

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Е. И. Грушова, О. В. Куис

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

*Допущено
Министерством образования Республики Беларусь
в качестве учебного пособия для студентов
учреждений высшего образования
по специальности «Химическая технология
органических веществ, материалов и изделий»*

Минск 2011

УДК 661.7-047.84(076.5)(075.8)

ББК 35.514я73

Г91

Рецензенты:

кафедра химической технологии топлив и углеродных материалов

Полоцкого государственного университета;

доктор технических наук, главный научный сотрудник

лаборатории физико-химической механики природных
дисперсных систем государственного научного учреждения

«Институт природопользования НАН Беларуси»

П. Л. Фалюшин

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Грушова, Е. И.

Г91 Химическая технология исходных веществ для органического синтеза. Лабораторный практикум : учеб. пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» / Е. И. Грушова, О. В. Куис. – Минск : БГТУ, 2011. – 127 с.

ISBN 978-985-530-104-3.

Практикум включает лабораторные работы по анализу различных видов исходного сырья для процессов основного органического и нефтехимического синтеза методами количественного определения и выделения мономеров из органического сырья разнообразной природы. Предложены работы, имитирующие промышленные технологии. Каждой группе лабораторных работ предшествует теоретическое введение. Специальное внимание уделяется вопросам техники безопасности.

Книга рекомендуется в качестве учебного пособия студентам специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». В качестве справочного руководства практикум может быть использован инженерно-техническими работниками предприятий и сотрудниками научно-исследовательских лабораторий.

УДК 661.7-047.84(076.5)(075.8)

ББК 35.514я73

ISBN 978-985-530-104-3

© Грушова Е. И., Куис О. В., 2011

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2011

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	7
Глава 1. УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ И ПРОДУКТЫ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ	10
1.1. Фракционный состав нефтей и нефтепродуктов	10
Работа № 1. Фракционирование нефтепродуктов	12
Работа № 2. Разделение смеси органических жидких веществ ректификацией	13
1.2. Физико-химические свойства основных компонентов нефти и продуктов ее переработки	19
Работа № 3. Определение комбинированных констант легких нефтепродуктов	50
1.3. Расчетные методы оценки качественных показателей нефти и нефтепродуктов	51
Работа № 4. Оценка показателей качества нефтепродукта расчетными методами	56
1.4. Определение группового химического состава нефтяных фракций	57
Работа № 5. Определение содержания ненасыщенных углеводородов в нефтепродуктах (ГОСТ 2070–82)	60
Работа № 6. Определение анилиновой точки (ГОСТ 12329–77)	62
Работа № 7. Определение и выделение ароматических углеводородов из нефтяных фракций методом сульфирования	64
Работа № 8. Выделение n-алканов из нефтяных фракций	66
Работа № 9. Выделение ароматических углеводородов из нефтяного сырья методом селективной жидкостной экстракции	71
Работа № 10. Определение смолисто-асфальтеновых веществ в нефти и нефтяных остатках	77
Контрольные вопросы	83

Глава 2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЯ И КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ.....	85
Работа № 11. Анализ каменноугольной смолы	92
Контрольные вопросы	99
Глава 3. ОРГАНИЧЕСКАЯ МАССА ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ	100
Работа № 12. Определение группового химического состава сланцевой смолы	105
Контрольные вопросы	116
СВЕДЕНИЯ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКЕ	118
ПРИЛОЖЕНИЕ	121
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	125

ПРЕДИСЛОВИЕ

Основными источниками сырья для органического синтеза являются нефть, каменный уголь, горючие сланцы, торф и природный газ. В процессе их физического разделения, термического или термокаталитического расщепления получают основные группы исходных веществ (парафиновые, олефиновые и ароматические углеводороды, ацетилен, синтез-газ) для синтеза многих тысяч других органических соединений. Поэтому исследование свойств и состава основных видов органического сырья, освоение способов его переработки в исходные вещества для процессов органического и нефтехимического синтеза являются важными этапами при получении, разработке, промышленной реализации сложных технологических производств органических соединений.

Лабораторный практикум «Химическая технология исходных веществ для органического синтеза» включает основной комплекс лабораторных работ, которые выполняются студентами при изучении одноименной дисциплины.

Представленные в практикуме работы – это один из ведущих разделов учебного процесса, способствующий закреплению теоретических и практических знаний, полученных при изучении лекционного курса. Предлагаемый лабораторный практикум состоит из трех глав, в которых методики испытаний объединены тематически. Каждой группе лабораторных работ предшествует описание основных теоретических положений по рассмотренным вопросам.

Во всех главах приведены методики различной сложности, которые могут предлагаться студентам по усмотрению преподавателя. При выполнении лабораторных работ студенты приобретают навыки проведения эксперимента и анализа полученных данных, что часто требуется в дальнейшей профессиональной деятельности инженера-химика-технолога. В практикуме представлен ряд работ, соответствующих существующим стандартам на методы испытаний органического сырья и продуктов его переработки.

При подготовке к выполнению лабораторных исследований следует внимательно прочитать и проанализировать содержание работы, ознакомиться с методикой проведения испытаний, перенести в рабочий журнал необходимые данные и формы записи текущих испытаний.

В процессе выполнения лабораторной работы студент должен четко представлять себе цель и содержание выполняемого задания, быть готовым ответить на вопросы преподавателя по ходу работы, а также выполнять указания преподавателя по организации испытаний.

По окончании каждой работы студент представляет преподавателю оформленный отчет, который должен включать:

1) описание лабораторной работы (название, цель, методика испытаний);

2) схему лабораторной установки;

3) расчеты, выполненные с представлением соответствующих формул;

4) материальный баланс процесса;

5) графические зависимости, построенные по результатам экспериментальных наблюдений и расчетов;

6) дополнительный материал согласно заданию преподавателя;

7) выводы по работе;

8) обсуждение и сопоставление результатов работы с аналогичными данными литературных и справочных материалов, нормативных документов;

9) список литературных источников, использованных при выполнении испытаний.

При проведении работ в лаборатории необходимо соблюдать правила техники безопасности.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Общие основные правила работы в химической лаборатории

1. Перед началом работы выяснить расположение в лаборатории средств пожаротушения и уметь ими пользоваться.

2. Изучить методику проведения работы, сделать в рабочем журнале соответствующие записи и таблицы для занесения текущих результатов измерений.

3. Приступить к работе только после разрешения преподавателя.

4. Во время работы в лаборатории надевать халат.

5. Не оставлять без надзора работающую лабораторную установку.

6. При отклонении режимов работы установки от предусмотренных методикой немедленно обратиться к преподавателю или лаборанту.

7. Не выливать в раковину остатки кислот, щелочей, токсичных или огнеопасных жидкостей. Сливать указанные вещества нужно в специальные емкости, помещенные в вытяжной шкаф.

8. Не вливать горячие жидкости в толстостенную стеклянную посуду.

9. При работе с ядовитыми и едкими веществами (при необходимости) надевать резиновые перчатки, лицевые щитки или защитные очки.

10. При разбавлении концентрированной серной кислоты водой вливать кислоту порциями в воду и слегка перемешивать получаемый раствор.

11. Работы, связанные с применением давления или вакуума, проводить в вытяжном шкафу с установлением защитных предохранительных экранов.

12. При перегонке под вакуумом с применением водоструйного вакуум-насоса установить перед ним или на выходе из него ловушки со специальными реагентами для поглощения паров и газов разложения и предотвращения поглощения вредных химических веществ в канализацию.

13. Промежуточные и готовые продукты хранить в таре с этикетками, на которых указаны наименование продукта и его принадлежность студентам, выполняющим лабораторную работу.

