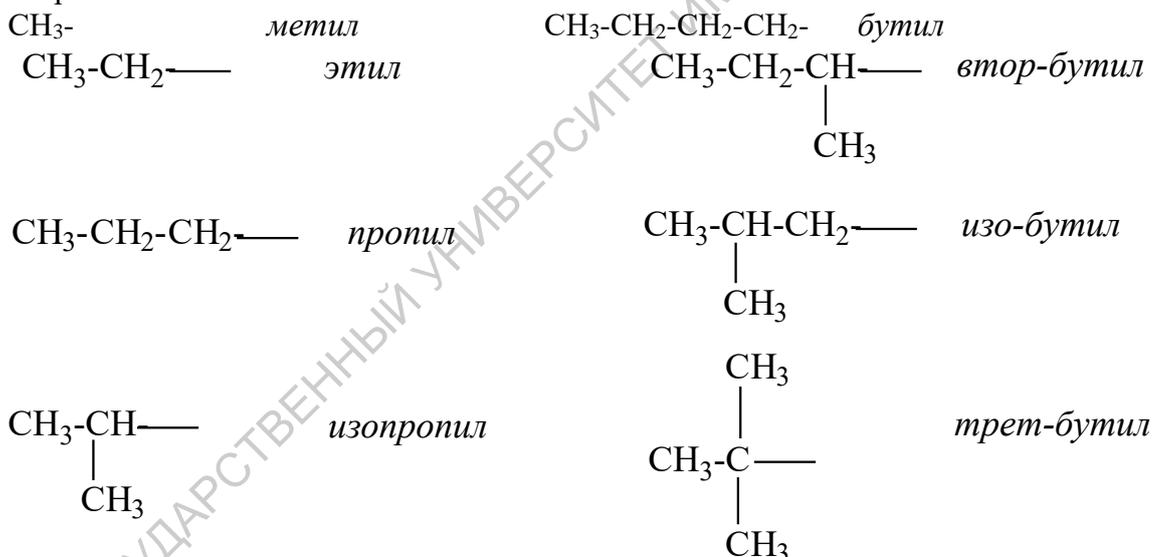
В этом углеводороде имеются углеродные атомы четырех разных типов: атомы углерода, обозначенные буквой *a* (всего их - 5), соединены еще с одним атомом углерода,

они называются первичными; атом углерода, обозначенный буквой *b* (1), соединен еще с двумя атомами углерода, называется вторичным; атом углерода, обозначенный буквой *c* (1), соединен еще с тремя атомами углерода, называется третичным; и атом углерода, обозначенный буквой *d* (1), соединен с четырьмя атомами углерода и называется четвертичным.

Рассмотрим правила образования названий углеводородов ряда алканов согласно систематической номенклатуре. Прежде всего следует отметить, что все они имеют окончание **-ан**. Первые четыре члена этого ряда имеют тривиальные названия: *метан*, *этан*, *пропан*, *бутан*. Названия следующих членов ряда строятся от названий соответствующих греческих числительных с добавлением окончания **-ан**. Для углеводородов с прямой цепью перед названием добавляется слово *нормальный* или сокращенно *н-*:



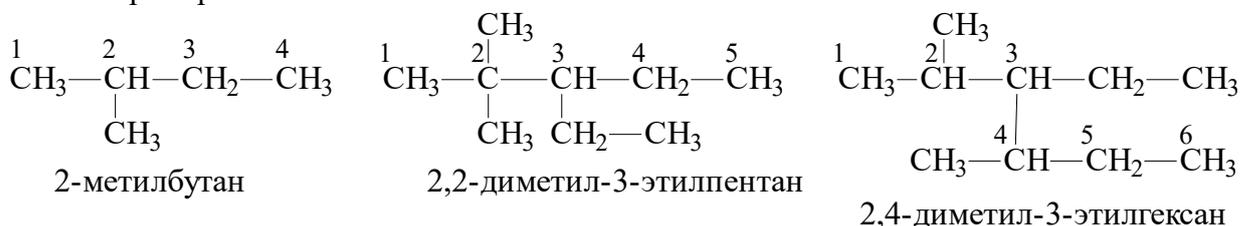
Если от молекулы предельного углеводорода отнять один атом водорода, то образующийся при этом остаток называется радикалом или *алкилом*. Названия радикалов образуются от названия соответствующего алкана с заменой окончания **-ан** на **-ил**. Например:



Для того, чтобы назвать разветвленный алкан по систематической номенклатуре, необходимо:

- 1) выбрать самую длинную (главную) углеродную цепь;
- 2) пронумеровать атомы углерода главной цепи (нумерация начинается с того конца цепи, к которому ближе первое разветвление (радикал));
- 3) назвать заместители и расположить их в алфавитном порядке с указанием номера атома углерода главной цепи, к которому этот заместитель присоединяется, перед названием главной цепи (если имеется несколько одинаковых заместителей - используют умножающие приставки: *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д.).

Например:



Природные источники предельных углеводородов - это нефть и природные газы, при этом под последними понимают газы чисто газовых месторождений, попутные газы и газы газоконденсатных месторождений. Во всех этих газах основными компонентами являются алканы состава C₁-C₄ (метан, этан, пропан, бутаны), причем преобладает метан. В газах в заметных количествах могут содержаться метановые углеводороды C₅ и выше, при этом если содержание таких алканов более 100 г/м³, эти газы называют "жирными" газами.

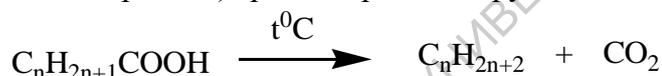
Жидкие метановые углеводороды (содержащие в молекуле от 5 до 16 атомов углерода) и твердые (17 и более атомов углерода в молекуле) встречаются в нефтях. Содержание алканов в различных нефтях колеблется от 20 до 70% и оказывает значительное влияние на физико-химические характеристики нефтей и нефтепродуктов. Так, в зависимости от количественного состава и строения алканов в нефтях и нефтепродуктах могут в значительной степени изменяться такие их характеристики, как вязкость и температура застывания.

Для большинства нефтей характерно преобладание алканов нормального строения.

В бензиновые фракции попадают алканы, имеющие в молекуле от 5 до 10 атомов углерода (C₅-C₁₀). Во фракциях нефти, выкипающих выше 300°C, в значительных количествах могут содержаться твердые алканы (парафины) (C₁₇ и выше).

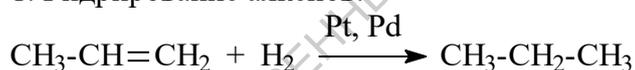
В большинстве нефтей содержится полный гомологический ряд n-алканов до n-C₃₃₋₄₀, соотношения их в различных нефтях отличаются, что зависит от состава исходного органического вещества и последующей геохимической истории существования нефти в залежи.

Большинство n-алканов образуются из жирных кислот липидной фракции, где содержатся предельные и непредельные жирные кислоты с четным числом атомов углерода в молекуле, среди которых преобладают C₁₆ и C₁₈, либо из ацилов жирных кислот (подобного строения) триглицеридов и других сложных эфиров.

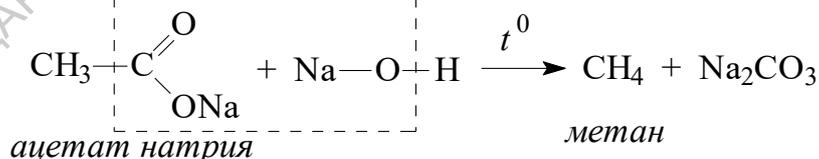


Из других методов получения алканов можно привести следующие:

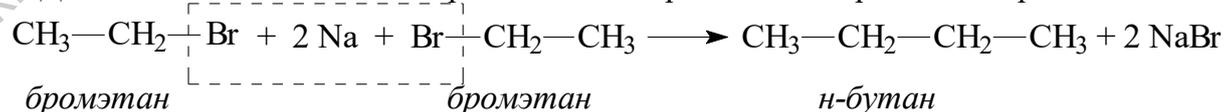
1. Гидрирование алкенов:



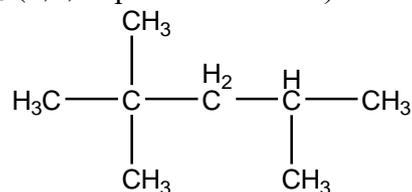
2. Сплавление натриевых солей карбоновых кислот со щелочами. При этом получается алкан, содержащий на один атом углерода меньше, чем исходная кислота.



3. Действие металлического натрия на галогенпроизводные - реакция Вюрца:



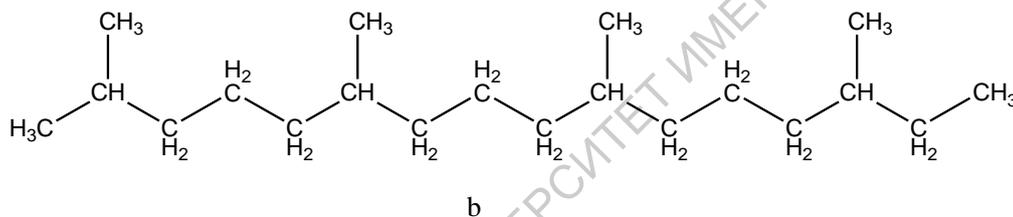
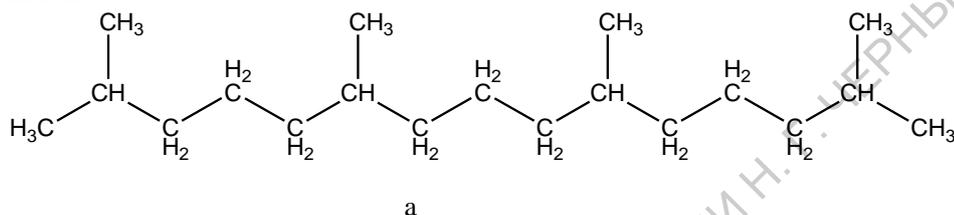
Среди изоалканов бензиновой фракции важным компонентом является изооктан C₈H₁₈ (2,2,4-триметилпентан)



Изооктан определяет ценность бензина, как моторного топлива, качество бензина характеризуется «октановым числом». Стандартный метод

расчета «октанового числа» бензина основан на сравнении топлива со стандартной смесью изооктана и н-гептана. Марки бензина отражают следующее: октановое число изооктана принимают за 100%, н-гептана за 0%, бензин марки 76 имеет такую же энергию сгорания, как смесь из 76% изооктана и 24% н-гептана. Для повышения «октанового числа» бензина в него добавляют изооктан и/или тетраэтилсвинец.

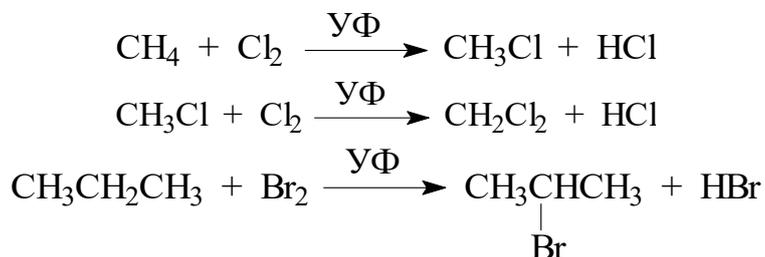
Изопреноидные углеводороды средней фракции с позиций геохимической интерпретации являются самыми информативными среди хемофоссилий нефти, поскольку они образуются из терпенов и терпеноидов ЖВ, которые содержатся во всех основных биопродуктах. Изопрены построены из одинаковых «кирпичиков», состоящих из 5 атомов углерода. Возможно различное соединение этих блоков и в молекуле УВ, и в молекулах терпенов липоидов ЖВ: либо «голова к хвосту», тогда формируются регулярные изопреноиды, либо "голова к голове" или "голова к хвосту", они называются нерегулярными.



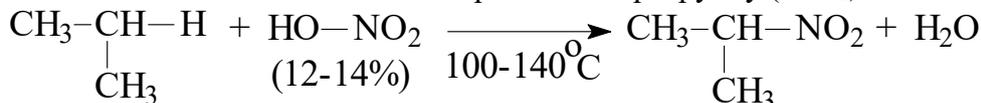
Самыми распространенными в нефтях из регулярных изопреноидов являются пристан (а) - 2,6,10,14-тетраметилпентадекан и его стереоизомеры, фитан (б) - 2,6,10,14-тетраметилгексадекан и также его стереоизомеры.

Среди изоалканов в нефтях иногда присутствуют две гомологические серии - 12-метилалканы (C_{24-30}) и 13-метилалканы (C_{26-30}). Их часто называют биологическими метками протерозойских бактерий и цианобактерий, поскольку они обнаружены в основном в нефтях из древних пород (Восточная Сибирь, Русская плита, Южный Оман).

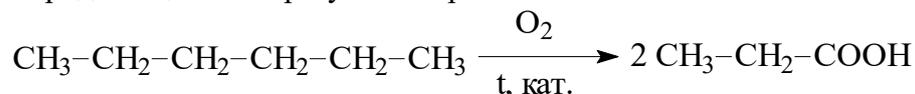
Алканы отличаются малой реакционной способностью. Основной тип взаимодействия алканов с различными реагентами - это реакции замещения атомов водорода на другие атомы или функциональные группы. Так, например, идет реакция с галогенами:



Реакция эта идет при нагревании или ультрафиолетовом освещении. Алканы не присоединяют водород, в обычных условиях не реагируют с кислотами HCl , HBr , H_2SO_4 . М.И.Коноваловым были разработаны условия, при которых алканы реагируют с азотной кислотой с замещением одного из атомов водорода на нитрогруппу ($-\text{NO}_2$).

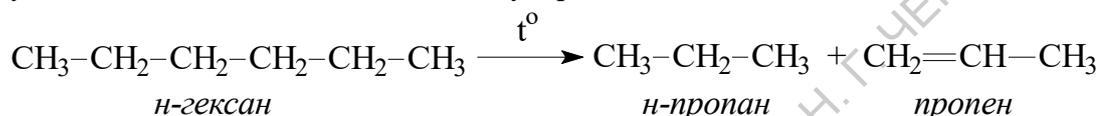


При обычных условиях на алканы не действуют ни кислород воздуха, ни такие сильные окислители, как, например, концентрированный раствор KMnO_4 (перманганат калия). Только при нагревании окислители действуют на алканы, при этом происходит расщепление углеродной цепи и образуются карбоновые кислоты:



Так в промышленности осуществляется окисление твердых парафиновых углеводородов, выделенных из керосино-газойлевых фракций нефтей. Окисление проводят кислородом воздуха при температуре $100\text{-}150^\circ\text{C}$ на катализаторах. При этом получают высшие жирные кислоты (с числом атомов углерода $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$), которые далее используются для получения мыла и других поверхностно-активных веществ.

При температурах выше $400\text{-}450^\circ\text{C}$ алканы (за исключением метана, этана, пропана) неустойчивы и подвергаются расщеплению в основном по связям C-C с образованием молекулы алкана и алкена меньшей молекулярной массы.

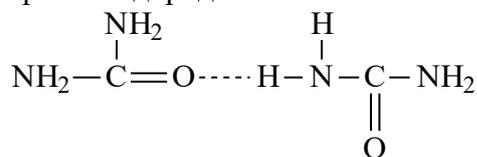


На этом основаны процессы крекинга, с помощью которых в промышленности из высокомолекулярных нефтяных продуктов, кипящих при температурах выше 300°C (например, мазут) получают низкомолекулярные продукты, такие как газ, бензин.

К важнейшим свойствам алканов, используемым в нефтегазовом деле, относятся **реакции образования комплексов с мочевиной или тиомочевиной, а также клатратных соединений.**

В 1940 г. немецкий исследователь Бенген установил, что алифатические соединения с линейной структурой молекул, в частности, алканы, содержащие более шести атомов углерода, образуют с мочевиной (карбамидом) кристаллические комплексы. Разветвленные алканы и циклические углеводороды (циклоалканы, арены), как правило, не способны к комплексообразованию с карбамидом. Впоследствии было показано, что карбамид может давать комплексы и с разветвленными алканами при условии, что их молекулы содержат неразветвленную часть цепи с девятью и более атомами углерода, например, с 2-метилундеканом, а также с циклическими углеводородами, имеющими боковую линейную цепь с 18 и более атомами углерода.

Комплексы имеют гексагональную структуру, при которой молекулы карбамида располагаются по спирали на гранях правильных шестигранных призм. Удерживается спираль за счет межмолекулярных водородных связей типа:



Витки спирали — элементарные ячейки, состоящие из 6 молекул карбамида,— параллельны между собой и находятся на расстоянии $0,37 \text{ нм}$ друг от друга. Внутри спирали образуется канал гексагональной формы, имеющий эффективный диаметр $0,49 \text{ нм}$. Поперечное сечение молекул нормальных алканов колеблется от $0,38$ до $0,42 \text{ нм}$, поэтому они хорошо вписываются в канал и удерживаются в нем за счет сил Ван-дер-Ваальса. Молекулы разветвленных алканов, циклоалканов и аренов имеют критические диаметры больше $0,49 \text{ нм}$ —эффективного диаметра канала — и поэтому не образуют аддукты с карбамидом. Стабильность комплексов возрастает с удлинением цепи нормального алкана. Это объясняется тем, что между молекулами углеводородов, находящимися в канале, сохраняется расстояние $\approx 0,24 \text{ нм}$. Чем короче молекулы нормальных алканов, тем больше доля пустот — незаполненных участков в канале — и тем менее энергетически выгодно образование карбамидных комплексов, протекающее с выделением тепла. Например,

теплота комплексообразования при переходе от гексадекана к октану уменьшается от 88 до 33,1 кДж/моль. Образование аддуктов с гексаном и еще более низкокипящими нормальными алканами энергетически невыгодно, и при комнатной температуре и атмосферном давлении выделить соответствующие комплексы не удастся.