14. Запрещается пить воду из лабораторной посуды и принимать пищу в помещении лаборатории.

Особенности работы с легковоспламеняющимися жидкостями и взрывоопасными газовыми смесями

1. Не применять для нагрева открытого пламени.
2. Для равномерного кипения перед нагревом в жидкость следует поместить «кипелки» (кусочки пемзы или неглазурованного фарфора, капилляры диаметром 0,2–0,4 мм, запаянные с одного конца).
3. Не открывать сразу после проведения процесса нагретые емкости, содержащие нагретые продукты, а дождаться их охлаждения до комнатной температуры.
4. Не допускать повышенной концентрации в воздухе паров воспламеняющихся жидкостей. Необходимо при работе периодически проветривать помещение.
5. При проливе легковоспламеняющейся жидкости надо выключить все электронагревательные приборы, открыть окна и аккуратно собрать пролитую жидкость мягкой тряпкой.
6. Не использовать для хранения тонкостенные сосуды с плотно закрытой пробкой.

Принципы тушения местных загораний и одежды

1. Для тушения огня в зависимости от характера загоревшегося вещества применяют *кошму*, сухой песок, углекислотные или пенные огнетушители, пожарные шланги с бранспойтом, действующие от пожарного водопровода.
2. Растворимые в воде вещества (спирт, ацетон и т. д.) можно тушить водой.
3. Нельзя тушить водой нерастворимые в воде вещества (бензол, бензин и т. д.). Для этого используют песок либо огнетушитель.
4. Нельзя тушить загоревшуюся масляную баню пенным огнетушителем, так как пена является хорошим проводником и возможно поражение током.
5. При загорании в лаборатории необходимо быстро обесточить электропроводку выключением общего автомата в электрическом щитке.

6. Нельзя бежать при загорании одежды. Следует попытаться ее снять, облить водой или набросить на пострадавшего кошму.

7. Пенные огнетушители нельзя применять при тушении электроприборов и электропроводов, находящихся под напряжением.

8. Недопустимо использовать огнетушители для тушения горячей одежды.

Первая помощь пострадавшим

1. При легких термических ожогах следует немедленно сделать примочку в месте ожога раствором перманганата калия или этилового спирта, а затем смазать глицерином либо вазелином.

2. При более сильных ожогах сделать примочку на место поражения кожи раствором перманганата калия или этилового спирта и нанести мазь от ожогов.

3. При ожогах кислотами нужно промыть пораженное место большим количеством воды из-под крана, а затем нейтрализовать 3%-ным раствором соды.

4. При ожогах щелочами необходимо быстро промыть пораженное место большим количеством воды из-под крана, после чего нейтрализовать 1%-ным раствором борной кислоты.

5. При попадании кислоты или щелочи в глаза нужно промыть их водой из-под крана, а затем обратиться к врачу.

6. При ожогах бромом быстро промыть пораженное место водой или спиртом и наложить компресс из 1–5%-ного раствора тиосульфата натрия.

7. При несильном отравлении парами брома или хлора следует вдыхать пары разбавленного раствора аммиака, а затем выйти на свежий воздух.

8. При попадании реактивов внутрь организма необходимо выпить большое количество воды. При отравлении кислотами надо выпить стакан 2%-ного раствора двууглекислой соды, а при отравлении щелочами – стакан 2%-ной уксусной или лимонной кислоты.

9. При поражении электрическим током следует обесточить электропроводку выключением общего автомата в электрическом щитке или освободить пострадавшего от действия тока, а затем делать искусственное дыхание до прихода врача.

Первая помощь не заменяет врачебной, поэтому в серьезных случаях после оказания первой помощи пострадавший должен быть направлен к врачу.

Глава 1

УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТИ И ПРОДУКТЫ ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

1.1. Фракционный состав нефтей и нефтепродуктов

Исследование химического состава нефти и нефтепродуктов имеет большое значение, так как оно позволяет научно подойти к решению вопроса о наиболее рациональных путях их переработки.

Вначале определяют содержание растворенных в нефти газов (до C_4) и их состав, затем нефть обезвоживают и обессоливают, находят ее основные константы (плотность, температуру застывания, молекулярную массу, вязкость при различных температурах, давление насыщенных паров, содержание парафина, смол, асфальтенов), элементный состав. Далее проводят перегонку нефти для получения узких бензиновых, керосиновых, газойлевых и масляных фракций с интервалом кипения $30-50^{\circ}C$ и остатка. Перегонка проводится вначале при атмосферном давлении до $200^{\circ}C$, а затем в вакууме для избежания возможности химических превращений компонентов нефти под действием тепла. Остаток после перегонки анализируют отдельно.

Процесс разделения сложной смеси компонентов на узкие составляющие за счет различий их физических и физико-химических характеристик называется *фракционированием*. Наиболее распространенные методы фракционирования нефти и нефтепродуктов – перегонка и ректификация. В процессе перегонки при постепенно повышающейся температуре компоненты нефти отгоняются в порядке возрастания их температур кипения. Следовательно, нефть и ее фракции характеризуются не температурой кипения, а температурными пределами начала кипения (н. к.) и конца кипения (к. к.). Фракционный состав определяют на стандартных перегонных аппаратах (например, АРН-2). Фракционный состав нефти характеризуется зависимостью выхода узких фракций (% массовых и % объемных) от температур их выкипания. Эта зависимость представляется графически линией истинных температур кипения (ИТК). От начала кипения до $300^{\circ}C$ отбирают 10-градусные, а затем 50-градусные фракции до температуры к. к. $475-550^{\circ}C$. Таким образом, фракционный состав нефтей (кривая ИТК)

показывает потенциальное содержание в них отдельных нефтяных фракций, являющихся основой для получения товарных нефтепродуктов (автобензинов, реактивных и дизельных топлив, смазочных масел и др.). Для всех этих нефтепродуктов соответствующими ГОСТами нормируется определенный фракционный состав нефти. Нефти различных месторождений значительно различаются по фракционному составу, а следовательно, по потенциальному содержанию дистиллятов моторных топлив и смазочных масел.

Полученные фракции подвергаются разделению исследованию. Углеводороды бензиновой фракции разделяют на две части – ароматическую и нафтенопарафиновую – методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Это разделение возможно потому, что ароматические углеводороды прочнее адсорбируются на поверхности адсорбента (силикагеля), чем нафтены и алканы. С помощью специальных растворителей можно вытеснить с поверхности адсорбента отдельно нафтеноалкановую и ароматические части. При этом разделение осуществляется количественно.

После разделения обе части подвергаются четкой ректификации. В процессе перегонки строится кривая перегонки в координатах температура кипения – объем дистиллята. Площадки на этой кривой могут соответствовать либо индивидуальным углеводородам, либо смесям близкикипящих углеводородов, либо постоянно кипящим азеотропным смесям.

После четкой ректификации ароматической и нафтенопарафиновой части отдельно изучают узкие фракции ароматических углеводородов и узкие фракции смесей нафтенов и алканов. Если постоянно кипящая фракция является индивидуальным углеводородом (определяется с помощью газожидкостной хроматографии), то определяют константы этого углеводорода и проводится его идентификация физико-химическими методами.

Если же какая-либо фракция представляет собой смесь двух или нескольких веществ, то для разделения этих веществ можно использовать один из следующих методов:

- перегонка при пониженном давлении;
- азеотропная или экстрактивная перегонка;
- кристаллизация;
- экстракция;
- термическая диффузия;
- хроматография.

Работа № 1

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Цель работы: фракционировать и определить пределы выкипания светлых нефтепродуктов методом однократной перегонки.

Оборудование, реактивы и материалы: аппарат для разгонки (колбонагреватель, колбы, дефлегматор, холодильник, аллонж, термометр с градуировкой от 0 до 360°C, мерные приемники на 100 мл); нефтепродукт (бензин, керосин, дизельное топливо).

Методика выполнения работы. В чистую сухую колбу с помощью мерного цилиндра заливают 100 мл испытуемого нефтепродукта. Приемники ставят под нижний конец холодильника с аллонжем так, чтобы аллонж входил в приемник не менее чем на 25 мм. Отверстие приемника прикрывают ватой. В горло колбы вставляется термометр или дефлегматор с термометром. При этом верх ртутного резервуара термометра должен находиться на уровне нижнего края отводной трубки в месте ее припоя.

После подготовки аппарата к перегонке нефтепродукта записывают барометрическое давление и начинают нагревать колбу с нефтепродуктом.

Скорость нагрева устанавливают так, чтобы от начала обогрева до падения первой капли дистиллятов прошло не менее 5 и не более 10 мин (для керосиновой и легких дизельных топлив 10–15 мин). Температуру, при которой в мерный цилиндр (приемник) падает первая капля, отмечают как температуру начала кипения. Дальнейшая интенсивность нагрева должна обеспечить равномерную скорость перегонки с отбором 4–5 мл дистиллята в 1 мин, что примерно соответствует 20–25 каплям в 10 с.

В дальнейшем последовательно фиксируют температуры, соответствующие выкипанию каждых 10% исследуемого нефтепродукта, определяемых по уровню жидкости в приемнике. Результаты разгонки представляют в виде таблицы.

После отгонки 90% об. нефтепродукта нагрев регулируют так, чтобы до конца перегонки, т. е. до выключения нагрева, прошло от 3 до 5 мин. Обогрев выключается в тот момент, когда суммарный объем отогнанной жидкости станет равным высшему нормируемому количеству отгона (97,5, 98% и др.) для данного нефтепродукта. Если нормируется температура конца кипения, то на-

грев ведут до тех пор, пока ртутный столбик термометра не остановится на некоторой высоте, а после этого начнет опускаться. Максимальное показание термометра соответствует температуре конца кипения.

Последний объем дистиллята в мерном приемнике отмечают через 5 мин после прекращения нагрева, чтобы дистиллят стек из холодильника. Для определения объема остатка прибор разбирают. Охлажденный до $20 \pm 3^\circ\text{C}$ остаток выливают в цилиндр и определяют его объем. Все отсчеты при перегонке ведут с точностью до 0,5 мл и до 1°C . Разность между объемом нефтепродукта, взятого на разгонку, и суммой объемов полученных дистиллятов и остатка записывают как потери при перегонке.

Задание: составить материальный баланс фракционирования нефтепродукта. По данным разгонки построить линию разгонки в координатах температура выкипания ($^\circ\text{C}$) = f (отгон фракции, % об.). Проверить соответствие результатов определения фракционного состава техническим условиям на данный нефтепродукт.

Работа № 2

РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ РЕКТИФИКАЦИЕЙ

Цель работы: ознакомиться с методикой фракционирования на ректификационной колонке с целью выделения чистых веществ или узких фракций.

Разделение смеси жидких веществ ректификацией используется при разнице в температурах кипения разделяемых веществ меньше 80°C или при необходимости выделить индивидуальные вещества высокой степени чистоты. Ректификация обеспечивает эффективное разделение веществ с близкой температурой кипения. Это достигается благодаря непрерывному контакту между стекающей в куб ректификационной колонны жидкостью и поднимающимися вверх парами. Таким образом, происходит обогащение паров легкокипящими, а жидкости – высококипящими компонентами.

Ректификацию осуществляют в лабораторных колонках периодического действия с насыпной неупорядоченной насадкой. Лабораторные колонки изготавливают, как правило, из термостойкого стекла, а в качестве насадок используют стеклянные колечки или

витки металлической спирали. Материал и размер насадки подбирают таким образом, чтобы насадка была инертна по отношению к разгоняемым продуктам и обеспечивала высокую эффективность. Разделение компонентов на колонке должно происходить в условиях адиабатического процесса. Тепловые потери приводят к нарушению состояния равновесия, при этом пар конденсируется вдоль стенок колонки. Разделение протекает тем полнее, чем больше поверхность соприкосновения между флегмой и паром.

Для увеличения поверхности соприкосновения пара и флегмы в лабораторных условиях применяются так называемые насадочные колонки, представляющие собой стеклянные или кварцевые трубки с насыпной насадкой из одиночных стеклянных или проволочных витков.

Поверхность соприкосновения пара и жидкости в колонке велика, поэтому облегчается теплообмен и улучшается разделение компонентов.

Флегма возвращается в перегонную колбу, обогащается менее летучим компонентом, а газовая фаза, поступающая вверх, – более летучим.

Скорость установления равновесия фаз в колонке зависит от ее конструкции. За установлением равновесия в колонке обычно следят по показаниям термометра. В момент заполнения колонки парами термометр показывает некоторую температуру, которая со временем понижается до определенного уровня. Достижение этого уровня означает, что установилось равновесие, т. е. пары максимально для данной колонки обогатились наиболее летучим компонентом.

Важный фактор точного фракционирования на колонке – **флегмовое число**, измеряемое долей конденсата, возвращаемого в колонку для орошения, т. е. конденсата, стекающего из головки колонки в ректификационную трубку с насадкой. Величину флегмового числа обычно регулируют при помощи выходного крана по числу капель флегмовой жидкости и числу капель отбираемого дистиллята так, чтобы до тех пор, пока продукт получается в чистом виде, отбираемое в единицу времени количество его поддерживалось примерно постоянным. Однако, как только количество отгоняемого вещества уменьшается или температура кипения повышается, что указывает на начало отгонки более высококипящей составной части смеси, скорость отбора дистиллята следует сильно уменьшить.

Конденсация паров, прошедших через ректификационную колонку, и разделение конденсата на флегмовую жидкость, стекающую обратно из колонки в перегонную колбу, и отбираемые порции дистиллята, происходят в головке колонки. Если в головке задерживается только часть паров, конденсат которых идет на орошение колонки, а другая часть паров конденсируется в холодильнике и отбирается в виде фракции дистиллята, то такие головки называются *головками частичной конденсации*. В лабораторных колонках аналитического и препаративного назначения преимущественно применяются *головки полной конденсации*, в которых конденсируются все пары, а конденсат специальным устройством разделяется на флегмовую жидкость и дистиллят.

Во время перегонки одного компонента температура кипения держится постоянной, затем скачкообразно повышается вследствие появления в дистилляте другого компонента и опять держится на постоянном уровне, соответствующем температуре кипения этого компонента. Во время «скачка» температуры получают различные количества промежуточных фракций. Колонка считается тем эффективней, чем меньше количество промежуточных фракций.

На рис. 1 изображен один из типов ректификационных колонок, широко используемых в химической лаборатории. Колонка состоит из головки полной конденсации 1, центральной трубки 2 с насадкой 3, средней трубки 4 с электрообогревом, наружной изолирующей трубки 5 и термометра 6 для контроля за температурой обогрева центральной трубки. Головка колонки соединяется с центральной трубкой при помощи притертого шлифа или пайки и служит для полной конденсации паров, поднимающихся из центральной трубки, возврата конденсата в колонку и для регулируемого отбора дистиллята. Она снабжена термометром 7 для наблюдения за температурой паров в верхней части колонки, конденсатором 8, соединительной трубкой 9, краном 10 для отбора дистиллята, холодильником 11 и переходной муфтой 12.

Для осуществления ректификации колонка дополнительно снабжена приемником дистиллята 13, колбой-кубом 14, колбонагревателем 15 и автотрансформаторами 16 и 17 для регулирования температуры куба и центральной трубки.