Но, несмотря на возрастание стабильности комплексов с удлинением молекул нормальных алканов, наиболее эффективна карбамидная депарафинизация средних нефтяных фракций с концом кипения не выше 350°C. В более высококипящих фракциях начинают преобладать углеводороды гибридного строения, селективность процесса разделения снижается.

К соединениям включения туннельного типа относятся не только карбамидные комплексы, но и комплексы с тиомочевинной. Для комплексов с тиомочевинной характерно образование канала с большим диаметром (0,6—0,7 нм), поэтому в качестве молекул «гостя» могут выступать циклические углеводороды и алканы изостроения. К ним относятся изооктан, изопреноиды, циклогексан, алкилбензолы с разветвленными алкильными радикалами, некоторые конденсированные арены с алкильными заместителями. Нормальные алканы с длиной цепи менее 16 атомов углерода не образуют комплексов с тиомочевинной, так как молекулы этих углеводородов не способны удерживаться в канале большого диаметра за счет сравнительно слабых сил Ван-дер-Ваальса. Однако эти углеводороды с большей длиной цепи способны сворачиваться в спираль с диаметром, приблизительно соответствующим диаметру канала, и давать комплексы с тиомочевинной. Тиомочевина — менее селективный разделяющий агент, чем мочевиная. Комплексообразование с тиомочевинной позволяет лишь концентрировать определенные углеводороды или группы углеводородов.

Водные **клатраты**, или газовые гидраты, известны давно. В 1811 г. Х.Дэви открыл газовый гидрат хлора. Несколько позже были проведены первые исследования клатратных соединений углеводородных газов с водой.

Газовые гидраты — это нестехиометрические соединения включения, имеющие общую формулу $M \times nH_2O$, где M — молекула гидратообразователя, а $n > 5,67$. По внешнему виду это твердые кристаллические вещества, напоминающие снег или рыхлый лед. Однако кристаллическая решетка газовых гидратов отличается от кристаллической решетки льда стабильностью при температуре выше 0°C и наличием внутренних полостей определенных размеров, доступных для молекул ряда соединений, в частности для метана, этана, пропана, изобутана, этилена, пропилена, ацетилен.

Образованием гидратов, забивающих трубопроводы и аппаратуру, может сопровождаться ряд процессов нефтедобывающей, газовой и нефтехимической промышленности. Для предотвращения возникновения гидратов и разрушения уже образовавшихся пробок можно использовать следующие методы: повышение температуры (подогрев газа горячей водой или паром); снижение давления; снижение содержания воды в газе путем осушки, вымораживания или применения специальных добавок (гликолей, спиртов), снижающих парциальное давление паров воды.

Предложено использовать газовые гидраты для опреснения морской воды. Например, жидкий пропан при перемешивании с морской водой образует гидраты, а растворенные в воде соли в гидратную решетку не проникают. Другое возможное применение газовых гидратов заключается в хранении в виде гидратов природных, а также инертных газов.

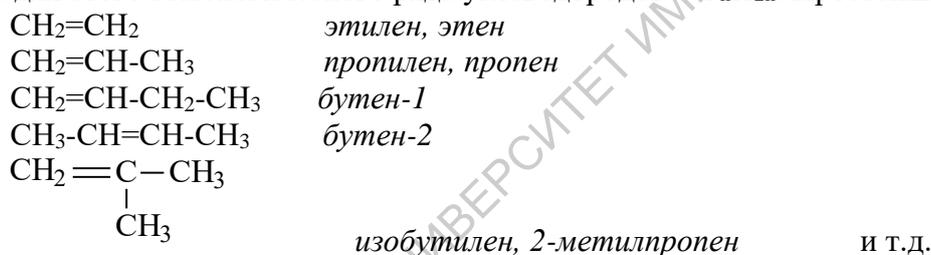
Задачи для самоконтроля

- 2.1 . Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{14} Назовите их. Укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода.
- 2.2. Укажите ошибки в названиях следующих углеводородов, дайте правильные названия:
 - а) 2-этил-6-изопропилгексан; б) 2,2-диметил-1-изопропилпентан; в) 4-изобутил-7,7-диметилоктан.

- 2.3. Напишите формулы радикалов: метила, этила, н-бутила, амила, изо-пропила, изо-бутила, втор-бутила, трет-бутила.
- 2.4. Напишите уравнения реакций последовательного окисления метана бромом и назовите все бромпроизводные.
- 2.5. При помощи каких реакций можно осуществить следующие превращения:
- а) $\text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8$
- б) $\text{C} \longrightarrow \text{CH}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$
- 2.6. Сколько кислорода необходимо для сжигания метана: а) массой 4 г; б) количеством вещества 0,1 моль; в) объемом 10 л?
- 2.7. Объясните сущность крекинга нефтепродуктов. В каких условиях осуществляется данный процесс? Какие углеводороды могут образоваться при крекинге октана?
- 2.8. Приведите механизм термического крекинга октадекана с указанием путей превращения образующихся свободных радикалов (диспропорционирование, распад по σ -связи, соединение).

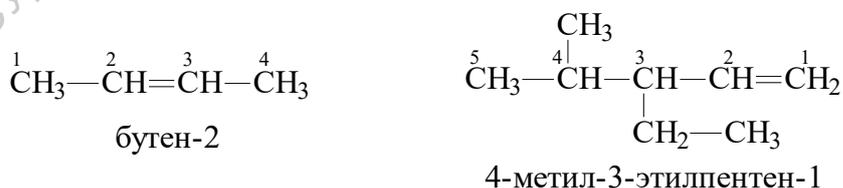
2.1.2 АЛКЕНЫ

Алкены (непредельные углеводороды, олефины) – это углеводороды с открытой цепью, имеющие в молекуле двойную связь между углеродными атомами ($\text{C}=\text{C}$). Общая формула для этого гомологического ряда углеводородов – C_nH_{2n} . Простейшие члены ряда:



Названия алкенов по систематической номенклатуре строятся от названий соответствующих алканов с заменой окончания *-ан* на *-ен*. Названия разветвленных алкенов образуются по тем же правилам, что и названия разветвленных алканов с той лишь разницей, что:

- а) за главную принимается цепь, содержащая двойную связь;
- б) нумерация главной цепи начинается с конца, к которому ближе двойная связь;
- в) в названии главной цепи необходимо указать номер атома углерода, после которого находится двойная связь. Например:



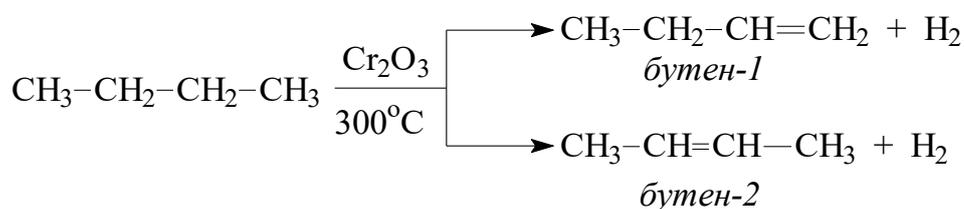
Алкены в нефтях и природных газах не содержатся. Однако в значительных количествах образуются в процессах высокотемпературной переработки нефтяного сырья, т.е. в различных процессах крекинга. В газах крекинга содержатся алкены с числом атомов углерода от 1 до 4. Содержание их в сумме в газах колеблется от 10 до 50% , а в газах процесса пиролиза (700-900°C) доходит до 80%.

Жидкие продукты крекинга содержат более высокомолекулярные алкены, имеющие в молекуле 5 и более атомов углерода. Содержание алкенов в жидких продуктах крекинга составляет обычно от 5 до 45%, но может быть и выше.

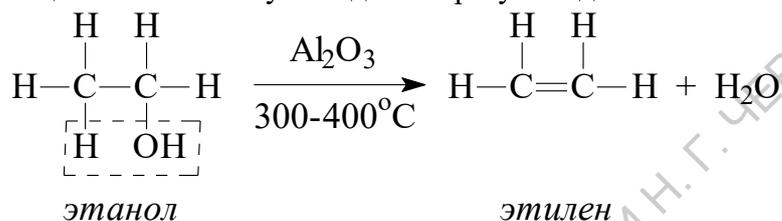
Источником газообразных алкенов (этилен, пропилен) для химической промышленности являются в основном газы процесса пиролиза (высокотемпературного

крекинга, проводимого при температуре 700-900°C). Алкены можно также получать и другими методами, среди которых следует отметить следующие:

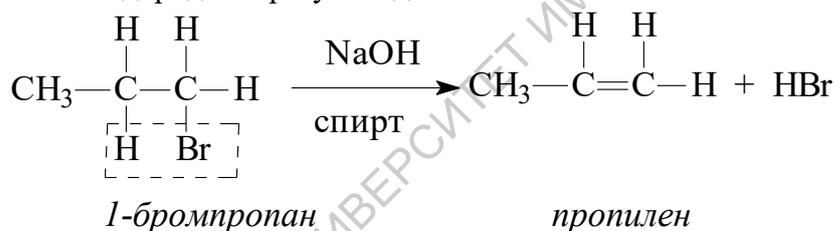
1. Газообразные алкены получают дегидрированием соответствующих алканов над оксидом хрома (Cr₂O₃) при 300°C.



2. При действии на спирты водоотнимающих средств (H₂SO₄, Al₂O₃ и др.) при 300-400°C от спирта отщепляется молекула воды и образуется двойная связь.

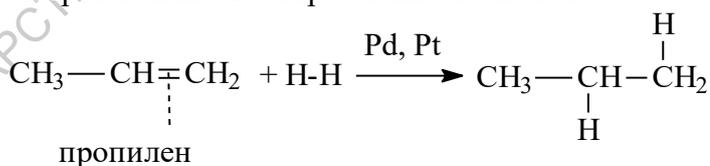


3. При действии спиртовых растворов щелочей на галогенпроизводные углеводородов отщепляется галогеноводород и образуется двойная связь.

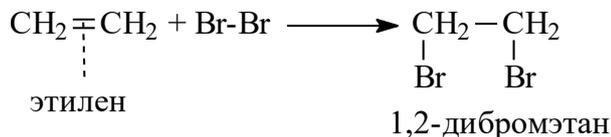


Реакционная способность алкенов превосходит реакционную способность алканов. Наиболее характерными реакциями алкенов являются реакции присоединения, при которых двойная связь раскрывается "наполовину" и идет присоединение по этой связи с образованием насыщенного соединения.

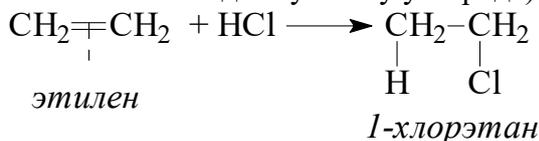
1. Алкены уже при комнатной температуре присоединяют водород в присутствии катализаторов Pt или Pd с образованием алканов:

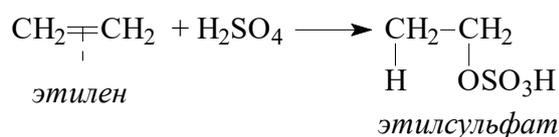


2. Присоединение галогенов к алкенам идет даже при минусовых температурах:

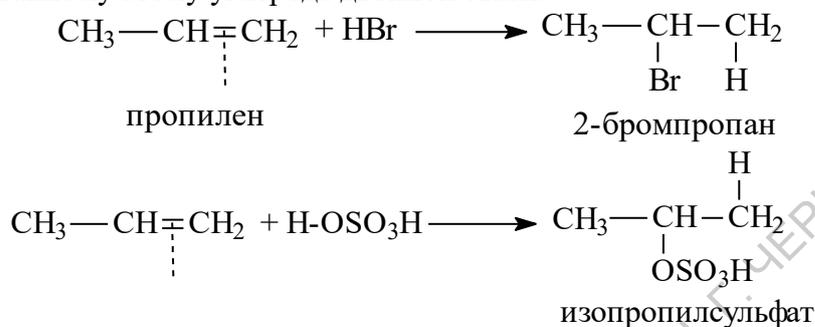


3. Алкены реагируют с кислотами при обычных условиях. При этом идет присоединение кислоты по двойной связи (атом водорода к одному атому углерода, вся остальная часть молекулы кислоты - к соседнему атому углерода):

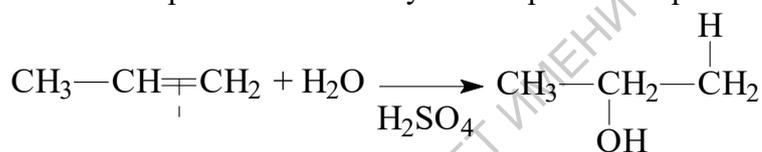




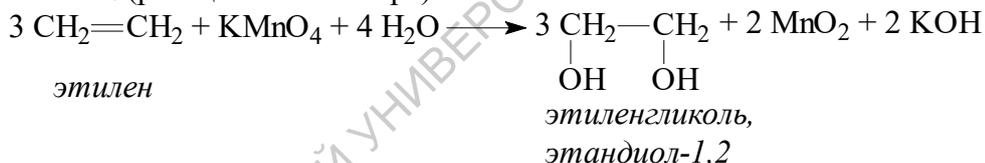
Присоединение кислот к несимметричным алкенам (например, к пропилену $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$) идет по правилу Марковникова, согласно которому атом водорода от кислоты присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода при двойной связи, а вся остальная часть молекулы кислоты присоединяется к наименее гидрогенизированному атому углерода двойной связи:



4. Гидратация алкенов протекает также с учетом правила Марковникова:

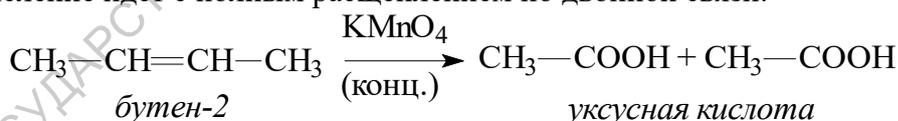


5. Окисление алкенов идет даже со слабыми окислителями, например, разбавленным раствором KMnO_4 (реакция Е.Е.Вагнера):



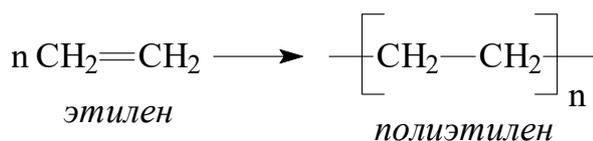
Качественная реакция на алкены - обесцвечивание водного раствора перманганата калия.

При окислении сильными окислителями (например, концентрированный раствор KMnO_4), окисление идет с полным расщеплением по двойной связи:



Одним из наиболее важных превращений алкенов является реакция их полимеризации. Полимеризация - это присоединение молекул алкенов (мономеров) друг к другу с образованием полимеров. Инициатором полимеризации может быть источник радикалов, облучение, давление.

В общем виде полимеризация этилена выглядит следующим образом:



Получаются полимеры с молекулярной массой несколько десятков тысяч. Полиэтилен и другие полимеры находят широкое применение для изоляции кабелей; из него изготавливают трубы, шланги, пленки и многие бытовые предметы.

Из-за высокой реакционной способности алкены широко используются в химической промышленности для получения большого количества ценных продуктов. Только из этилена можно получить более 500 наименований различных продуктов. С

другой стороны, в нефтепродуктах алкены являются нежелательным компонентом, т.к. легко окисляются с образованием смол, что понижает стабильность нефтепродуктов к окислению при их хранении.

Содержание ненасыщенных соединений в нефти и продуктах её переработки оценивают бромным или йодным числом.

Бромным или йодным числом называется количество граммов брома (йода), присоединившееся к 100 г исследуемого вещества. Определение бромного (йодного) числа в общем виде заключается в проведении реакции галогенирования с последующим титрованием тиосульфатом натрия не вошедшего в реакцию галогена. Параллельно в холостом опыте оттитровывается взятое в реакцию количество галогена. Таким образом, по разности между холостым и целевым опытами узнается количество вошедшего в реакцию галогена. (Об определении йодного числа см. лабораторную работу №12).

Задачи для самоконтроля

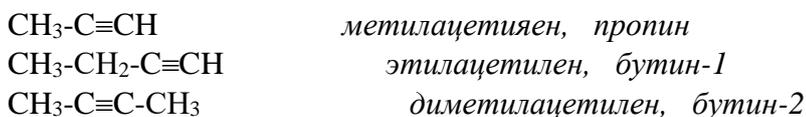
- 2.9. Напишите структурные формулы изомерных ациклических углеводородов состава C_6H_{12} . Назовите их.
- 2.10. Какие олефины могут быть получены при дегидрировании: а) изобутана; б) диметилэтилметана; в) 2-метилпентана; г) пропана? Напишите их структурные формулы.
- 2.11. Какие углеводороды и в каком количестве получаются при дегидратации 10 кг: а) этилового спирта; б) пропилового спирта?
- 2.12. Сколько и каких углеводородов получится при взаимодействии спиртового раствора гидроксида натрия с массовой долей NaOH 40% объемом 500 мл (пл. 0,7 г/мл) на галогенопроизводные: а) 1-хлорпропан; б) 2-хлорбутан?
- 2.13. Сколько граммов брома могут присоединить: а) бутен-2 массой 2,8 г; б) α,β -метилэтилэтилен массой 3,5 г; в) *несимм*-метилпропилэтилен массой 4,2 г? Каковы их бромные числа?
- 2.14. Напишите формулы геометрических изомеров: а) бутена-2; б) пентена-2; в) 2,5-диметилгексена-3; г) 3-метилпентена-2.
- 2.15. Напишите уравнения внутримолекулярной дегидратации следующих спиртов:
а) $CH_3 - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - OH$ б) $CH_3 - \underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - \underset{\substack{| \\ OH}}{CH} - CH_3$

Назовите образующиеся углеводороды.

- 2.16. Получите 4-метилпентен-2 из 4-метилпентена-1 и окислите концентрированным раствором $KMnO_4$. Напишите уравнения реакций.
- 2.17. Сколько граммов галогенопроизводного образуется в результате взаимодействия пропилена объемом 1,12 л с хлороводородом? Выразите реакцию в структурных формулах, учитывая правило Марковникова.

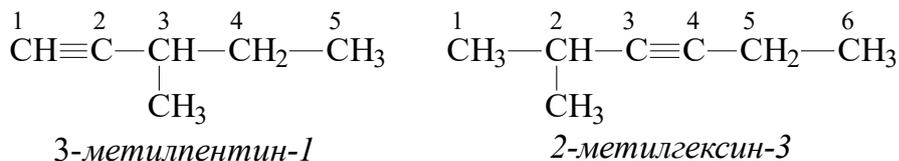
2.1.3. АЛКИНЫ

Алкины (ацетиленовые углеводороды). Это углеводороды, в молекулах которых присутствует тройная связь ($C \equiv C$). Общая формула гомологического ряда алкинов C_nH_{2n-2} . Родоначальником ряда является ацетилен $HC \equiv CH$. Простейшие представители этого ряда алкинов:



Названия ацетиленовых углеводородов строятся от названий соответствующих алканов с заменой окончания -ан на -ин. Далее - подобно правилам образования названий алкенов:

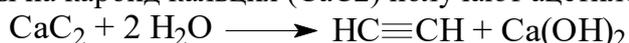
- а) за главную принимается цепь, содержащая тройную связь;
 б) нумерация главной цепи начинается с конца, к которому ближе тройная связь;
 в) в названии главной цепи необходимо указать номер атома углерода, после которого находится тройная связь. Например:



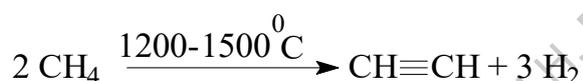
В нефтях и природных газах ацетиленовые углеводороды не содержатся. Ацетилен (до 1%) может присутствовать в газах процесса пиролиза (700-900°C).

Синтетические методы получения ацетиленовых углеводородов следующие:

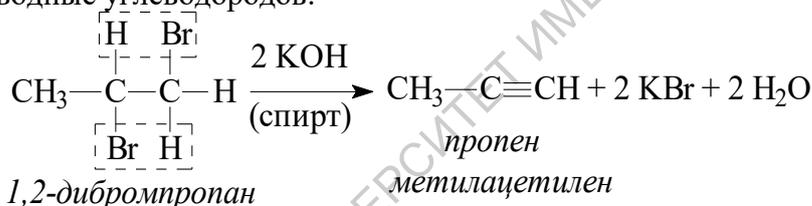
1. Действием воды на карбид кальция (CaC₂) получают ацетилен:



2. Также в промышленности ацетилен получают пиролизом метана (CH₄) при 1200-1500°C :

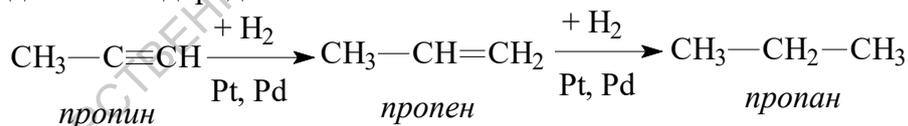


3. Ацетилен и его гомологи получают действием спиртового раствора щелочи на дигалогенпроизводные углеводородов:

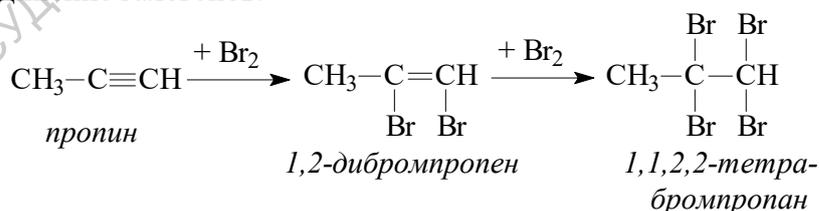


Для алкинов, также как для алкенов, характерны реакции присоединения. Однако у алкинов после присоединения первой молекулы реагента остается еще двойная связь, которая может присоединить еще одну молекулу реагента. Это видно на примере следующих реакций:

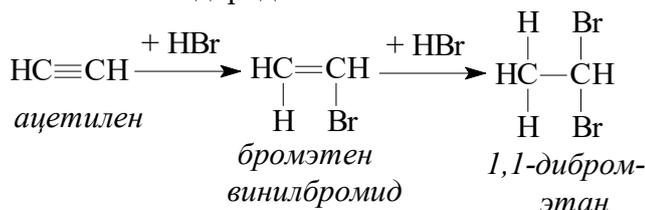
1. Присоединение водорода:



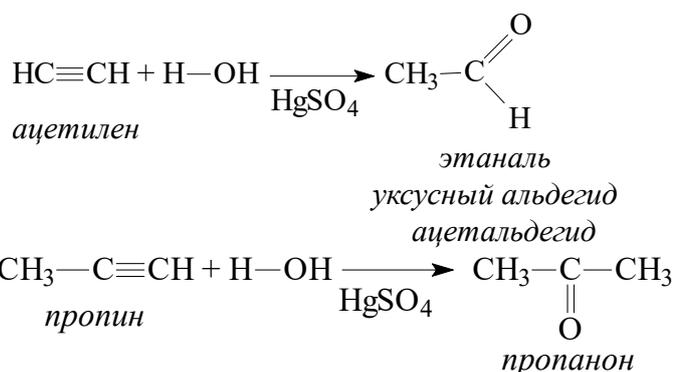
2. Присоединение галогенов:



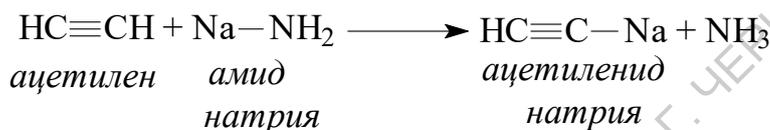
3. Присоединение галогеноводородов:



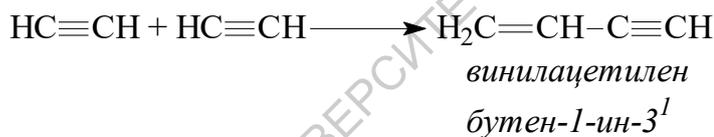
4. Присоединение воды (реакция Кучерова). Молекула воды присоединяется к ацетиленовым углеводородам в присутствии солей двухвалентной ртути в сернокислом растворе. При этом из ацетилена получается уксусный альдегид, из гомологов ацетилена - кетоны:



Кроме того, для ацетиленовых углеводородов характерным свойством является способность замещать на металлы атомы водорода, находящиеся при атомах углерода тройной связи. При этом получают ацетилениды:

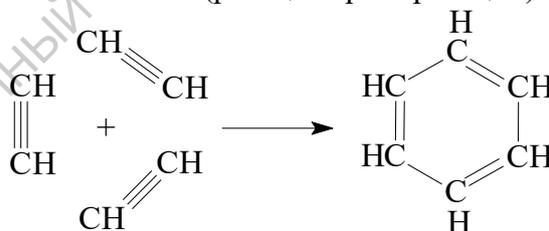


Также как и алкены, ацетиленовые углеводороды способны к полимеризации. Например, при пропускании ацетилена через кислые растворы NH_4Cl из двух молекул ацетилена образуется винилацетилен (реакция димеризации), который используется для синтеза каучука.



3

При пропускании ацетилена над активированным углем при температуре 600°C из трех молекул ацетилена получается бензол (реакция тримеризации).



Задачи для самоконтроля

2.18 Напишите структурные формулы: а) метилацетилена; б) 2,5-диметилгексина-3; в) 3,4-диметилпентина-1; г) 2,2,5-триметилгексина-3; д) 2,7-ди-метилоктина-3; е) 3,3-диметилбутина-1; ж) 3-метилгексадина-1,5.

2.19 Напишите структурные формулы: а) диэтилацетилена; б) метилизопропилацетилена; в) пропилизопропилацетилена; г) этилпропилацетилена.

2.20 Какой углеводород получится, если на 3,3-диметилбутен-1 подействовать бромом, а затем избытком спиртового раствора щелочи?

2.21 Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов. Назовите их.

2.22 Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующих при гидрировании 2,2-диметилгексана.

³ При прочих равных условиях по номенклатуре IUPAC наименьший номер дают атомам двойной, а не тройной связи.

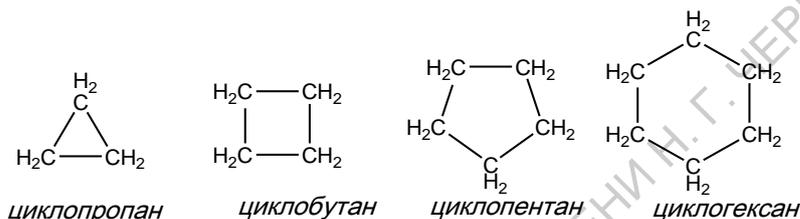
2.23 При пропускании ацетилена через аммиачный раствор оксида серебра (I) образовалось взрывчатое вещество, не содержащее водорода. Какова структурная формула соединения? Сколько литров ацетилена (при н.у.) потребуется для получения 24 г этого вещества, если выход реакции 80%?

2.24 Сколько кубометров ацетилена можно получить из 700 м³ Туймазинского месторождения, если в нём содержится 95% метана, а выход ацетилена при пиролизе метана составляет 8,8% от теоретического?

2.2. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

2.2.1. АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (НАФТЕНЫ)

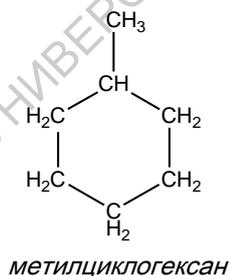
Общая формула нафтенов C_nH_{2n} . Их называют еще циклопарафиновые углеводороды, циклоалканы, полиметиленовые углеводороды или нафтеновые углеводороды.



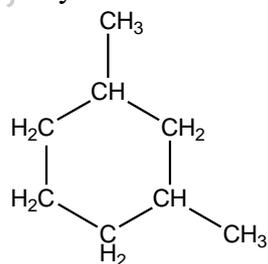
Названия циклоалканов образуют добавлением префикса цикло- к названию соответствующего алкана.

Названия гомологов циклоалканов образуют следующим образом:

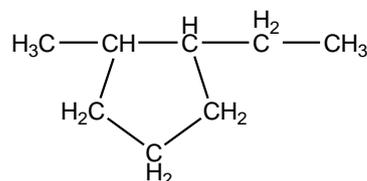
- 1) при наличии одного заместителя в цикле - сначала называется заместитель, затем называется кольцо. Например:



- 2) при наличии нескольких заместителей в цикле необходимо пронумеровать атомы углерода, образующие цикл. Нумерация начинается от одного из атомов углерода кольца, связанных с заместителем, и направление нумерации выбирается так, чтобы заместители получили наименьшие коэффициенты. Например:



1,3-диметилциклогексан

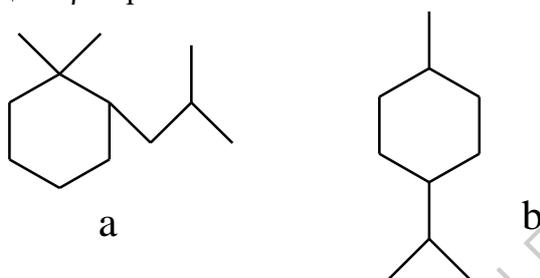


1-метил-2-этилциклопентан

Природными источниками этих углеводородов являются нефти. Впервые этот класс углеводородов был открыт в нефтях в 1881 году В.В. Марковниковым, который и назвал их нафтеновыми углеводородами. Однако необходимо иметь в виду, что в нефтях не найдено циклопропановых и циклобутановых углеводородов, а содержатся в основном пятичленные и шестичленные структуры, т.е. углеводороды с циклопентановыми и циклогексановыми кольцами. Содержание нафтеновых углеводородов в различных нефтях колеблется от 40 до 70%.

Во фракциях, выкипающих выше 200°C, содержатся моноциклические нафтены с длинными цепями, би- и полициклические нафтены и гибридные структуры, в которые могут входить одно или несколько циклогексановых и/или циклопентановых и ароматических колец. Среди моноциклических выделяются циклогексановые и циклопентановые с длинными алифатическими цепями, где длина углеродной цепи больше 3 атомов.

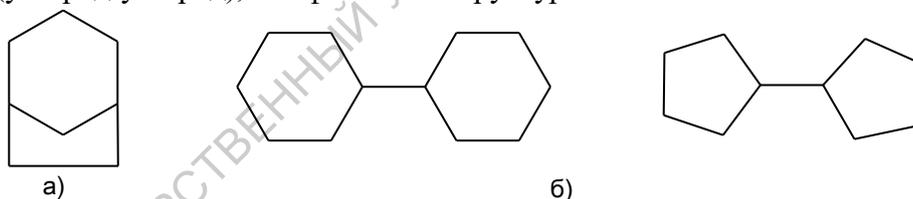
Среди моноциклических нафтенных выделяется гомологическая серия циклогексана - 1,1,3-триметил-2-алкилциклогексан, где имеется гем-замещение (а)- гомологический ряд начинается с 1,1,3- триметилциклогексана (1,1,3-триМЦТ), эти УВ образуются при деструкции изопреноидной цепи β-каротина.



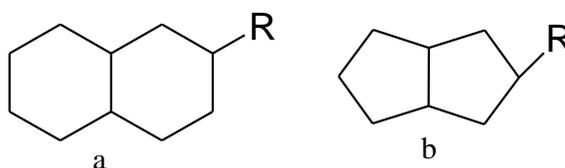
В ряде нефтей встречается ментан (б) - 1-метил-4-изопропилциклогексан (1-М4-изопропилЦГ), образующийся при гидрировании терпенов - типичных углеводородов древесной растительности.

Бициклические. Первыми из нефтей были выделены гомологи трансдекалина и циспенталана. В настоящее время количество идентифицированных бициклических нафтенных превысило 20. Среди бициклических выделяется четыре типа строения (сочленения) циклов:

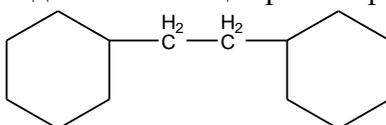
- 1) **мостикового** типа (а), эти УВ малоустойчивые, их концентрация в нефти незначительная;
- 2) **сочлененного (б)** - кольца либо ЦГ, либо ЦП связаны простой 8-связью (углерод-углерод), в нефти таких структур мало.



3) **конденсированного** - в циклах имеется два общих углеродных атома. В нефтях находятся гомологи декалина (C₁₀H₁₈) (а), чистого декалина в нефти не обнаружено и гомологи пенталана (б).

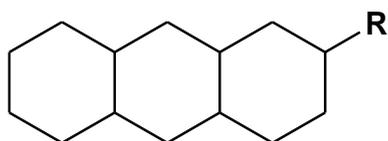


4) **изолированного** - соединение колец через алифатическую цепь.



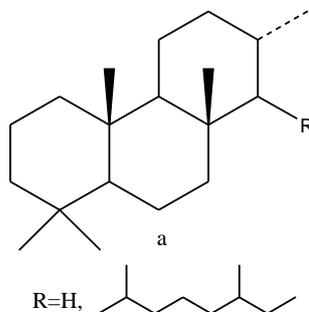
Трициклические. Среди них выделяется три типа структур:

1) линейно конденсированные - пергидроантрацен. В нефтях его нет, присутствуют только гомологи.

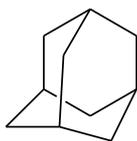


гомологи пергидроантрацена

2) с ангулярной структурой - пергидрофенантрен и его гомологи. В нефтях содержится гомологическая серия трициклических терпанов C_{19-40} , получивших название УВ ряда хейлантана (а).