Оборудование, реактивы и материалы: ректификационная колонка; смесь близки кипящих углеводородов.

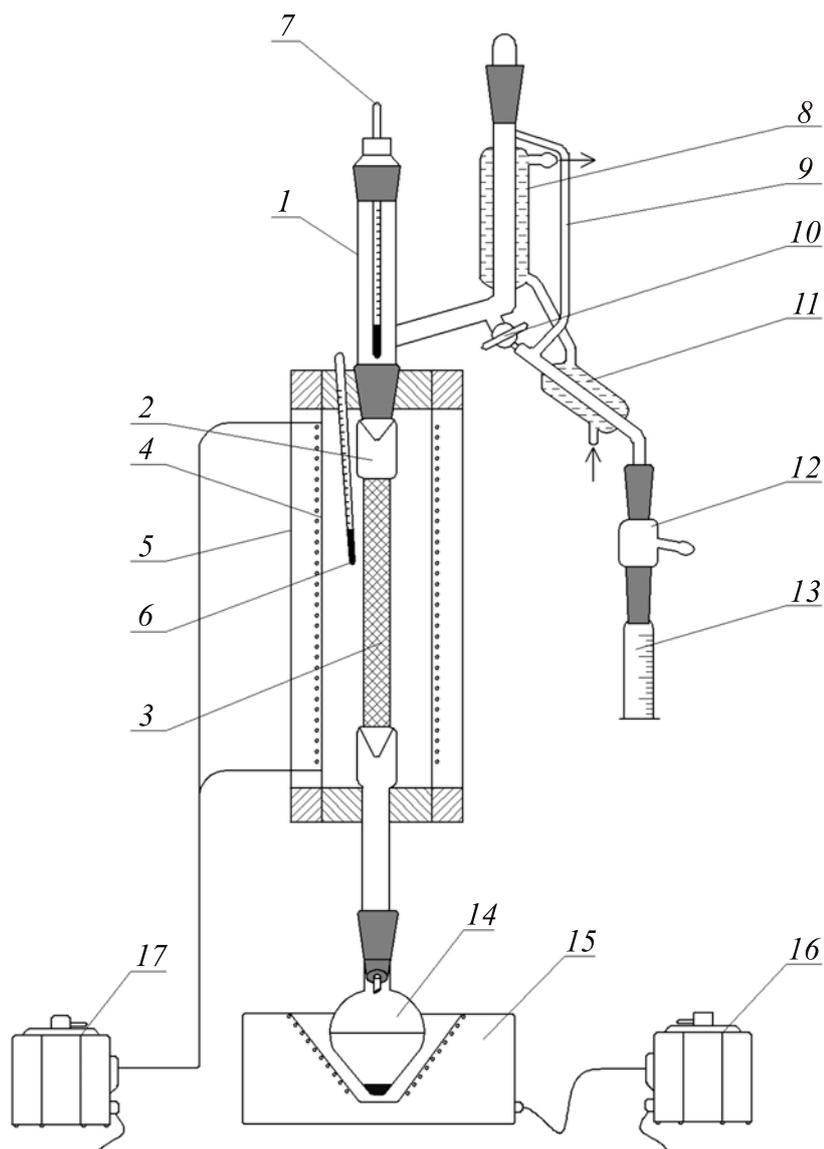


Рис. 1. Ректификационная колонка:

- 1 – головка полной конденсации; 2 – центральная трубка; 3 – насадка;
 4 – средняя трубка с электроспиралью; 5 – наружная трубка;
 6, 7 – термометры; 8 – конденсатор; 9 – соединительная трубка; 10 – кран;
 11 – холодильник; 12 – муфта; 13 – приемник дистиллята; 14 – колба-куб;
 15 – колбонагреватель; 16, 17 – автотрансформаторы

Методика выполнения работы. Перед началом работы на ректификационной колонке ее промывают и просушивают. Для этого к колонке присоединяют куб, оставляя небольшой зазор в шлифовом соединении куба с нижним концом центральной трубки. Затем через головку в центральную трубку с насадкой постепенно сливают 30–50 мл подходящего растворителя (ацетон, спирт, бензол) таким образом, чтобы колонка несколько раз «захлебнулась».

После этого ополаскивают куб и сливают растворитель, еще раз повторяя операцию с 20–30 мл свежего растворителя. Колонку и куб сушат затем в токе воздуха, создаваемого водоструйным насосом. По окончании просасывания воздуха все шлифовые соединения протирают и слегка смазывают кран для отбора дистиллята, чтобы смазка не могла попасть в дистиллят при его отборе.

После промывки и просушки колонки закрывают кран для отбора дистиллята, в куб наливают смесь веществ, подлежащих разделению, бросают несколько неглазурованной керамики размером 2–3 мм («кипелки») для предупреждения бросков жидкости при кипении, присоединяют куб к колонке и пускают воду в холодильник и конденсатор. Куб для разгонки подбирают таким образом, чтобы жидкость занимала примерно $2/3$ объема колбы. Включают нагрев куба и колонки. Куб колонки нагревают с такой скоростью, чтобы жидкость быстро закипела. После этого, регулируя температуру нагрева куба и центральной трубки, добиваются нормальной работы колонки.

Работу колонки считают нормальной, если при полном орошении, во-первых, число капель, стекающих из головки в центральную трубку, в единицу времени (величина орошения) в 1,5–2 раза меньше числа капель, стекающих с центральной трубки в куб (величина флегмы); во-вторых, число капель, стекающих из центральной трубки в куб, составляет около 100–120 капель в минуту; в-третьих, температура центральной трубки на 2–5°C ниже температуры паров в головке.

Для обеспечения эффективной работы колонки до начала отбора дистиллята дают колонке «захлебнуться». Для этого, сохраняя установленный режим обогрева центральной трубки, усиливают нагрев куба, пока в головке не соберется столб жидкости объемом 10–20% от объема насадки. Затем, уменьшая нагрев куба, дают стечь избытку флегмы и вновь добиваются нормального режима работы колонки. Одновременно следят за тем, чтобы при стекании избытка флегмы орошение колонки не прерывалось. После возвращения колонки к нормальному режиму работы и достижения постоянства температуры паров в головке колонки начинают отбор дистиллята в мерные цилиндры. В большинстве случаев постоянство температуры паров в головке достигается (для колонок с высотой насадки в 30–40 см) примерно после 1 ч работы колонки при нормальном режиме. Отбор дистиллята ведут непрерывно,

периодически или смешанным способом. При непрерывном отборе фракций слегка приоткрывают кран для отбора дистиллята и часть сконденсировавшейся жидкости стекает в приемник. Скорость отбора регулируют таким образом, чтобы сохранить постоянство температуры паров в головке колонки. Если же число теоретических тарелок неизвестно, то величину флегмового числа принимают равной 10–20. При переходе от одной фракции к другой флегмовое число, как правило, увеличивают в 1,5–2 раза, уменьшая скорость отбора дистиллята. Увеличение флегмового числа в этом случае хотя и приводит к замедлению разгонки, но повышает четкость разделения и уменьшает количество промежуточной фракции.

При периодическом отборе фракций кран для отбора дистиллята периодически полностью открывают в течение 1–5 с, сконденсировавшаяся жидкость полностью стекает в приемник. Затем кран закрывают на время, в течение которого вновь достигается постоянство температуры паров в головке колонки и т. д. Величина флегмового числа в этом случае определяется отношением времени работы колонки с открытым краном и составляет примерно 15–20.