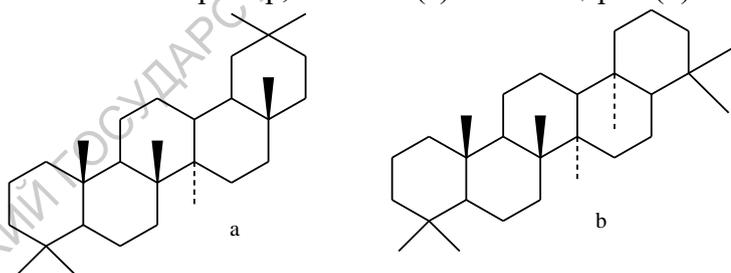
3) мостикового типа - адамантан и его моно-, ди-, триметильные и этильные гомологи, состава $C_{10-C_{15}}$, кольца соединены в виде короны, структура подобна алмазу, отсюда и название углеводороды.



Тетрациклические тритерпаны.

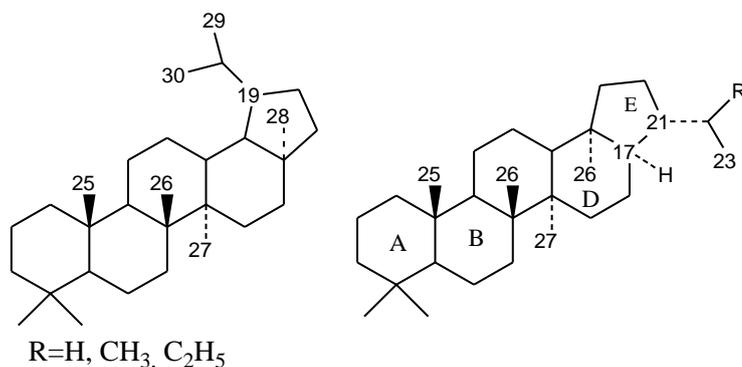
Это наиболее многочисленная и интересная серия углеводородов. Непредельные углеводороды (стерены) и их кислородные производные - стеролы (станолы) присутствуют в липоидах почти всех живых организмов. Стераны нефти, по сравнению с природными, в значительной степени стерсохимически и структурно преобразованы.

Пентациклические нафтены (тритерпаны). Среди них выделяется также несколько гомологических серий: 1) УВ с углеродным скелетом пергидропицена - все пять колец шестичленные. Например, олеанан (а) и гаммацеран (б).



Олеанан отмечается в ОВ озерных отложений, а также в битумоидах бурых углей, т.к. в восках высших растений присутствует олеанановая кислота, а гаммацеран характерен для органического вещества гиперсоленых озер (входит в состав липоидов живого вещества солонатоводных бактерий).

2) Углеводороды с углеродным скелетом циклопентанопергидрохризена - пять колец шестичленные и одно пятичленное - гопаны, лупаны.

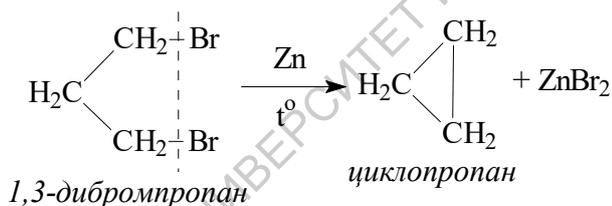


Образуются углеводороды ряда гопана при микробиологической переработке природных органических соединений на ранних стадиях fossilization органического вещества. Источником самих гопанов может быть бактериогопанотетрол четырехосновный спирт, входящий в липоидную часть клеточных мембран бактерий.

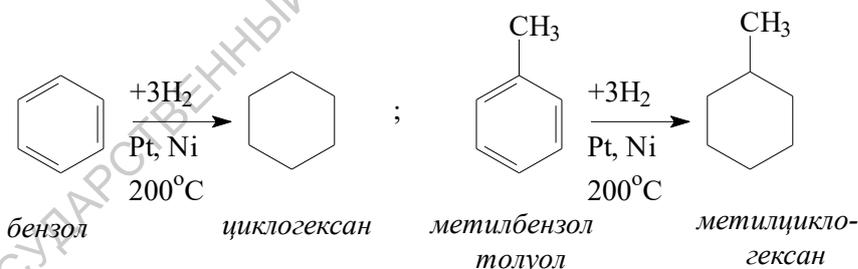
Для сравнения нефтей часто используется соотношение содержания моно-, би-, три-, тетра- и пентациклических нафтенов (распределение по цикличности), его называют **"нафтеновым паспортом" нефти.**

Циклопарафиновые углеводороды могут быть получены также синтетическими методами.

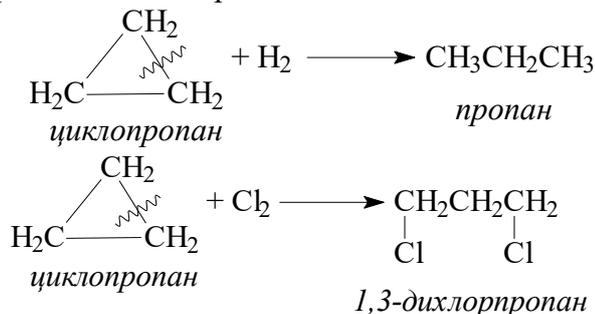
Циклопропан и его гомологи могут быть получены нагреванием ди-галогенпроизводных с цинковой пылью:

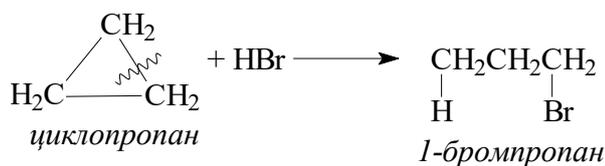


Циклогексан и его гомологи могут быть получены гидрированием бензола и его гомологов:



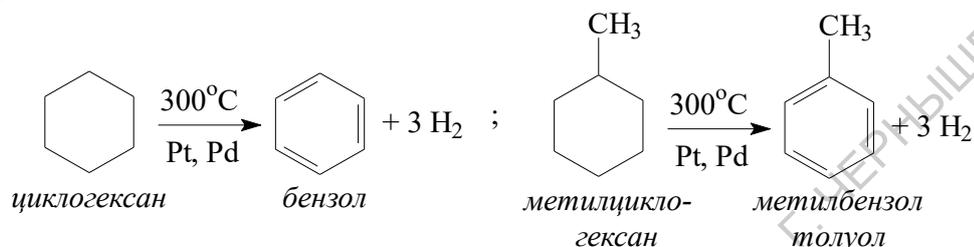
За исключением циклопропана и циклобутана циклоалканы по реакционной способности очень похожи на алканы. Трехчленные и четырехчленные кольца отличаются малой устойчивостью и при действии на них различных реагентов в обычных условиях легко разрываются с присоединением реагентов по концевым атомам углерода:



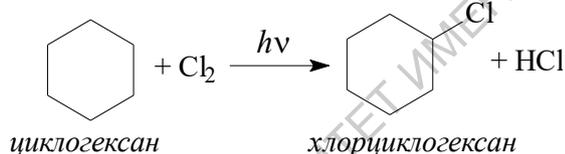


Циклопентан и циклогексан реагируют с различными реагентами так же, как и алканы в аналогичных условиях, т.е. для них основными являются реакции замещения атомов водорода на другие атомы или функциональные группы.

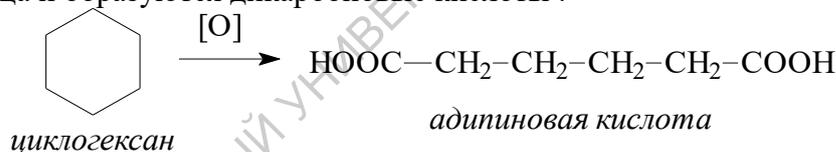
1. При обычных условиях они не присоединяют водород, однако при 300°C на катализаторе (Pd или Pt) циклогексан и его гомологи дегидрируются до бензола и его гомологов:



2. С галогенами идет реакция замещения при нагревании или ультрафиолетовом освещении:



3. При действии сильных окислителей (конц. раствор KMnO_4) идет окисление с разрывом кольца и образуются дикарбоновые кислоты:



Задачи для самоконтроля

2.25 Напишите структурные формулы: а) метилциклопентана; б) 1,2-диметилциклогексана; в) 3-этилциклогексана; г) 2-метилциклогексана; д) 3-бромциклогексана; е) циклопентиламина; ж) 2-метилциклобутанкарбоновой кислоты.

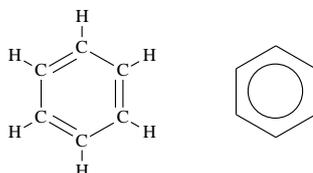
2.26 Напишите структурные формулы изомерных циклоалканов C_7H_{14} с шестичленным, пятичленным и четырехчленным кольцом. Назовите их.

2.27 Получите из соответствующих ациклических дигалогенопроизводных: а) метилциклопропан; б) 1,2-диметилциклобутан.

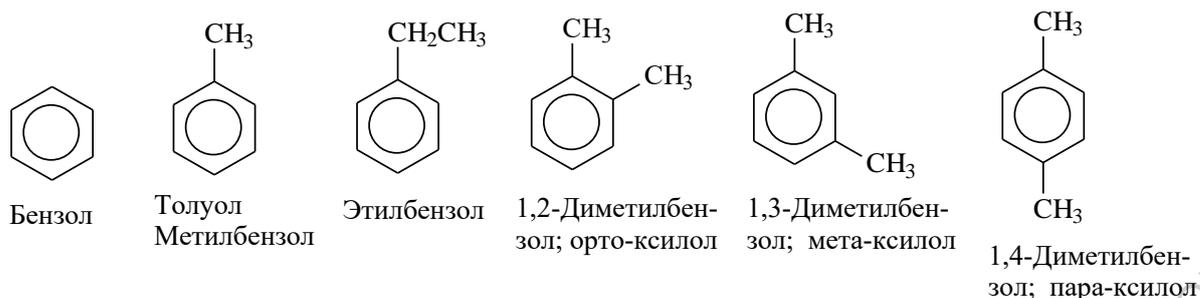
2.28 Сравните устойчивость циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Какие циклы наиболее устойчивы? Какими реакциями это можно подтвердить?

2.2.2 АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Общая формула аренов $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$. Это углеводороды, в молекулах которых присутствует бензольное кольцо:

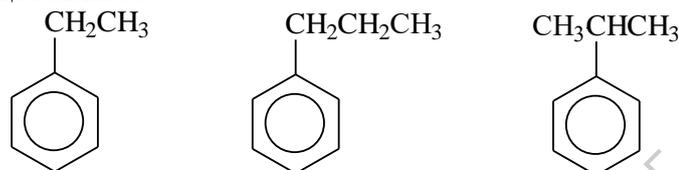


Простейшие представители этого класса углеводородов:

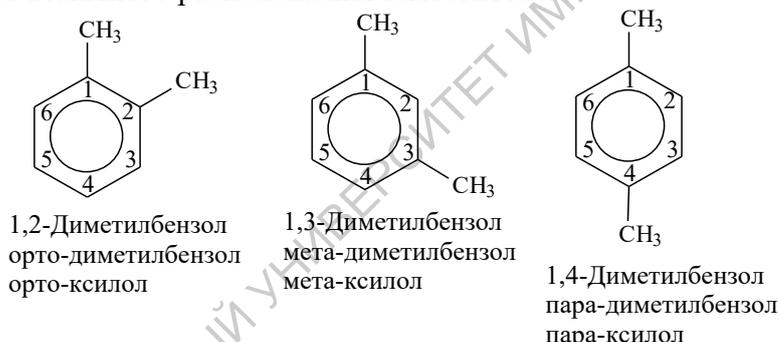


Названия гомологов бензола строятся следующим образом:

- при наличии одного заместителя в ароматическом кольце называют сначала заместитель, затем добавляют *бензол*:

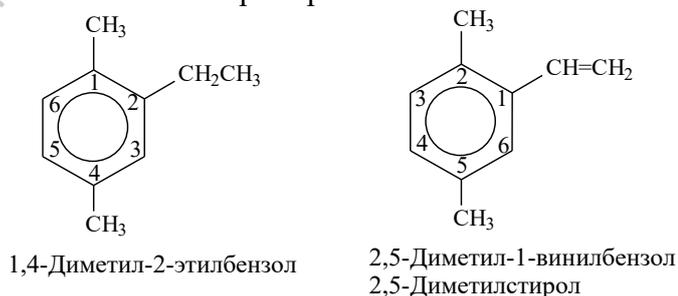


- при наличии двух заместителей положение заместителей нумеруется. При этом может быть три варианта взаимного расположения заместителей:



Кроме того, для обозначения положений 1,2- может применяться приставка *орто*-, для 1,3-- приставка *мета*-, для 1,4- - приставка *пара*- ;

- при наличии трех и более заместителей также нумеруется положение заместителей. Из возможных порядков заместителей выбирается тот, при котором сумма номеров заместителей будет наименьшей. Например:



Природные источники ароматических углеводов:

- Каменноугольная смола, которая получается при сухой перегонке каменного угля.
- Нефть. Содержание ароматических углеводов в нефтях составляет от 5 до 35%.

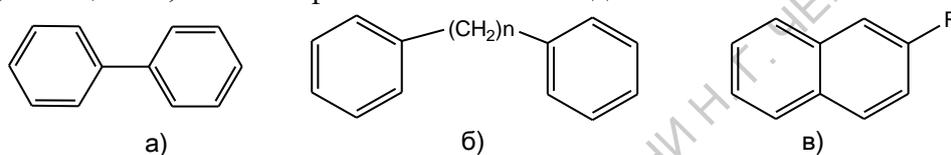
Основная масса моноциклических аренов представлена в нефти полиметилзамещенными бензолами. Общее содержание моноциклических аренов в нефтях: во фракции до 200⁰С- 5-25%. Бензиновые фракции содержат только моноциклические арены: бензол и его гомологи -толуол, ксилолы, этилбензол. Во фракции 200-350⁰С- 15-35% (наряду с производными бензола, в керосиногазойлевой фракции присутствует нафталин и его гомологи, то есть бициклические конденсированные арены). Во фракции >350⁰С-

небольшое количество, в основном полициклические ароматические углеводороды с 3,4,5-ю конденсированными бензольными кольцами.

Моноциклические арены представлены гомологическими сериями состава $C_{11}-C_{30}$, содержащих одно бензольное кольцо и алифатические цепи разной структуры, отмечаются гомологические серии, где алифатическая цепь имеет изопреноидную структуру.

Бициклические арены. По типу сочленения колец в бициклических аренах, также как и среди нафтенов, можно выделить несколько типов ароматических структур:

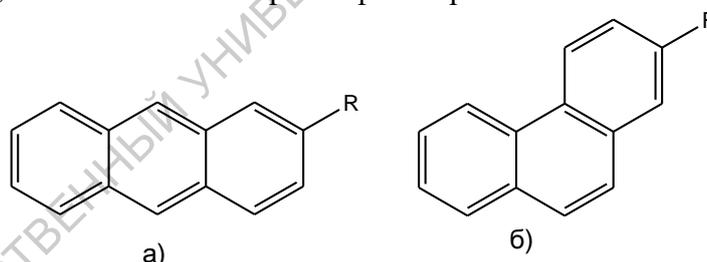
- 1) сочлененного типа, например, бифенил (а), иногда его называют
- 2) дифенил и его гомологи;
- 2) изолированного типа (б) - кольца соединены мостиком $(-CH_2)_n$;
- 3) с конденсированными ядрами, гомологи нафталина (в), чистого нафталина в нефти не обнаружено, но отмечаются нефти, имеющие запах нафталина (п-ов Тамань, месторождение Запорожское, глубина более 4000 м), гомологи нафталина, в основном, с короткими боковыми цепями (метил-, этил-, изопропилнафталины), если сам нафталин ($C_{10}H_8$) твердое вещество, то его нефтяные гомологи жидкости.



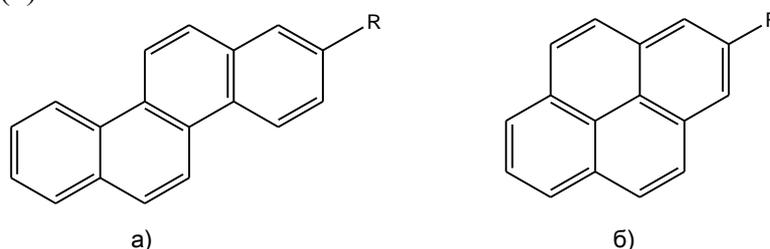
Трициклические арены.

Среди них также выделяется несколько типов сочленения бензольных колец в молекуле:

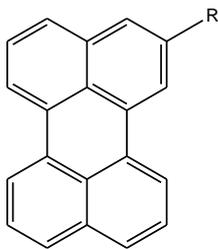
- 1) конденсированные с линейной структурой, это главным образом метильные гомологи антрацена (а);
- 2) конденсированные с угловой структурой, это в основном метильные гомологи фенантрена (б), в нефтях были идентифицированы моно-, ди-, триметилфенантрены, а также метилизопропилфенантрены.



Тетрациклические арены. Молекулы ароматических УВ также отличаются типом сочленения колец, либо как в полициклических нафтенах -стеранах - три кольца имеют угловой тип сочленения (хризен - $C_{18}H_{12}$ (а), либо еще более конденсирование, как в плицене - $C_{16}H_{10}$ (б):



Пентациклические арены. По типу сочленения бензольных колец в нефтях присутствуют УВ, являющиеся ароматическими производными адиантана, гопана, гомогопанов, а также гомологи перилена. С увеличением циклов в молекуле количество полициклических аренов (ПАУ) в нефти уменьшается. Среди ПАУ есть канцерогены, поэтому они являются объектом пристального внимания экологов.

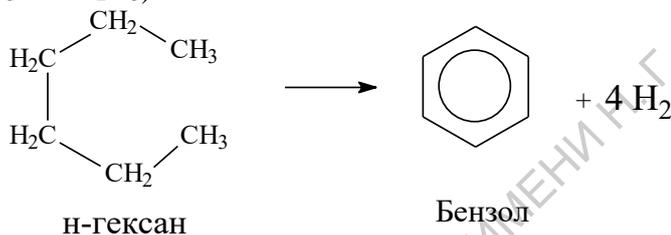


Нефти с повышенным содержанием аренов встречаются в залежах глубоких горизонтов, где на нефть действуют повышенные температуры, здесь происходит процесс перераспределения водорода (диспропорционирование) - из нафтенов образуются алканы и арены (1), и дегидрирование циклогексанового цикла до ароматического (2).

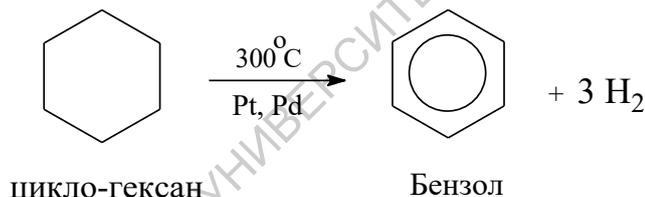


Из синтетических методов получения ароматических углеводородов нельзя не отметить следующие:

1. Получение из алканов, имеющих в цепи не менее шести атомов углерода, реакцией дегидроциклизации. Эту реакцию проводят при температуре 450-500°C на окисных катализаторах (Cr_2O_3 на Al_2O_3).



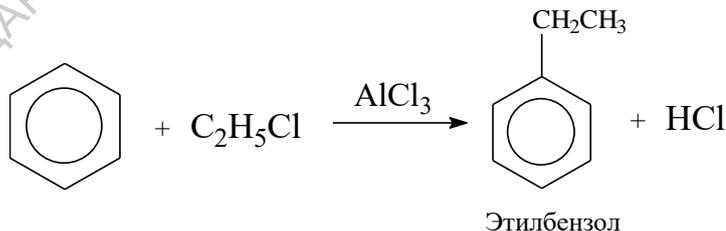
2. При температуре 300°C на катализаторах Pt, Pd или Ni циклогексан дегидрируется до бензола:



Последние две реакции являются основными, за счет которых получают ароматические углеводороды в промышленном процессе каталитического риформинга (платформинга).

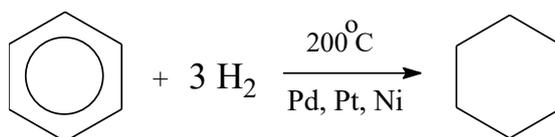
3. При пропускании ацетилена над активированным углем при 600°C получается бензол.

4. Гомологи бензола можно получить алкилированием бензольного кольца по реакции Фриделя-Крафтса:



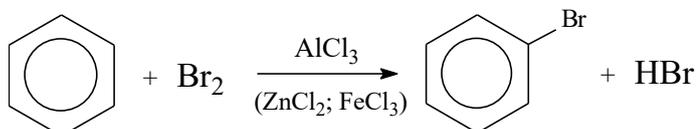
В бензольном кольце имеется замкнутая система из 6 π-электронов, равномерно распределенных по всей плоскости кольца. Этим объясняются специфические свойства ароматических углеводородов. По строению бензол и его гомологи являются непредельными соединениями. Однако в обычных условиях бензол не присоединяет бром (не обесцвечивает бромную воду), не окисляется перманганатом калия (KMnO_4). В отдельных случаях бензол способен к реакциям присоединения, однако они идут в более жестких условиях для бензола, чем для непредельных углеводородов.

Так, молекула бензола присоединяет 3 молекулы водорода с образованием циклогексана, однако эта реакция идет при температуре 180-200°C на катализаторах Ni, Pt, Pd.

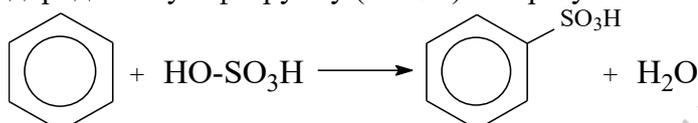


Но в целом для ароматических углеводородов более характерны реакции замещения.

1. В присутствии катализаторов хлор и бром замещают атомы водорода в молекуле бензола

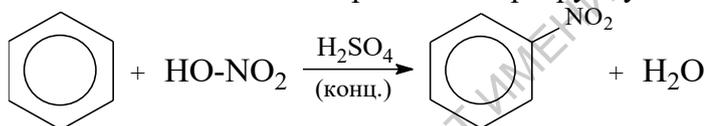


2. С HCl и HBr бензол не реагирует, а с концентрированной H₂SO₄ происходит замещение атома водорода на сульфогруппу (-SO₃H) и образуется бензолсульфокислота:



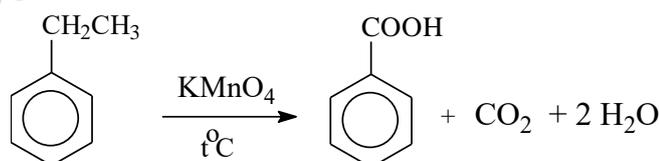
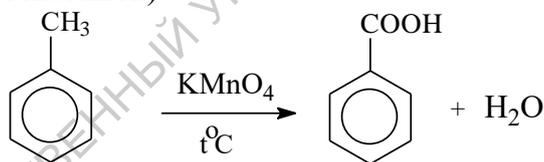
Эта реакция идет при комнатной температуре.

3. При действии на бензол смеси конц. H₂SO₄ и конц. HNO₃ (нитрующей смеси) происходит замещение в бензоле атома водорода на нитрогруппу -NO₂:



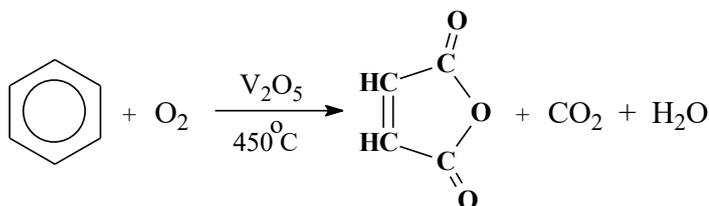
Бензольное кольцо устойчиво к воздействию температуры. Бензол при температурах крекинга (450-500°C) не расщепляется, а в основном конденсируется с образованием кокса.

Бензольное кольцо также устойчиво к действию окислителей. При действии сильных окислителей гомологи бензола окисляются по боковым цепям с образованием карбоновой кислоты (чаще всего бензойной).



бензойная
кислота

Сам бензол подвергается окислению только в специфических условиях - при окислении кислородом воздуха при высокой температуре в присутствии оксида ванадия (V).



малеиновый
ангидрид

Задачи для самоконтроля

2.29 Напишите структурные формулы всех изомерных углеводородов бензольного ряда состава C_8H_{10} . Назовите их.

2.30 Напишите структурные формулы: а) 2-метил-3-этилбензола; б) 1,3,5-триметилбензола; в) 1-метил-4-изобутилбензола; г) 1,4-диизопропилбензола.

2.31 Напишите структурные формулы: а) о-метилэтилбензола; б) п-диэтилбензола; в) м-метилизопропилбензола.

2.32 Напишите структурные формулы: а) фенилпропана; б) фенилгексана; в) фенилэтана; г) фенилбутана.

2.33 Напишите для бензола реакции (с образованием однозамещенных производных): а) бромирования; б) нитрования; в) сульфирования. Назовите образующиеся соединения.

2.34 Сколько бромбензола можно получить при бромировании бензола массой 117 г бромом массой 316 г? Какое из исходных веществ останется в избытке?

2.3 ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

2.3.1 КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

К кислородсодержащим соединениям относят большую группу органических соединений, в молекулах которых содержатся углеродные атомы, непосредственно связанные с кислородом. К этим соединениям относятся:

<i>Класс соединений</i>	<i>Общая формула</i>
Спирты	$R-OH$
Альдегиды	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$
Кетоны	$R-C \begin{array}{l} \nearrow R' \\ \searrow O \end{array}$
Карбоновые кислоты	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$
Простые эфиры	$R-O-R'$
Сложные эфиры	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OR' \end{array}$

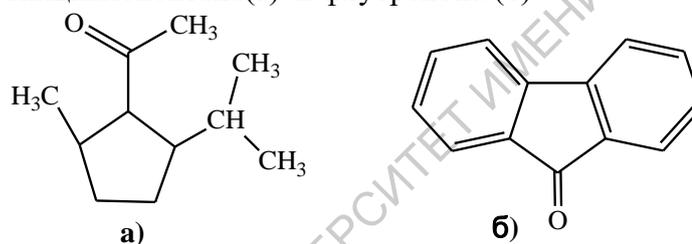
Каждый из этих классов имеет группу определенного состава и строения, содержащую кислород - функциональную группу. Наличием этой группы в молекулах кислородсодержащих соединений определяются во многом особенности химических свойств каждого класса соединений.

Содержание кислорода в нефти невелико и варьирует от 0,05 до 3,6%. Количество кислородных соединений в нефти также незначительно и не превышает 2-2,5%, причем большая часть из них приходится на кислоты. Возможно, причина низких концентраций кислородных соединений - в относительно хорошей растворимости большинства из них в воде. Большая часть кислородных соединений, как и других гетероатомных, находится в смолах и асфальтенах.

Кислородные соединения можно разделить на две большие группы: 1) кислоты; 2) нейтральные соединения. Кислоты в свою очередь подразделяются по особенностям строения молекул на карбоновые кислоты (карбоксильная группа) и фенолы (гидроксильная группа -ОН у бензольного кольца).

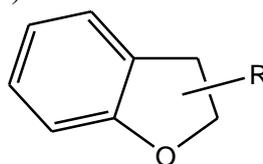
К нейтральным кислородным соединениям относятся: альдегиды, кетоны, простые и сложные эфиры. В газовых конденсатах были обнаружены 6 алифатических кетонов от C₂ до C₅.

В бензиновой фракции калифорнийской нефти выделено шесть индивидуальных кетонов: ацетон, метилэтил-, метилпропил-, метилизопропил-, метилбутил- и этилизопропилкетоны. В некоторых нефтях кетоны составляют основную часть нейтральных кислородсодержащих соединений. В средних и высококипящих фракциях нефтей (например, месторождения Вильмингтон) обнаружены циклические кетоны типа ацетилизопропилметилциклопентана(а) и флуоренона (б):



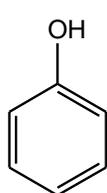
К нейтральным кислородсодержащим соединениям нефти относят простые и сложные эфиры. Большинство сложных эфиров находятся в высококипящих фракциях или нефтяных остатках. Многие из них являются ароматическими соединениями, иногда представлены внутренними эфирами – лактонами.

Простые эфиры, по мнению многих исследователей, носят циклический характер, типа фурановой структуры. Например, в калифорнийской нефти обнаружены соединения алкилдигидробензофураны (кумароны):

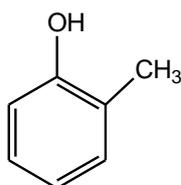


2.3.1.1 Фенолы

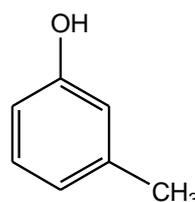
Фенолы - органические соединения, в которых гидроксильная группа связана непосредственно с углеродным атомом ароматического кольца. Простейшие представители:



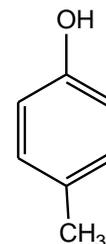
фенол



орто-крезол



мета-крезол

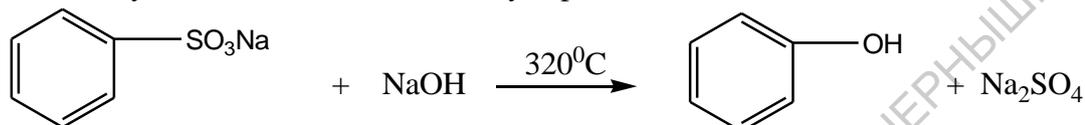


пара-крезол

Фенолы содержатся в разных фракциях нефти. Общее содержание фенолов в нефтях составляет около 0,1-0,2%. Эти соединения были найдены и в бензинах, и в тяжелых остатках нефти. Более подробному исследованию подвергались в основном простейшие фенолы C₆-C₈, которые могут быть разделены газофазной хроматографией и легко идентифицированы с помощью инфракрасной спектроскопии. Фенол и его гомологи - крезолы содержатся в нефти и в заметных количествах.

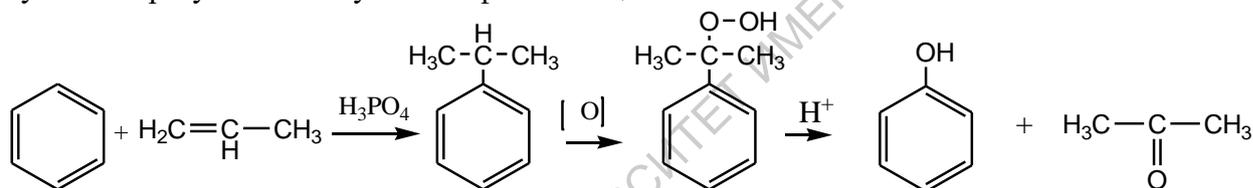
В высококипящих фракциях нефти присутствуют фенолы, содержащие в молекуле до 6 конденсированных колец, однако их строение пока не расшифровано. Предполагают, что полициклические фенолы содержат насыщенные циклы с алкильными заместителями. С увеличением числа ароматических колец в молекуле фенолов уменьшается число алкильных заместителей

Фенол получают сплавлением солей сульфокислот со щелочами:



Этот метод применяется в промышленности.

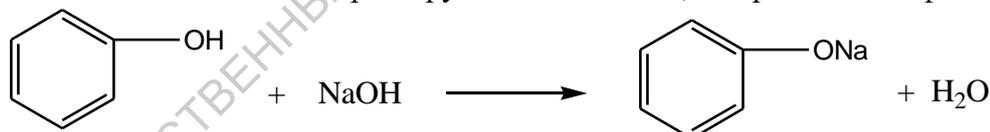
Фенол можно получить окислением изопропилбензола (кумола) кислородом воздуха в присутствии катализатора с последующим разложением образующегося гидропероксида кумола. В результате получаются фенол и ацетон:



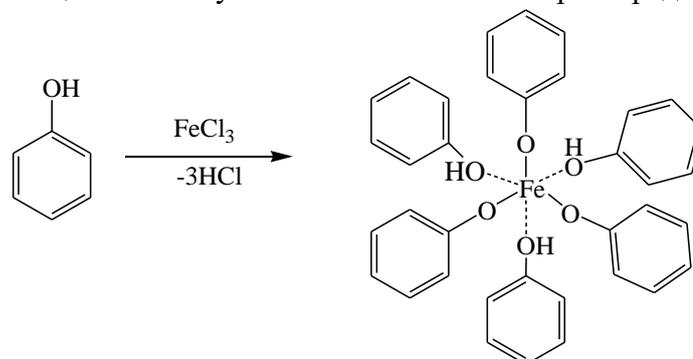
Этот метод, применяемый в промышленности для получения фенола и ацетона, называется *кумольный метод*.

Химические свойства

1. Фенолы проявляют большую кислотность, чем спирты, однако они слабее, чем карбоновые кислоты. Фенолы реагируют со щелочами, с образованием фенолятов:

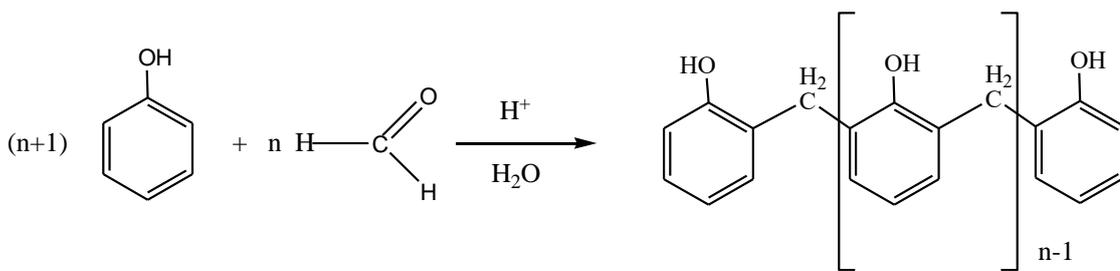


4. С хлоридом железа (III) FeCl₃ фенол дает комплексные соединения с фиолетовым окрашиванием. Реакция используется как качественная при определении фенолов:



Кроме того, для фенолов характерны реакции замещения (сульфирования, нитрования, галогенирования) в ароматическом кольце и эти реакции замещения для фенола проходят намного легче, чем для бензола.