Иногда пользуются смешанным способом отбора дистиллята. В этом случае перегонку отдельных фракций проводят в режиме непрерывного отбора, а при переходе от одной фракции к другой – периодического, «отжимая» фракцию.

Для поддержания заданного режима работы колонки следует все время внимательно наблюдать за ее работой и при необходимости плавно повышать нагрев куба и центральной трубки. Для нормального режима работы колонки необходимо напряжение, подаваемое на нагрев куба и центральной трубки, строго поддерживать на заданном уровне и колонку помещать в таком месте лаборатории, в котором воздушные потоки незначительны.

При отборе промежуточных фракций запись температуры паров в головке колонки проводят после каждого миллилитра дистиллята, перешедшего в приемник. По данным таблицы строят график разгонки. По оси ординат откладывают температуру (в градусах Цельсия), а по оси абсцисс – объем дистиллята (в миллилитрах). Определяют основные свойства отобранных фракций.

Задание: установить соответствие свойств выделенных продуктов свойствам индивидуальных соединений, приведенным в справочниках.

1.2. Физико-химические свойства основных компонентов нефти и продуктов ее переработки

Парафиновые углеводороды (алканы). Содержание парафиновых углеводородов в бензиновых фракциях различных нефтей варьируется в очень широких пределах, а именно от 1 до 32% для *n*-алканов и от 18 до 40% – для изоалканов.

Начиная с изопентана ($t_{\text{кип}} = 28^{\circ}\text{C}$) и пентана ($t_{\text{кип}} = 36^{\circ}\text{C}$) парафиновые углеводороды – жидкости. Для углеводородов нормального строения увеличение молекулы на $-\text{CH}_2-$ группу повышает температуру кипения на 30°C . При этом разветвленные углеводороды имеют более низкие температуры кипения, чем углеводороды с прямой цепью и с таким же количеством атомов углерода в молекуле.

В бензиновых фракциях большинства нефтей для изоалканов наблюдаются следующие закономерности:

- преобладают метилзамещенные структуры; мало или отсутствуют углеводороды, содержащие в боковой цепи этильные и с большим числом атомов углерода заместители;
- среди метилзамещенных преобладают монометилзамещенные в положения 2 и 3;
- с увеличением числа атомов углерода в молекуле алканов выше 8 относительное содержание монозамещенных снижается;
- среди ди- и тризамещенных преобладают не содержащие четвертичных углеродных атомов.

Состав фракций, перегоняющихся выше 200°C , изучен несравненно хуже, чем бензинов. И это связано, в первую очередь, с очень быстрым усложнением состава нефтяных фракций по мере увеличения молекулярной массы углеводородов, образующих фракцию.

По этой причине основная информация по составам газойлевой фракции нефтей, вышекипящих фракций представляет собой данные по групповому составу, определяемому жидкостной хроматографией, и структурно-групповому составу, рассчитываемому, как правило, по методу *n-d-M*. Однако жидкостная хроматография не позволяет выделить отдельно алканы, а метод *n-d-M* не обеспечивает получения истинной информации о структурно-групповом составе.

В газойлевых фракциях нефтей могут содержаться нормальные алканы от додекана ($t_{\text{кип}} = 216^{\circ}\text{C}$) до эйкозана ($t_{\text{кип}} = 345^{\circ}\text{C}$).

Эти углеводороды в большинстве нефтей содержатся в значительных количествах.

Состав изоалканов пока изучен недостаточно. Определенно установлено, что среди изоалкановых структур преобладают мезозамещенные и «изопреноидные» структуры. Последние представляют собой метилзамещенные алканы с правильным чередованием боковых метильных групп через три углеродных атома основной цепи – 2,6-диметилалканы C_9-C_{14} ; 2,6,10-триметилалканы $C_{14}-C_{19}$; 2,6,10,14-тетраметилалканы $C_{19}-C_{24}$; 3,7-диметилалканы $C_{11}-C_{14}$; 3,7,11-триметилалканы $C_{16}-C_{19}$ и т. д. Содержание алканов изопреноидного строения в газойлях $200-350^\circ C$ нефтей составляет около 10–11%.

В пределах $350-500^\circ C$ перегоняются нормальные алканы $C_{21}-C_{34}$.

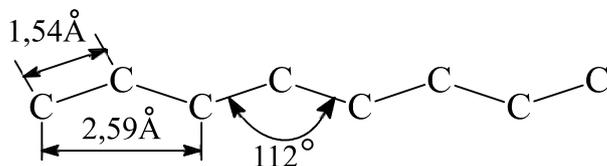
Алканы C_{16} и выше при нормальных условиях – твердые вещества, входящие в состав нефтяных парафинов и церезинов. Они присутствуют во всех нефтях в количестве от 5 до 10–20% мас. в растворенном или взвешенном кристаллическом состоянии.

Температура плавления гексадекана составляет $18,1^\circ C$. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле алкана температура плавления повышается. Кроме того, при переходе от углеводорода с нечетным числом атомов углерода к углеводороду с четным числом атомов углерода увеличение температуры плавления больше, чем при переходе от четного числа атомов углерода к нечетному.

В нефтях содержится несколько больше алканов с нечетным числом атомов углерода.

Изоалканы несимметричного строения имеют меньшую температуру плавления, чем соответствующие n-алканы.

Молекулы высших алканов с прямой цепью в кристаллическом состоянии располагаются в пространстве таким образом, что все атомы углерода лежат в одной плоскости:



В расплавленном состоянии некоторая доля молекул принимает в пространстве форму спирали; часть молекул сохраняет плоскую структуру, являющуюся более энергетически выгодной, так как в этом случае молекулы находятся в заторможенной конформации.

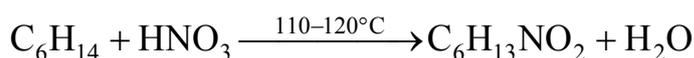
В ИК-спектрах для валентных колебаний С–Н характерно поглощение в области 2850–3000 см⁻¹. Деформационные колебания С–Н-связей находятся в области меньших частот (1350–1470 см⁻¹).

При перегонке мазута в масляные фракции попадают алканы С₁₈–С₃₅ с молекулярной массой 250–500. В гудронах концентрируются более высокоплавкие алканы С₃₆–С₅₅ – церезины, отличающиеся от парафинов мелкокристаллической структурой, более высокой молекулярной массой (500–700) и температурой плавления (65–88°C вместо 45–55°C у парафинов).

Твердые парафины состоят преимущественно из алканов нормального строения, а церезины – в основном из циклоалканов и аренов с длинными алкильными цепями нормального и изостроения.

Реакционная способность алканов мала, особенно в ионных реакциях. При обычных условиях они не реагируют с серной и азотной кислотами. Более активны эти углеводороды в реакциях радикального замещения:

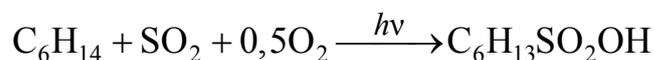
– нитрование по Коновалову:



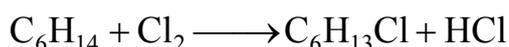
– сульфохлорирование:



– сульфоокисление:



– хлорирование:



При пониженной температуре (~0°C) газообразные алканы образуют с водой комплексы или клатратные соединения. В присутствии молекул газа вода («хозяин») кристаллизуется с образованием клеток, в которых заключены молекулы алкана («гость»). Образование клатратов может служить причиной закупорки газопроводов.

Алканы, начиная с гептана, образуют при комнатной температуре клатратные соединения с карбамидом Н₂Н–СО–Н₂. В этих соединениях молекулы карбамида («хозяин») соединяются между собой с помощью водородных связей и образуют спиралевидные гексагональные каналы, в которых располагаются молекулы алкана («гость»).