4. В присутствии кислых катализаторов фенол вступает в реакцию поликонденсации с формальдегидом:

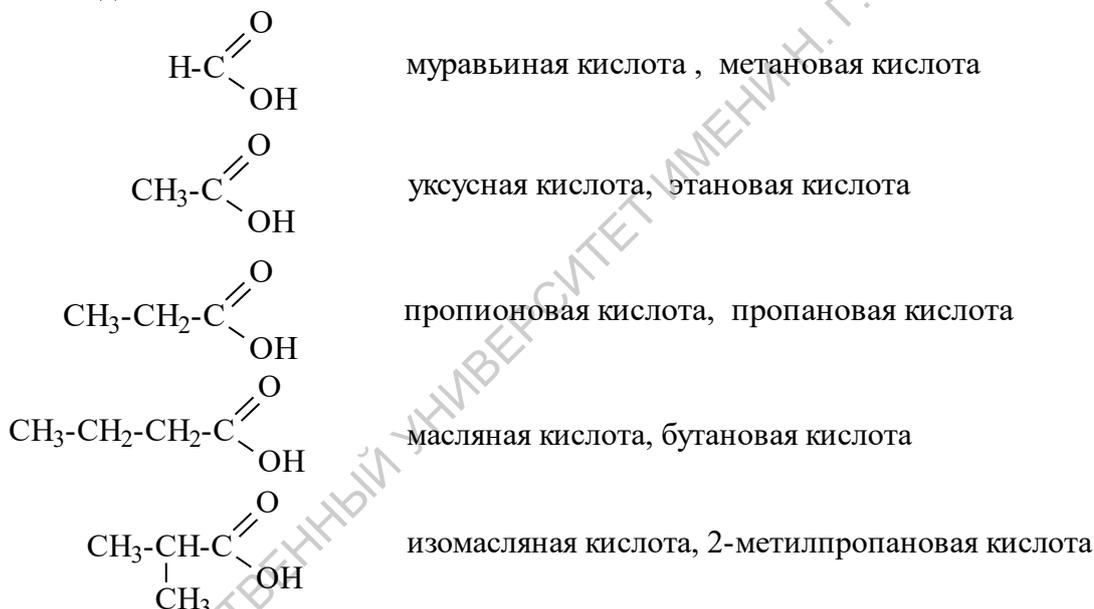


По такой схеме в промышленности получают фенол-формальдегидные смолы.

2.3.1.2. Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты - это производные углеводородов, в молекулах которых содержится карбоксильная группа

Общая формула одноосновных кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$. Простейшие представители предельных одноосновных кислот:

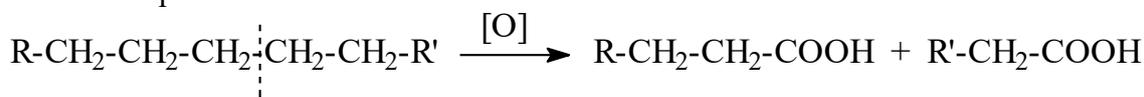


Карбоновые кислоты содержатся в нефтях в количестве от десятых долей процента до 3%. В нефтях найдены карбоновые кислоты с алифатическими радикалами (CH_3 -, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$ - и т.д. до 24 атомов углерода в молекуле) с нафтеновыми и ароматическими радикалами.

В бензиновых фракциях встречаются только алифатические кислоты, имеющие преимущественно нормальное или слаборазветвленное (один метильный радикал в цепи) строение. Алициклические кислоты характерны для нефтей нафтенового основания. Их содержание в различных нефтях колеблется от 0,03 до 3 %

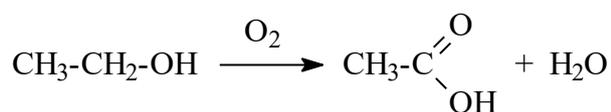
Нефтяные кислоты выделяют из нефтей и далее используют для получения мыла, антисептиков, наполнителей для взрывчатки. В промышленности кислоты получают также окислением высокомолекулярных парафиновых углеводородов, выделенных из нефтей.

Окисление проводят кислородом воздуха при температуре 100-150°C в присутствии катализаторов:

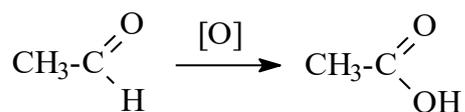


Кроме того, карбоновые кислоты получают окислением:

а) первичных спиртов при температуре 300-500°C в присутствии катализаторов:



б) альдегидов:

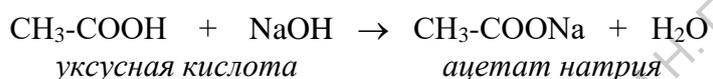


В карбоновых кислотах, в отличие от альдегидов и кетонов, не проявляются специфические свойства карбонильной группы. Основными же реакциями карбоновых кислот являются реакции замещения -H или -OH, приводящие к образованию различных функциональных производных.

Все органические кислоты являются более слабыми кислотами, чем любая минеральная кислота.

Некоторые важнейшие свойства карбоновых кислот:

1. Органические кислоты с металлами или гидроксидами металлов способны образовывать соли:



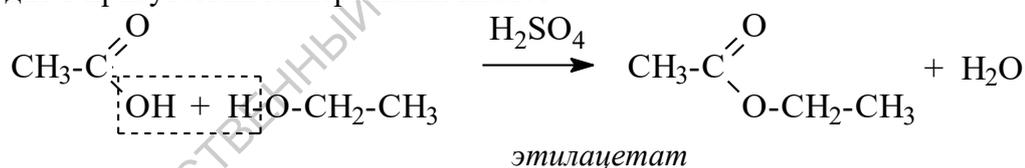
2. При действии аммиака на кислоты образуются аммонийные соли, которые при нагревании теряют воду и образуют амиды кислот:



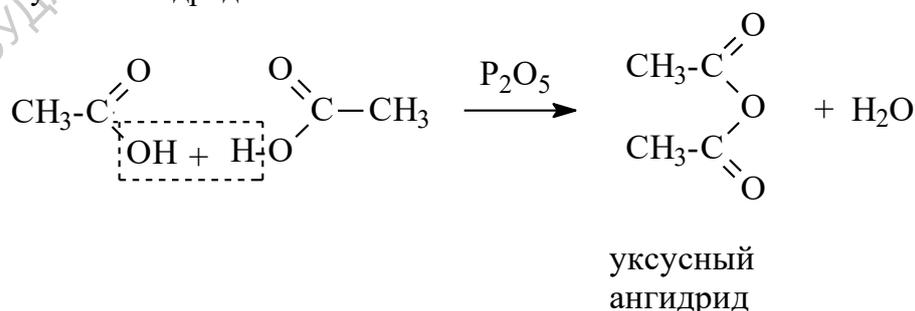
3. При взаимодействии с PCl₅ карбоновые кислоты дают хлорангидриды кислот:



4. Со спиртами карбоновые кислоты образуют сложные эфиры. Реакция эта происходит в присутствии минеральных кислот:



5. При действии P₂O₅ происходит отщепление молекулы воды от двух молекул кислоты, и образуется ангидрид кислоты:



Хлорангидриды и ангидриды кислот во многих химических реакциях более активны, чем сами кислоты.

Задачи для самоконтроля

2.35 Напишите структурные формулы соединений: а) изомаляновая кислота; б) изовалериановая кислота; в) 3,3-диметилбутановая кислота; г) 2,4-диметилпентановая кислота; д) диметилэтилуксусная кислота; е) метилизопропилуксусная кислота; ж)

изокапроновая кислота; и) β -этилакриловая кислота; к) 2,3-диметилбутандионовая кислота; л) глутаровая кислота.

2.36 Напишите структурные формулы соединений: а) метиловый эфир изомасляной кислоты; б) этилформиат; в) бромангидрид α -бромпропионовой кислоты; г) акрилонитрил; д) янтарный ангидрид; е) оксалат кальция.

2.3.2. СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА И СЕРЫ

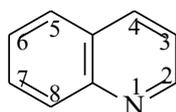
2.3.2.1. Азотсодержащие соединения

Органических азотистых соединений в нефтях в среднем не более 2—3% и максимально (в высокосмолистых нефтях) до 10%. Большая часть азота концентрируется в тяжелых фракциях и в остаточных продуктах. Азотистые соединения нефти принято делить на основные и нейтральные.

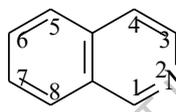
Вещества основного характера могут быть отделены от нефти обработкой слабой серной кислотой. Количество азотистых оснований составляет в среднем 30% от суммы всех соединений азота. При перегонке они попадают в дистилляты. Азотистые основания нефти представляют собой гетероциклические соединения с атомом азота в одном из колец, с общим числом колец от одного до трех. В основном они являются гомологами пиридина, хинолина, изохинолина, а также в меньшей степени акридина:



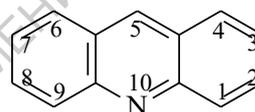
Пиридин



Хинолин

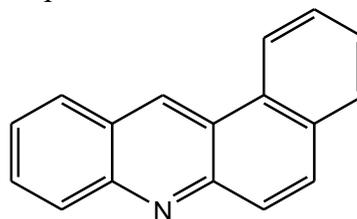
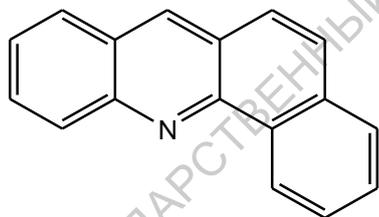


Изохинолин



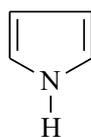
Акридин

Обнаруженные в калифорнийской нефти тетрациклические производные пиридина представлены преимущественно 1,2- и 3,4-бензакридинами:

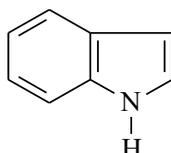


В настоящее время установлено строение многих выделенных из нефти ближайших гомологов азотистых оснований этих классов. Пиридин и его гомологи — жидкости с резким запахом. Пиридин кипит при $115,26^\circ\text{C}$, является хорошим растворителем. Хинолин и изохинолин имеют т. кип. $\sim 240^\circ\text{C}$. Изохинолин плавится при 25°C . Акридин — кристаллическое вещество с т. пл. 107°C .

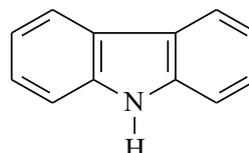
Нейтральные вещества составляют большую часть (до 80%) азотистых соединений нефти и концентрируются в высокомолекулярной части нефтей. Строение и свойства их изучены мало. Можно считать доказанным наличие в некоторых нефтях гомологов пиррола, индола, карбазола:



Пиррол



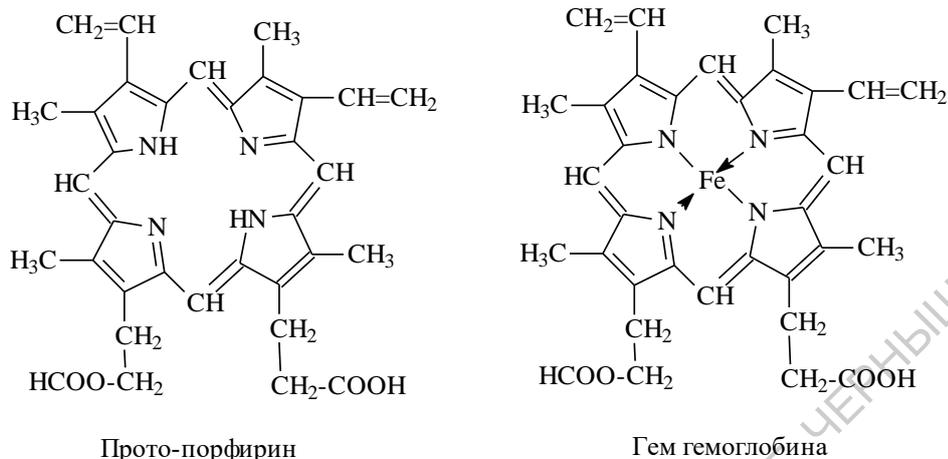
Индол



Карбазол

В 1934 г. Трейбс открыл наличие в нефтях порфиринов. В дальнейшем они были обнаружены во многих нефтях. Строение их показывает, что они близки к гемину (красящее

вещество крови) и хлорофиллу. В составе их молекулы имеется четыре пиррольных кольца. Порфирины весьма склонны к образованию комплексных соединений с металлами. В нефтях они находятся как в свободном состоянии, так и в виде комплексов с ванадием, никелем и железом.



Порфириновые комплексы нефти обладают каталитической активностью. Предполагают, что они играют определенную роль в реакциях диспропорционирования водорода в процессе генезиса нефти. Порфирины сравнительно легко выделяются из нефти экстракцией полярными растворителями, такими, как ацетонитрил, пиридин, диметилформамид и др.

Химические свойства азотсодержащих соединений

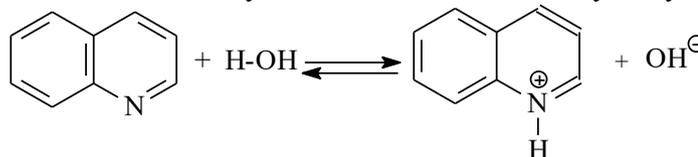
а) Основные соединения

Пиридин можно рассматривать как бензол, в котором группа $-\text{CH}=\text{}$ замещена атомом азота. И пиридин, и бензол имеют молекулы, представляющие собой практически правильный шестиугольник.

Наличие у атома азота неподеленной пары электронов приводит к тому, что пиридин (как и другие азотистые основания – хинолин, изохинолин, акридин) проявляют свойства третичных аминов. Прежде всего это свойства слабых оснований. Константы диссоциации оснований приведены в таблице.

Соединение	Константа диссоциации
Пиридин	$1,7 \times 10^{-9}$
Хинолин	$3,2 \times 10^{-10}$
Изохинолин	$2,0 \times 10^{-9}$
Акридин	$1,99 \times 10^{-6}$

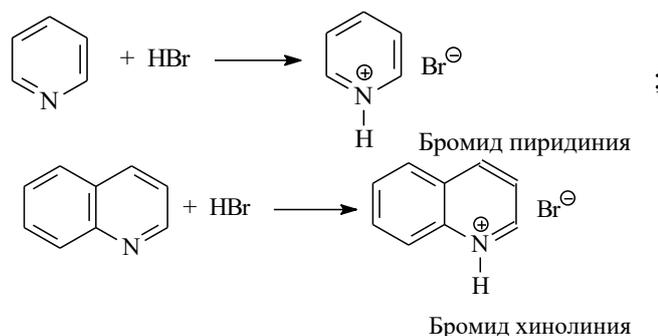
В растворах они взаимодействуют с водой по основному типу:



Гидроксид хинолиния

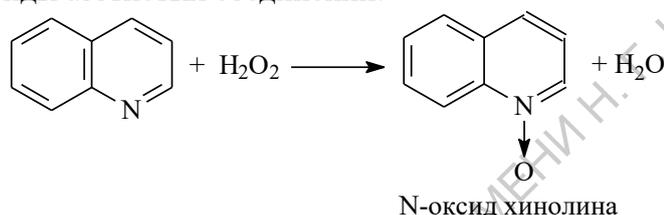
Концентрации гидроксильных ионов оказывается достаточно для образования гидроксидов целого ряда металлов: Fe^{3+} , Co^{2+} , Sn^{2+} и других.

Соединения легко образуют соли с кислотами, такими как соляная, бромоводородная, серная и другие:



Соли хорошо кристаллизуются и используются для выделения и идентификации соединений азота. Интересно, что соли акридина в водных растворах имеют зеленую флуоресценцию, а при разбавлении вследствие гидролиза флуоресценция переходит в синюю, характерную для свободного акридина.

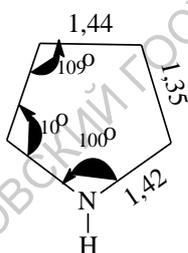
При обработке пероксидом водорода или пербензойной кислотой в уксуснокислой среде образуются оксиды азотистых соединений:



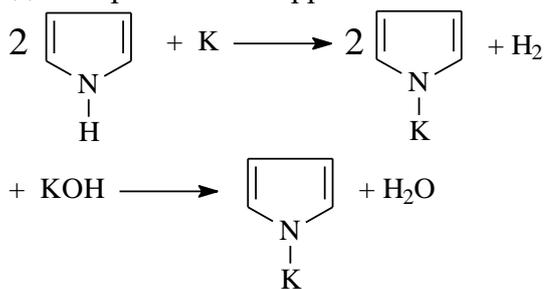
Пиридиновое ядро, присутствующее в молекулах всех указанных азотистых оснований, подвергается замещению электрофильными, нуклеофильными, радикальными реагентами. При этом нужно учитывать, что присутствие атома азота обедняет кольцо электронной плотностью вследствие его сильного положительного индукционного эффекта, причем особенно обедняются положения 2,4,6. Присутствие алкильных или других донорных заместителей облегчает реакции электрофильного замещения.

б) Нейтральные азотистые соединения

В этих соединениях присутствует пятичленное кольцо с атомом азота, находящимся в состоянии sp^3 -гибризации, имеющего атом водорода. В образовании ароматической электронной системы участвуют как 4 π -электрона двух связей $\text{C}=\text{C}$, так и неподеленная пара электронов атома азота, что приводит к формированию единого шестиэлектронного π -облака – ароматической структуры, подобной бензолу. В результате кольцо пиррола становится плоским, простые связи укорачиваются. Строение пиррольного кольца представлено на схеме (длина связи указана в ангстремах).

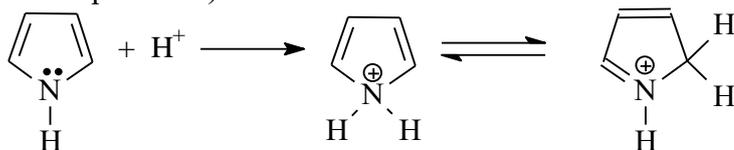


Пиррол является настолько слабой кислотой, что часто рассматривается как нейтральное соединение ($K_d = 5,4 \times 10^{-15}$). Соли пиррола образуются лишь при взаимодействии с активными восстановителями, например, металлическим калием или реактивом Гриньяра. При сплавлении пиррола с сухим гидроксидом калия также осуществляется замещение водорода и образование пирролкалия:

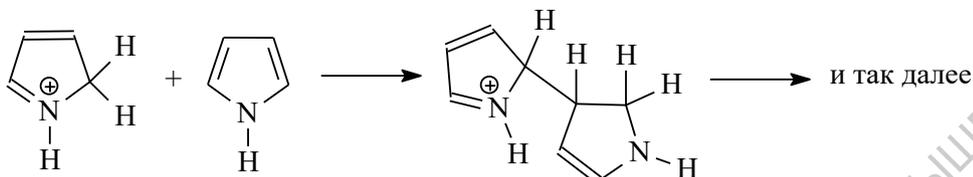


Основные свойства пиррола, являющегося формально вторичным амином, маскируются быстрой полимеризацией под действием кислот. При этом пиррол

присоединяет протон по неподеленной электронной паре и теряет ароматические свойства (в кольце нарушается сопряжение):



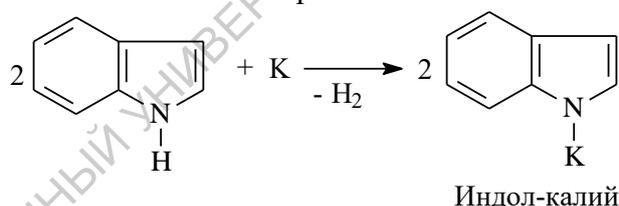
Образующийся катион присоединяется к пирролу (в положение 3), вызывая полимеризацию:



Интересной качественной реакцией пиррола является покраснение сосновой лучины, смоченной соляной кислотой, в присутствии паров пиррола. Предполагается, что это происходит вследствие полимеризации пиррола в кислой среде.

Пиррол легко вступает в реакции электрофильного замещения, так как атомы углерода более обогащены электронной плотностью, чем в случае бензола или фенола. При этом электронная плотность в положениях 2 и 5 выше, чем в 3 и 4, поэтому замещение происходит преимущественно в положения 2 и 5. К нуклеофильному замещению пиррол не способен.

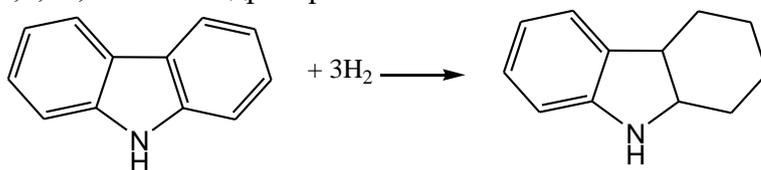
Реакции индола и карбазола сходны с реакциями пиррола. Они обладают очень слабой основностью, осмолняются кислотами и окрашивают в вишнево-красный цвет сосновую лучинку, смоченную соляной кислотой. Они образуют металлические производные с металлическими калием или натрием:



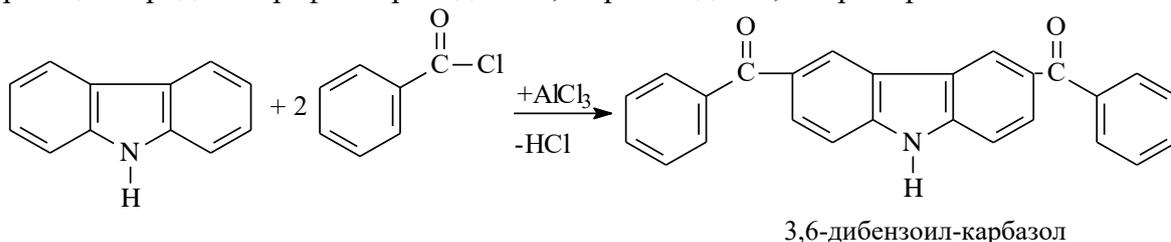
При 130°C индол-калий может быть получен сплавлением индола с КОН.

При электрофильном замещении заместитель предпочтительно вступает в положение 3 (если оно занято – в положение 2). Восстановление водородом на платиновом катализаторе приводит к образованию 2,3-дигидроиндола.

Для карбазола характерны не только реакции пиррола, но и реакции бензольных колец. Так, восстановление водородом (смесь цинка и соляной кислоты) приводит к образованию 1,2,3,4,10,11-гексагидрокарбазола:



реакция Фриделя-Крафтса приводит к 3,6-производным, например:



нитрование приводит к 3-нитрокарбазолу, галогенирование – к 3- и 3,6-дигалогенкарбазолам, сульфирование – к 3- и 3,6-карбазолдисульфо-кислотам.

2.3.2.2. Соединения, содержащие серу

О количестве сернистых соединений в нефтях судят по результатам определения общего содержания серы, выраженного в процентах. Это определение не дает точного представления о содержании сернистых соединений, если не известен их средний молекулярный вес. Ориентировочно можно принять, что количество сернистых соединений в нефти в 10—12 раз превышает количество серы, найденной по анализу. Конечно, для низкомолекулярных фракций этот коэффициент ниже, а для высокомолекулярных остатков может достигать до 15.

Нефти наиболее перспективных месторождений Волжско-Уральского нефтяного района и Сибири содержат значительное количество серы.

Основная масса сернистых соединений нефти имеет большой молекулярный вес и высокую температуру кипения. Поэтому от 70 до 90% всех сернистых соединений концентрируется в мазуте и гудроне.

Во многих нефтях, например, в месторождениях Самарской области, обнаружена элементарная сера. В нефти она находится в растворенном состоянии и при перегонке частично переходит в дистиллятные продукты. Элементарная сера — очень агрессивный агент по отношению к цветным металлам, и особенно к меди и ее сплавам.

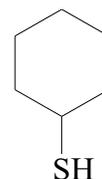
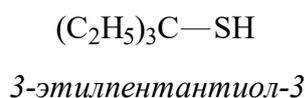
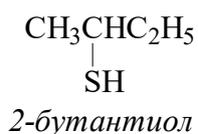
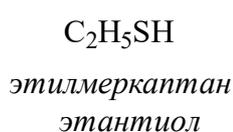
В некоторых нефтях находится в растворенном состоянии и сероводород. Однако в дистиллятах наличие его чаще всего является следствием термического разложения других сернистых соединений. Сероводород очень токсичен, вызывает коррозию. Главная масса серы входит в состав различных органических соединений — производных углеводородов и смолистых веществ.

В различных нефтях обнаружены сернистые соединения следующих типов: меркаптаны или тиоспирты (тиолы); алифатические сульфиды или тиоэферы (тиоалканы); моноциклические сульфиды или полиметиленсульфиды; тиофен и его производные; полициклические сернистые соединения.

Меркаптаны (тиолы).

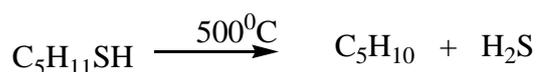
Имеют строение RSH . Метилмеркаптан (метантиол) — газ с т. кип. $5,9^{\circ}C$. Этилмеркаптан и более высокомолекулярные гомологи — жидкости, нерастворимые в воде. Температура кипения меркаптанов $C_2—C_6$ $35—140^{\circ}C$. Меркаптаны обладают очень неприятным запахом. У низших представителей этот запах настолько интенсивен, что обнаруживается в ничтожных концентрациях ($0,6 \times 10^{-4} — 2 \times 10^{-6} \%$ для C_2H_5SH). Это свойство их используется в практике газоснабжения городов для предупреждения о неисправности газовой линии. Они добавляются к бытовому газу в качестве одоранта. Содержание меркаптанов в нефтях невелико. Так, в башкирских и татарских нефтях оно колеблется от 0,1 до 15,1% от общего содержания сернистых соединений. Исключением является сибирская марковская нефть. В бензине из этой нефти определено 0,5% меркаптановой серы.

Меркаптаны нефти хорошо изучены. Из Российских и Зарубежных нефтей выделено более 50 индивидуальных соединений этого класса, включая первичные, вторичные, третичные и моноциклические меркаптаны с числом углеродных атомов от 1 до 8. Например:



циклогексантиол

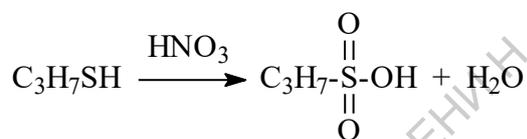
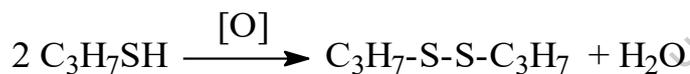
При нагревании до $300^{\circ}C$ меркаптаны образуют сульфиды с выделением сероводорода, а при более высокой температуре разлагаются на сероводород и соответствующий непредельный углеводород:



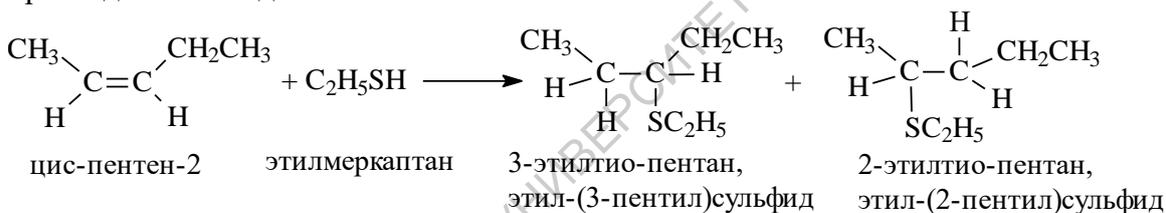
По химическим свойствам меркаптаны напоминают спирты. Со щелочами и окислами тяжелых металлов они образуют меркаптиты. Чем выше молекулярный вес меркаптанов, тем легче их меркаптиты гидролизуются водой, что затрудняет их удаление при щелочной очистке:



Слабые окислители и даже воздух окисляют меркаптаны до дисульфидов, а сильные — до сульфокислот:



В присутствии ненасыщенных соединений меркаптаны способны присоединяться к двойной связи:



Меркаптаны являются очень вредной примесью к товарным продуктам, так как вызывают коррозию, особенно цветных металлов, способствуют смолообразованию в крекинг-бензинах и придают нефтепродуктам отвратительный запах. Элементарная сера, сероводород и меркаптаны как весьма агрессивные вещества являются наиболее нежелательной составной частью нефти. Их необходимо полностью удалять в процессах очистки и строго контролировать их наличие в товарных продуктах.

Алифатические сульфиды имеют строение R—S—R'. Это жидкие вещества с неприятным запахом. Сульфиды C₂—C₇ имеют низкие температуры кипения (37—150° C) и при перегонке нефти попадают в бензиновый дистиллят.

Сульфиды составляют основную часть сернистых соединений, попадающих при разгонке в светлые дистилляты. Их содержание в бензинах, керосинах, дизельном топливе колеблется от 50 до 80% от суммы сернистых соединений в этих фракциях.

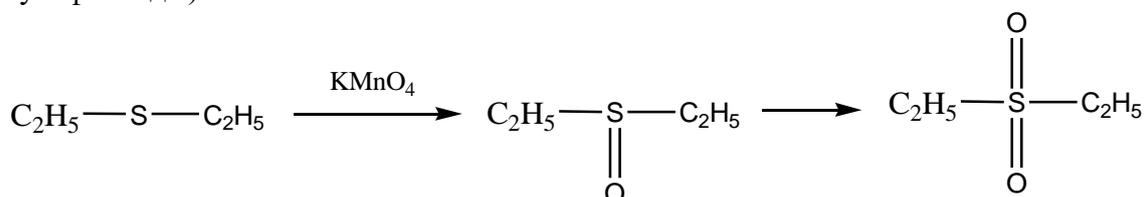
В тяжелых газойлевых фракциях их содержание несколько снижается из-за появления ароматических серосодержащих соединений. Нефтяные сульфиды подразделяются на две группы: содержащие атом серы в открытой цепи (диалкилсульфиды или тиаалканы) и циклические сульфиды, в которых сера входит в полиметиленовое кольцо (тиоцикланы).

Как и меркаптаны, индивидуальные представители класса сульфидов с числом углеродных атомов до семи найдены во многих нефтях.

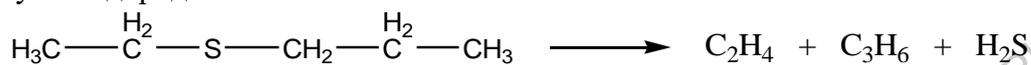
По химическим свойствам сульфиды — нейтральные вещества, не реагирующие со щелочами, хорошо растворяющиеся в серной кислоте.

Характерной особенностью их является способность давать устойчивые комплексные соединения со многими веществами, такими, как хлорид ртути (II), фтороводород, фторид бора, сернистый ангидрид и др.

Сильные окислители окисляют сульфиды до сульфонов (через сульфоксиды):

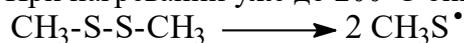


При 400°C и выше сульфиды разлагаются на сероводород и непредельные углеводороды:



В некоторых нефтях в небольших количествах найдены также дисульфиды RSSR.

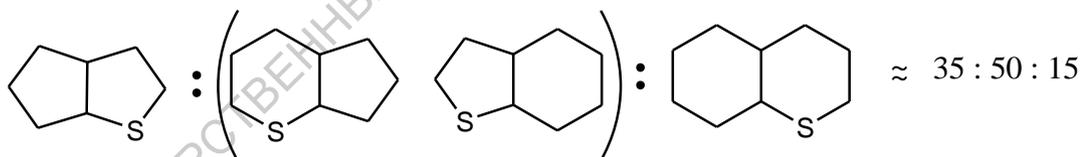
При нагревании уже до 200°C они выделяют серу, сероводород и меркаптаны:



диметилдисульфид

тиоформальдегид, метантион

Тиацикланы во многих нефтях составляют главную часть сульфидов средней фракции. Цикл, содержащий атом серы может входить в состав конденсированной циклической углеводородной системы, включающей до 7 колец. Насыщенные углеводородные циклы могут быть пяти- и шестичленными. Например, в американских нефтях было обнаружено следующее соотношение бициклических структур.



Моноциклические сульфиды, найденные в нефтях, представляют собой насыщенные пяти- или шестичленные гетероциклы с атомом серы – тиофан и циклогексилсульфид. Тиофан — жидкость с т.кип. 121°C, с неприятным запахом. Пентаметиленсульфид кипит при 142° С. Циклические сульфиды с металлами

не реагируют, термически они более устойчивы, чем сульфиды с открытой цепью. Из различных нефтей выделено около 20 индивидуальных представителей моноциклических сульфидов, в основном метильных и полиметильных производных тиофана. По химическим свойствам они близки к ациклическим сульфидам, но отличаются большей стабильностью.

В меньших количествах в нефтях содержатся би- и полициклические соединения, включающие ароматические кольца. Эти производные тиандана (а) и тиатетралина (б). На их долю приходится менее 10% тиацикланов.

Задачи для самоконтроля

2.37 Напишите все возможные формулы аминов состава C_3H_9N , $C_4H_{11}N$. Укажите первичные, вторичные и третичные амины.

2.38 Напишите структурные формулы следующих соединений: а) этантиол; б) 2-бутантиол; в) пропантиолят натрия; г) диметилсульфид; д) 1-метил-тиопропан; е) метансульфокислота; ж) диметилсульфоксид.

2.39 Напишите структурные формулы следующих соединений: а) п-хлорбензолсульфокислота; б) 3-этилбензолсульфокислота; в) м-толуолсульфо-кислота; г) п-толуолсульфохлорид; д) п-толуолсульфамид; е) м-сульфо-бензойная кислота.