Шаг этой спирали 0,37 нм, а эффективный диаметр – 0,49 нм. Поперечное сечение молекул n-алканов колеблется в пределах 0,38–0,42 нм, поэтому они легко помещаются в канале и удерживаются в нем за счет сил Ван-дер-Ваальса. Молекулы изоалканов, циклоалканов и аренов имеют критические диаметры более 0,49 нм и поэтому не могут образовывать комплексов с карбамидом.

Тиомочевина $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}_2$ образует кратратные соединения с изопарафинами. Диаметр гексагонального канала, образованного молекулами тиомочевины в соединении включения, равен 0,7 нм. В этом канале могут легко помещаться молекулы даже сильно разветвленных алканов.

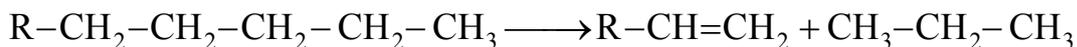
Алканы легко подвергаются изомеризации в присутствии кислотных катализаторов. Однако скорость изомеризации зависит от строения алкана и, например, для гексанов падает в ряду



С повышением температуры относительная устойчивость разветвленных алканов падает по сравнению с n-алканами. Этим и объясняется малое содержание в нефтях сильно разветвленных алканов.

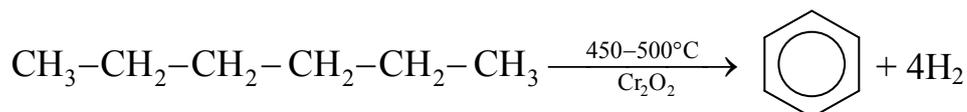
В промышленности в основном реакциям изомеризации подвергаются углеводороды C_4 , C_5 , C_6 с целью получения высокооктановых новых компонентов бензина. Большую роль играет реакция изомеризации в современных процессах каталитической переработки нефти – риформинге, каталитическом крекинге, гидрокрекинге.

Под действием повышенных температур алканы разлагаются с образованием алкана и α -алкена меньшей молекулярной массы:



Газообразные алканы заметно расщепляются при 800–900°C, высшие углеводороды – при 500–600°C. Помимо расщепления, по связи C–C могут протекать реакции дегидрирования, роль которых с увеличением молекулярной массы алкана начинает снижаться.

В присутствии некоторых оксидов металлов алканы с числом атомов C_6 и более превращаются в ароматические углеводороды:



Нафтенновые углеводороды (циклоалканы). Циклоалканы входят в состав всех фракций нефтей, кроме газов. В среднем их содержание в нефтях различных типов составляет от 25 до 80% мас. Бензиновые и керосиновые фракции нефтей представлены в основном гомологами циклопентана и циклогексана преимущественно с короткими (C₁–C₃) алкилзамещенными циклами.

Основную массу циклоалканов в газойливых и высококипящих фракциях нефти составляют полициклические нафтены, молекулы которых представляют собой системы конденсированных 4 и 5 циклов с короткими боковыми цепями.

Соотношение циклоалканов разного строения в одноименных фракциях различных нефтей может сильно варьироваться.

Циклоалканы имеют более высокие температуры кипения и плавления и показатели преломления, чем соответствующие по числу атомов углерода алканы. Это обусловлено более правильной, более жесткой структурой молекул циклоалканов, которые плотнее упаковываются в жидком или твердом состоянии, что увеличивает силы межмолекулярного взаимодействия.

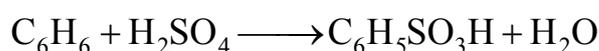
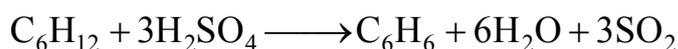
Введение метильной группы в молекулу циклоалкана резко нарушает симметрию молекул, а это приводит к уменьшению температуры их плавления по сравнению с исходными циклоалканами.

ИК-спектры циклоалканов похожи на ИК-спектры алканов.

По химическим свойствам нафтены близки к алканам. Циклоалканы образуют клатратные соединения с тиомочевинной. Стабильность этих соединений зависит в большой степени от строения молекул углеводородов и их размеров. Поэтому с помощью тиомочевинны можно разделить циклоалканы различного строения и одинаковой молекулярной массы, а также отделить моноциклические углеводороды от полициклических, поскольку последние образуют более прочные комплексы с тиомочевинной.

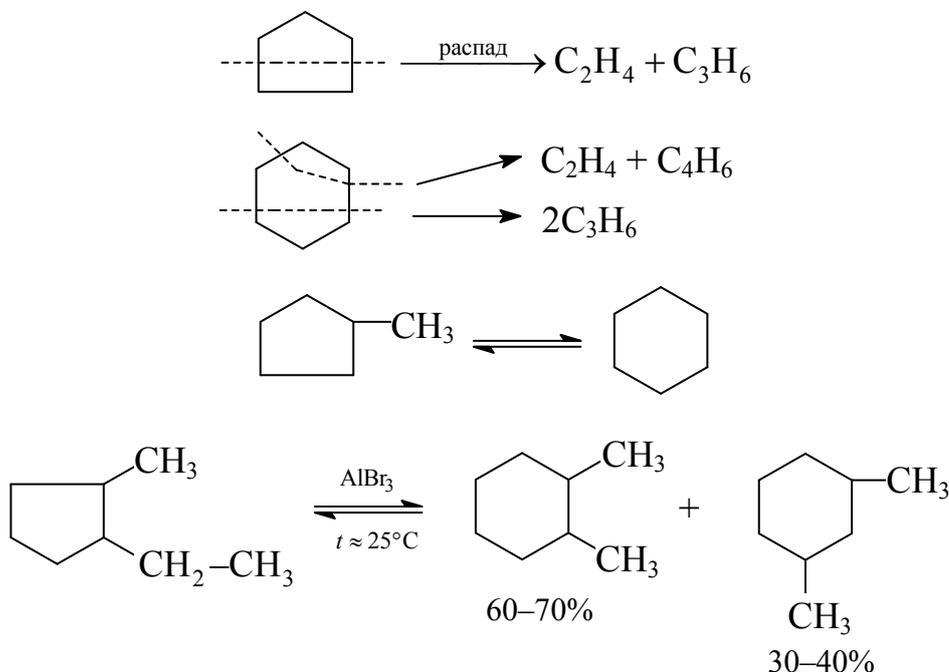
При взаимодействии циклоалканов с галоидами и HNO₃ получают вторичные и третичные галоидо- и нитропроизводные.

При нагревании с дымящей серной кислотой циклогексан и его производные частично дегидрируются до ароматических углеводородов; в результате образуются ароматические сульфокислоты:



На холоду нафтеновые углеводороды не реагируют с серной и азотной кислотой.

При температурах порядка 550–600°C и в присутствии различных катализаторов нафтеновые углеводороды распадаются и изомеризуются с изменением числа углеводородных атомов в кольце:



Выделение нафтеных углеводородов даже из легких фракций нефти в чистом виде или концентрированном состоянии представляет собой сложную задачу ввиду близких физико-химических свойств изоалканов и нафтеных. Частично ее можно решить путем адсорбционного разделения на цеолите 13X или на активированном угле.

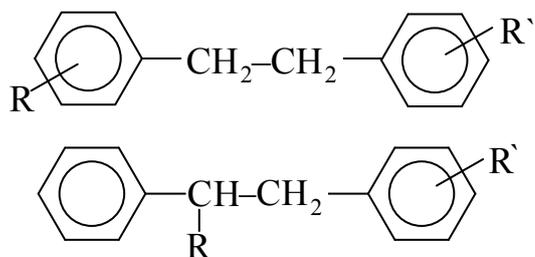
Для разделения изоалканов и нафтеных углеводородов средних фракций нефтей используют жидкостно-адсорбционную хроматографию на активированном угле марки БАУ. Изооктаном элюируют полиалкилзамещенные нафтеные, н-гексаном элюируют изоалканы. Последними из колонки выходят наиболее прочно адсорбирующиеся нафтеные с длинной алкильной цепью.

Ароматические углеводороды нефти (арены). Общее содержание ароматических углеводородов в нефтях значительно уступает содержанию алканов и нафтеных и колеблется в среднем в пределах 15–20%. В ароматических (смолистых) нефтях их содержание доходит до 35%.

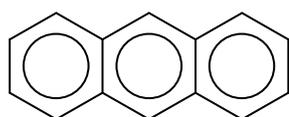
Во фракциях до 200°C (бензиновые фракции) содержатся только гомологи бензола.

Во фракциях 200–350°C преобладают алкилбензолы, моно-, би-, три- и тетрафталины. Нафталин встречается редко.

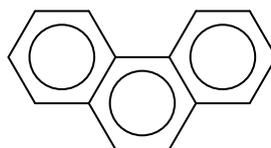
Во фракциях > 350°C, кроме высших гомологов бензола и нафталина, содержатся углеводороды, в молекулах которых ароматические ядра соединены углеводородным мостиком, например:



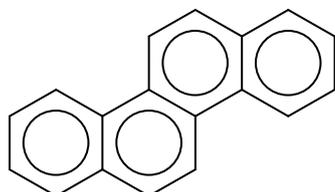
В высших фракциях в небольшом количестве содержатся полициклические углеводороды с конденсированными кольцами, например:



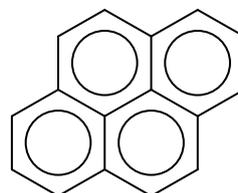
антрацен



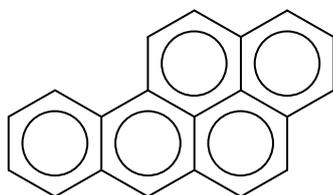
фенатрен



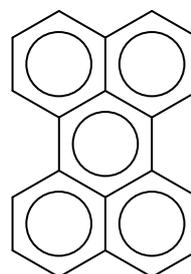
хризен



пирен



бензпирен



перилен

Однако полициклических чисто ароматических углеводородов с короткими парафиновыми боковыми цепями в нефтях содержится

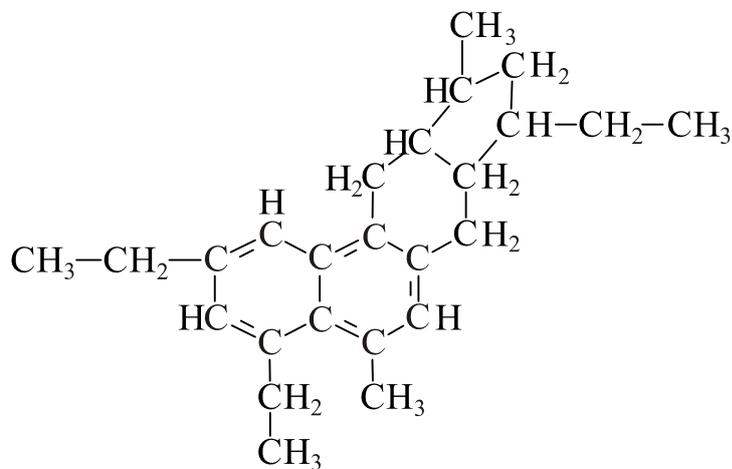
немного. Так, строение молекул высокомолекулярных соединений нефти имеет главным образом смешанный (гибридный) характер. Это означает, что в молекулах таких углеводородов присутствуют различные структурные элементы, а именно: ароматические кольца, пяти- и шестичленные циклопарафиновые циклы и алифатические парафиновые цепи. Сочетание этих элементов может быть исключительно разнообразным, а число изомеров – огромным.

С повышением молекулярной массы аренов содержание углерода в алкановых цепях увеличивается, т. е. рост числа атомов углерода в алкановых цепях обгоняет рост числа атомов углерода в нафтеновых и ареновых кольцах. Поэтому атомное отношение Н : С с ростом молекулярной массы гудронов возрастает и оно выше, чем для аренов масляных фракций.

Гибридные углеводороды условно разделяют на 3 типа: 1) алкано-циклановые; 2) алкано-ареновые и 3) алкано-циклано-ареновые.

В бензиновых и керосиновых фракциях идентифицированы простейшие циклано-ареновые углеводороды: индан, тетралин и их производные.

Масляные фракции нефти практически полностью состоят из высокомолекулярных гибридных углеводородов. В очищенных товарных маслах гибридные углеводороды первого типа представлены в большей степени моно- и бициклическими нафтеновыми углеводородами (до 50–70% мас.). Гибридные углеводороды с моно- или бициклическими ароматическими углеводородами с длинными алкильными цепями могут входить в состав парафинов и церезинов. Гибридные углеводороды третьего типа наиболее распространены среди углеводородов высокомолекулярной части нефти. Предполагают, что преобладающая структура этих веществ может быть представлена следующей формулой:



По физическим свойствам ароматические углеводороды значительно отличаются от соответствующих им по числу атомов углерода алканов и циклоалканов (табл. 1). Плотности и показатели преломления ароматических углеводородов выше, плавятся эти углеводороды при температуре выше нуля, а полициклические сильно конденсированные ароматические углеводороды находятся в нефти в растворенном состоянии. С увеличением числа углеродных атомов в боковой цепи константы алкилбензолов приближаются к константам алканов.

Объясняется это более плотной упаковкой молекул ароматических углеводородов (плоское кольцо), а также более сильным физико-химическим взаимодействием между молекулами – наличием π -электронов (исключение составляют бензол и циклогексан, имеющие близкие свойства).

Таблица 1

Основные физические свойства углеводородов

Углеводород	Плотность ρ_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Температура кристаллизации, °C	Температура кипения, °C
1	2	3	4	5
C₆				
н-гексан	0,6594	1,3749	-95,0	68,95
циклогексан	0,7785	1,4262	6,55	80,74
бензол	0,879	1,5011	5,53	80,10
C₇				
н-гептан	0,6837	1,3876	-90,59	98,43
диметилциклопентан (<i>цис-</i> и <i>транс-</i> изомеров)	0,7726–0,7514	1,4222–1,4120	-53,85–(-117,57)	99,53–91,87
метилциклопентан	0,7692	1,4231	-126	101
толуол	0,8670	1,4969	-95,5	110,8
этилциклопентан	0,7665	1,4198	-138,44	103,47
C₈				
н-октан	0,7026	1,3974	-56,80	125,67
диметилциклогексан	0,7625–0,7963	1,4209–1,4360	-90–(-33,5)	119,35–129,73
этилциклогексан	0,7879	1,4330	–	131,8

1	2	3	4	5
о-ксилол	0,8802	1,5054	-25,18	144,41
м-ксилол	0,8642	1,4972	-47,87	139,10
п-ксилол	0,8611	1,4958	13,26	138,35
этилбензол	0,867	1,496	-95	136,19
C₁₀				
н-декан	0,7301	1,4119	-29,67	174,12
декалин:				
(цис-изо- мер)	0,8927	1,4811	-43,2	194,6
(транс-изо- мер)	0,8700	1,4696	-31,5	185,5
1,2,4,5- тетраметил- бензол (дурол)	0,8384 (ρ_4^{81})	1,4785 (n_D^{81})	79,7	136
нафталин	1,168	1,4 (n_D^{24})	80,3	217,7
C₁₂				
н-додекан	0,749	1,4221	-10	213
дицикло-гек- сил	0,8835	1,4800	3,5	239
дифенил	0,9900	1,5882 (n_D^{77})	71	255,9
C₁₄				
антрацен	1,25	-	216	342
фенантрен	0,9800	1,5943	101	340,1
C₁₆				
пирен	1,277	-	149	399

Молекулы ароматических углеводородов в нефтях ассоциированы как между собой, так и с молекулами парафиновых углеводородов. Образование ассоциатов подтверждается отклонением от аддитивности физико-химических свойств бинарных смесей ароматических углеводородов, а также смесей аренов с парафиновыми и нафтеновыми углеводородами.