III. Контрольные задания

Общая характеристика нефти. Состав нефти. Происхождение нефти. Переработка нефти и газа

1. Напишите формулы строения углеводородов, которые могут находиться в нефти и содержат 5 атомов углерода в молекуле.
2. Почему выделить отдельные углеводороды из более высококипящих фракций нефти часто труднее, чем получить их из низкокипящих фракций? Какие химические методы используют для вторичной переработки нефти?
3. Можно ли представить химическими уравнениями процессы, происходящие: а) при перегонке нефти; б) при крекинге нефти. Дайте обоснованный ответ.
4. Чем отличается состав газов термического и каталитического крекингов? Для каких целей эти газы используются?
5. Что такое ароматизация нефти? Составьте уравнения реакций, поясняющие этот процесс.
6. Что такое октановое число? Влияет ли строение углеводородов на величину этого числа? Можно ли повысить октановое число бензина, получаемого перегонкой нефти?
7. Охарактеризуйте бензин, полученный при термическом и каталитическом крекинге.
8. Укажите названия важнейших нефтепродуктов и перечислите области их применения.
9. Чем отличается крекинг от пиролиза?
10. Приведите геологические и геохимические аргументы в пользу органической теории происхождения нефти.
11. При крекинге нефти образуется этилен, который можно использовать для получения уксусной кислоты. Приведите уравнения соответствующих реакций.
12. Напишите уравнения реакций, которые могут происходить с углеводородом додеканом $C_{12}H_{26}$ при крекинге нефти
13. Основными процессами, протекающими при ароматизации нефти (каталитический риформинг), является дегидрирование нафтенов и циклизация алканов с одновременным дегидрированием. Составьте схемы образования этими способами: а) бензола; б) толуола.

Физические свойства нефти

14. Какие методы определения молекулярной массы вы знаете? Охарактеризуйте их.
15. Почему молекулярная масса нефти или нефтепродуктов – усреднённая величина?
16. Как меняется молекулярная масса нефтяных фракций при повышении температуры кипения?
17. Для какой фракции молекулярная масса выше: а) бензиновой или керосиновой; б) керосиновой или лигроиновой; в) керосиновой или газойлевой?
18. Как влияет температура и состав нефти на величину ее плотности?
19. Какие методы определения плотности вы знаете? Охарактеризуйте их.
20. Как связаны плотность и удельный вес ?
21. Как меняется плотность нефтей в зависимости от: а) возраста нефти; б) количества растворённых в ней газов; в) фракционного состава ?

22. Как плотность зависит от: а) температуры; б) от присутствия углеводородов разветвлённого строения; в) от присутствия ароматических углеводородов ?
23. Масса откалиброванного на 10 мл пикнометра при $t = 20^{\circ}\text{C}$ с нефтью равна 8,0543 г. Определите плотность нефти при $t = 20^{\circ}\text{C}$, если масса пикнометра равна 0,041 г.
24. Как определяют плотность высоковязких нефтей и нефтепродуктов?
25. С помощью ареометра определили плотность нефти при температуре анализа, равной 30°C . Определите плотность нефти при стандартной температуре 20°C .
26. Нефть находится в резервуаре при температуре 12°C . Определить ее плотность (относительную) в данных условиях, если $\rho_4^{20} = 0,8675$.
27. При перекачке нефти по нефтепроводу ее температура изменяется от 8 до 15°C . Найти относительную плотность нефти в начальной и конечной точках транспортировки, если ее $\rho_4^{20} = 0,851$.
28. Нефть закачали в резервуар при температуре 15°C ; плотность, определенная нефтенденсиметром, составила 0,845. На следующий день температура нефти поднялась до 25°C . Определить ее плотность при этой температуре.
29. Как влияет температура на вязкость нефти и нефтепродукта? От чего зависят вязкостно-температурные свойства нефти и нефтепродукта?
30. Охарактеризуйте оптические свойства нефти.
31. Что такое структурная вязкость?
32. Какие методы определения вязкости вы знаете? Охарактеризуйте их.
33. Вычислите кинематическую вязкость нефти, истекающей через вискозиметр за 1 мин 20 с. Постоянная вискозиметра $0,3085 \text{ мм}^2/\text{с}^2$. В каких единицах в системе СИ и СГС измеряется кинематическая вязкость?
34. Какую информацию можно получить из величины показателя преломления нефти (нефтепродукта). Как его можно определить?
35. Вода – обычный спутник сырых нефтей. В каком виде вода может содержаться в нефти?
36. Что называется условной вязкостью? В каких единицах измеряется условная вязкость? Для каких нефтепродуктов определяют условную вязкость?
37. Текучесть нефти равна $0,00176 \text{ г/мм}\cdot\text{с}$. Определить кинематическую вязкость нефти при $t = 20^{\circ}\text{C}$, если плотность его при той же температуре равна $0,8094 \text{ г/мл}$.
38. Сопоставьте по величине вязкости одинаковые по числу атомов углерода углеводороды парафинового, нафтенового и ароматического рядов. Каково влияние строения молекул на величину вязкости?
39. Какую температуру называют температурой вспышки и какую температурой воспламенения? Что характеризуют эти величины?

Углеводороды

1. Алканы

40. Напишите структурные формулы изомерных предельных углеводородов состава C_7H_{16} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их по систематической номенклатуре. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.
41. Приведите уравнение реакции крекинга гексадекана.
42. Вычислите элементный состав (% по массе) предельных углеводородов, плотность паров которых по водороду равна 36.
43. При дегидрировании бутана объемом 10 л выделилось 20 л водорода. Установите молекулярную формулу образовавшегося продукта. Объемы газов измерены при одинаковых условиях.
44. Напишите структурные формулы всех возможных изомерных радикалов: C_2H_5 - , C_3H_7 - , C_4H_9 - и назовите их.

45. Напишите последовательность реакций, с помощью которых из метана можно получить 2,2,3,3 – тетраметилбутан.

46. Углеводород неразветвленного строения А изомеризуется в вещество В, которое при дегидрировании образует соединение С, применяемое в синтезе каучука. Приведите формулы веществ А, В и С. Напишите уравнения реакций.

47. При крекинге углеводорода А образуются два других углеводорода с одинаковым числом углеродных атомов. Углеводород с меньшей относительной молекулярной массой В при дегидрировании образует вещество С, используемое в синтезе каучука. Приведите формулы веществ А, В, С. Напишите уравнение реакций.

48. Какой объем водорода (н.у.) выделится при каталитическом дегидрировании метилциклогексана массой 49 г в толуол, если реакция протекает с выходом 75% от теоретического?

49. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, если известно, что при полном сгорании 8,6 г его образовалось 13,44 л (н.у.) оксида углерода (IV).

50. Напишите структурные формулы соединений по их названиям: 2-метилпента, 2,5,6-триметилгектан, 3,3-диэтилгексан, 2-метил-4-изопропилнонан. Изобразите структурные формулы изомеров алкана C_6H_{14} и назовите их.

51. При сгорании алкана массой 3,6 г образуется оксид углерода (IV) объемом 5,6 л (н.у.). Какой объем кислорода, приведенный к нормальным условиям, потребуется для реакции.

52. Органическое вещество содержит углерод (массовая доля 84,21%) и водород (15,79%). Плотность паров вещества по воздуху составляет 3,93. Определите формулу этого вещества.

53. Смесь состоит из 60 кг н-пентана, 40 кг н-гексана и 20 кг н-гептана. Определите среднюю молекулярную массу смеси.

54. Массовое содержание изооктана в эталонной смеси – 70%, н-гептана – 30%. Определить молярные доли компонентов.

55. Эталонная смесь приготовлена из изо-октана и н-гептана, взятых в отношении 9:1 по массам. Найти среднюю молярную массу смеси.

2. Нафтыны (Циклоалканы)

56. Углеводород циклического строения, не имеющий ответвлений в циклической цепи, имеет плотность паров по воздуху 1,931. Массовая доля углерода в этом веществе составляет 85,7%. Определите формулу углеводорода и напишите его структурную формулу.

57. При сгорании циклоалкана массой 7 г образуется оксид углерода массой 22 г. Какой объем кислорода, измеренный при нормальных условиях, расходуется при этом?

58. При сгорании 1 л паров циклопарафина получается 6 л углекислого газа. Какой объем кислорода при этом расходуется? (Все объемы измеряются при одинаковых условиях).

59. Сколько различных циклопарафинов соответствуют молекулярной формуле C_5H_{10} ? Изобразите их структурные формулы и напишите названия.

60. Напишите структурные формулы соединений:

- | | |
|-------------------------------|----------------------------------|
| а) 1,1-диметилциклобутан; | б) 1,1,2,2-тетраметилциклобутан; |
| в) 1-бром-2-метилциклогексан; | г) 1,3-диметилциклогексен; |
| д) изопропилциклогексан; | е) 1,3-дихлорциклопентан. |

61. Напишите структурные формулы соединений:

- | | |
|----------------------------|-------------------------------|
| а) циклогептан; | б) этилциклогексан; |
| в) 1,3-диметилциклопентан; | г) 1,2-дихлорциклопентан; |
| д) 1,2-диметилциклопропан; | е) 1,1,2-триметилциклопентан. |

62. Циклогексен массой 12,3 г подвергли гидрированию. Продукт гидрирования сожгли, получив оксид углерода (IV) объемом 13,44 л (н.у.) Определите выход продукта гидрирования, если выход продуктов горения – количественный.

63. Два углеводорода А и Б, имеющие циклическое строение, являются соседними членами гомологического ряда. Массовая доля углерода в обоих веществах А и Б составляет 85,71%. Относительная плотность смеси А и Б по водороду составляет 29,4. Определите формулы углеводородов А и Б. К какому гомологическому ряду они относятся? Изобразите структурные формулы изомеров веществ А и Б. Рассчитайте массовые доли газов в их смеси.

3. Арены

64. Составьте структурные формулы изомеров, отвечающих формуле C_8H_{10} и содержащих ароматическое кольцо.

65. Какой объем воздуха, измеренный при нормальных условиях, потребуется для полного сгорания 1,4-диметилбензола массой 5,3 г ? Объемная доля кислорода в воздухе составляет 21%.

66. Ароматический углеводород, являющийся гомологом бензола, массой 5,3 г, сожгли, получив оксид углерода (IV) объемом 8,96 л (н.у.). Определите формулу углеводорода. Сколько изомеров может иметь этот углеводород среди гомологов бензола? Напишите структурные формулы этих изомеров.

67. Из ацетилена объемом 3,36 л (н.у.) получили бензол объемом 2,5 мл. Определите выход продукта, если плотность бензола равна 0,88 г/мл.

68. Сколько может существовать изомерных триметилбензолов и тетраметилбензолов? Составьте их формулы строения и укажите, какие из этих соединений можно назвать симметричными.

69. При сжигании 1,3 г вещества образуется 4,4 г углекислого газа и 0,9 г воды. Плотность паров этого соединения по водороду равна 39. Выведите молекулярную формулу этого вещества.

70. Ароматический концентрат представляет собой смесь, состоящую из 120 кг бензола, 75 кг толуола и 25 кг этилбензола. Найти массовый и молярный состав смеси.

Гетероатомные соединения нефти

71. При взаимодействии 115 г бензольного раствора пиррола с металлическим калием выделилось 1,12 л газа (н.у.). Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

72. Напишите структурные формулы: а) 2-пропилгексагидропиридина; б) 2-метил-4,5-дигидроксиметил-3-гидроксипиридина.

73. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пуриновую систему гетероциклов и бутильный радикал.

74. Выпишите из перечисленных формул фенолы: $C_6H_6O_2$, $C_6H_6O_3$, $C_6H_{12}O_3$, C_7H_8O , $C_8H_{10}O$, $C_7H_{14}O$, $C_6H_{14}O$. Напишите формулы строения для фенолов, имеющих в этом ряду.

75. Какой из гетероциклов содержит наибольшую массовую долю азота: пиридин, пурин или пиримидин.

76. При сжигании смеси двух изомерных органических соединений образовался азот объемом 5,376 л (н.у.). Массовая доля азота в исходных веществах равна 31,1%. Рассчитайте массу исходной смеси веществ, напишите их структурные формулы и дайте им названия.

77. Составьте структурные формулы всех возможных изомеров: а) метилфурана; б) диметилтиофена; в) метилпиррола. Назовите их.

78. Почему обработка бензола, полученного из каменного угля, 92%-ной серной кислотой при комнатной температуре позволяет очистить его от примеси тиофена?
79. Изобразите электронные формулы следующих соединений:
а) CH_3SH ; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$; в) H_2S .
80. Приведите структурные формулы меркаптанов, аналогичных следующим спиртам: метиловому, этиловому, пропиловому, изобутиловому. Назовите эти вещества по систематической номенклатуре.
81. Напишите формулу амина, имеющего в своем составе фенильный и бутильный радикал. Напишите формулу его изомера, который можно рассматривать как производное аммиака со всеми замещенными на радикалы атомами водорода.
82. Напишите формулы всех изомерных соединений, имеющих в своем составе только пиррольное кольцо и три метильных радикала.
83. Какие классы органических соединений могут быть представлены в нефти в качестве неуглеводородных соединений? Приведите примеры.

Природный и попутный газы. Применение газа

84. Природный газ одного из месторождений содержит метан (объемная доля 92%), этан (3%), пропан (1,6%), бутан (0,4%), азот (2%), оксид углерода (IV), пары воды и другие негорючие газы (1%). Какой объем воздуха потребуется для сжигания газа объемом 5 м³ (н.у.)? Объемная доля кислорода в воздухе составляет 21%. Объем воздуха рассчитайте при нормальных условиях.
85. Водород получают конверсией природного газа с водяным паром. Выход водорода составляет 80%. Объем рассчитайте при нормальных условиях.
86. Добыто 620 млрд. м³ природного газа. Вычислите массу этого количества газа, считая, что он в основном состоит из метана.
87. Что называется попутным газом и что называется природным газом? В чем принципиальное отличие природного газа от попутного?
88. На сжигание природного газа объемом 200 л, содержащего метан, этан и негорючие примеси, затратили кислород объемом 395 л. Объемы газов измерены при нормальных условиях. Определите объемные доли метана и этана в газе, если объемная доля негорючих примесей составляет 5%.
89. В залежах каких типов может находиться газ в природе? Охарактеризуйте каждый тип.
90. Напишите эмпирические и структурные формулы углеводородов, которые входят в состав природного газа и попутного нефтяного.
91. Какие преимущества по сравнению с другими видами топлива имеет природный газ? Для каких целей используется природный газ в химической промышленности?
92. Сколько молекул диоксида углерода находится в 1 л природного газа, если объемное содержание CO_2 составляет 0,03% (н.у.)?
93. 199. Определите молекулярный вес попутного газа, зная, что он состоит из 0,5 моля метана, 0,25 моля этана и 0,25 моля углекислого газа.
94. Определите плотность попутного газа и плотность газа по отношению к воздуху, учитывая, что средний молекулярный вес воздуха приблизительно равен 29 кг, а молекулярный вес газа 26,5 кг.
95. Углеводородный газ, служащий бытовым топливом, имеет следующее массовое содержание углеводородов: этан – 2%, пропан – 76%, бутаны – 21%, пентаны – 1%. Рассчитать молярное содержание компонентов в газовой смеси.
96. Природный газ Северного месторождения состоит из следующих компонентов (в объемных процентах): CH_4 – 96,8; C_2H_6 – 0,9; C_3H_8 – 0,4; C_4H_{10} – 0,3; N_2 – 1,0; O_2 – 0,6. Найти массовый состав смеси.

Темы учебно-исследовательских работ

№	Название темы
1	Этапы развития нефтехимической промышленности
2	Структура топливно-энергетического комплекса и энергетические ресурсы в России
3	Качественные и количественные методы определения содержания воды. Обезвоживание нефтепродуктов.
4	Способы определения плотности жидких, твердых и смолообразных нефтепродуктов
5	Методы определения сернистых соединений
6	Определение углеродного состава нефтепродуктов
7	Определение органической кислотности
8	Анализ смолисто-асфальтеновых веществ.
9	Перегонка нефти и нефтепродуктов
10	Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке.
11	Очистка нефтепродуктов. Химические и адсорбционно-каталитические методы.
12	Основы переработки нефти. Термический крекинг, пиролиз, коксование.
13	Методы оценки моторных качеств моторных и дизельных топлив
14	Хроматографические методы исследования горючих ископаемых
15	Методы ИК спектроскопии в анализе состава горючих ископаемых.
16	Использование метода ядерного магнитного резонанса в качественном и количественном анализе природного органического сырья.

Список литературы

1. Пузин Ю.И. Практикум по химии нефти и газа для студентов заочной дистанционной формы обучения. Издательство Уфимского государственного нефтяного технического университета, 2004, 146 с.
2. Хорошко С.И., Хорошко А.Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа Учеб. пособие для сред. спец. учеб. заведений. — Мн.: Выш. шк., 1989.
3. Зайлалова В.Р. учебно-методическое пособие по курсу «Химия нефти и газа» для студентов заочного отделения. Издательство Уфимского государственного нефтяного технического университета, 2006. 43 с.
4. Липанова М.Д., Масленникова Н.П., Власова Л.В. Краткое руководство к лабораторным работам по химии нефти. Издательства Саратовского университета, 1970. 60 с.