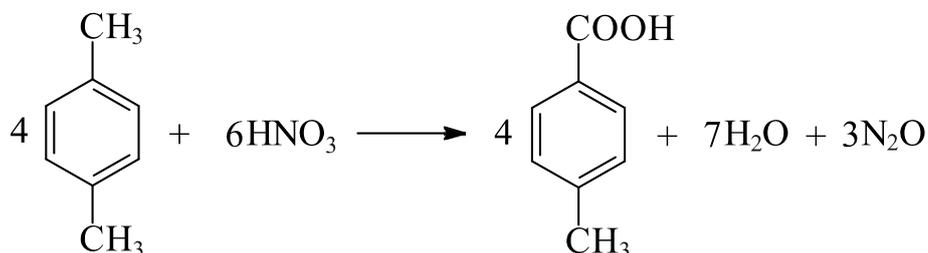
Ароматические углеводороды избирательно растворяются в определенных растворителях, таких, как гликоли, метанол, анилин, жидкий SO₂.

Ароматические углеводороды обладают более высокой реакционной способностью в сравнении с алканами и циклоалканами. Наиболее характерны для них реакции сульфирования, нитрования, галоидирования, окисления боковых связей, алкилирования, деалкилирования и гидрирования бензольных колец.

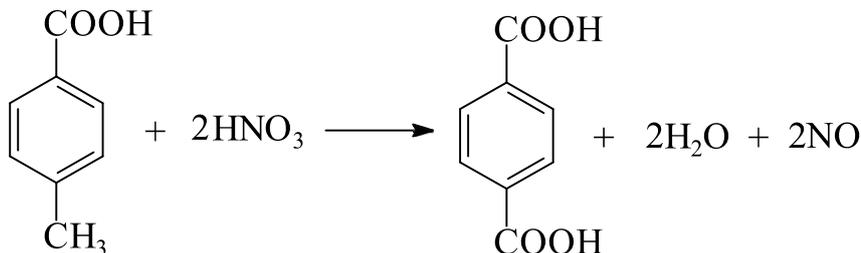
Сульфирование нефтяных фракций применяют для извлечения ароматических углеводородов. Проводят сульфирование обычно при небольших температурах, чтобы исключить изомеризацию углеводородов и окислительную дегидрогенизацию шестичленных циклоалканов. Если ароматический углеводород содержит короткие алкильные цепи, то образующаяся сульфокислота растворяется в избытке серной кислоты и переходит в сернокислотный слой. При этом сульфогруппа становится легче в *пара*- и труднее в *орто*-положение. Гомологи бензола с длинными боковыми цепями сульфируются труднее. При воздействии олеумом получают ди- и трисульфокислоты.

Нитрование ароматических углеводородов, как и сульфирование, может применяться для исследования структуры ароматических углеводородов. Обработка ароматических углеводородов нитрующей смесью ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) приводит к образованию нитропроизводных.

При окислении гомологов бензола различными окислителями или воздухом боковые алкильные цепи превращаются в карбоксильные группы. Например, при окислении *n*-ксилола в жидкой фазе при повышенной температуре с избытком азотной кислоты вначале образуется толуиловая кислота:



а затем толуиловая кислота окисляется до терефталевой:

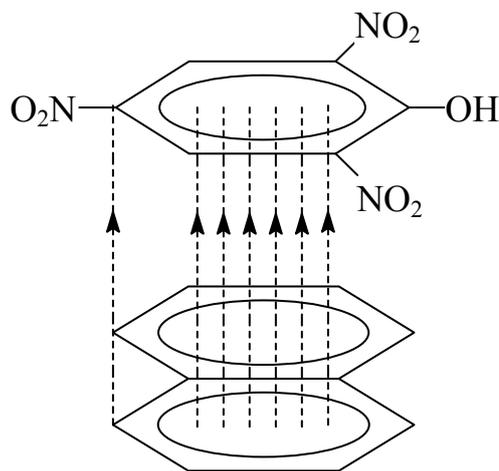


В присутствии гидрирующих катализаторов (Pt, Pd, Ni) под давлением водорода бензольное кольцо насыщается водородом и превращается в циклогексановое. Бензол гидрируется легче, чем алкилбензолы, а нафталин гидрируется легче бензола.

Характерной особенностью ароматических углеводородов является их способность образовывать комплексы с различными веществами.

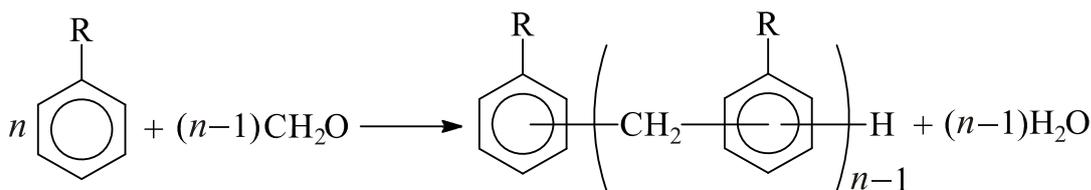
Нафталин, антрацен и их гомологи, полиалкилбензолы легко образуют пикраты за счет донорно-акцепторного взаимодействия ароматического углеводорода (донора π -электронов) с пикриновой кислотой (акцептор π -электронов). В комплексе молекулы углеводорода и пикриновой кислоты располагаются друг над другом в параллельных плоскостях. Если какие-то элементы структуры выходят из плоскости, комплексообразование затрудняется.

Пикраты ароматических углеводородов – это твердые кристаллические вещества желтого цвета, имеющие четкие температуры плавления. По температуре плавления пикрата можно идентифицировать полициклический ароматический углеводород.



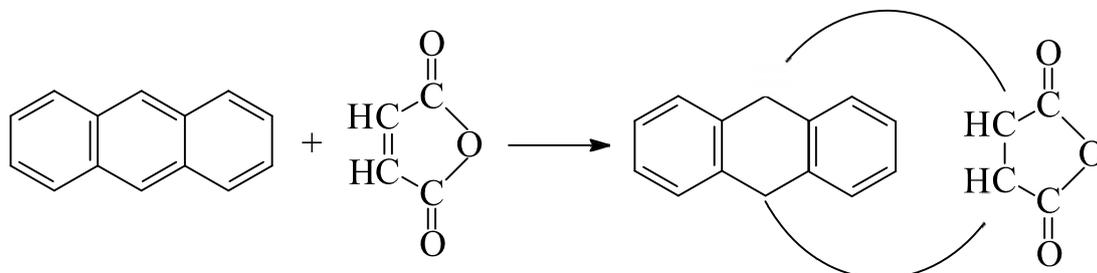
Комплексообразование с пикриновой кислотой можно использовать и для выделения полициклических ароматических углеводородов. Пикраты легко разлагаются горячей водой. Пикриновая кислота растворяется в воде, а полициклические арены выделяются в свободном виде.

В присутствии серной кислоты ароматические углеводороды образуют с формальдегидом сложные смолообразные вещества бурого цвета – *формалиты*, которые выпадают в осадок:

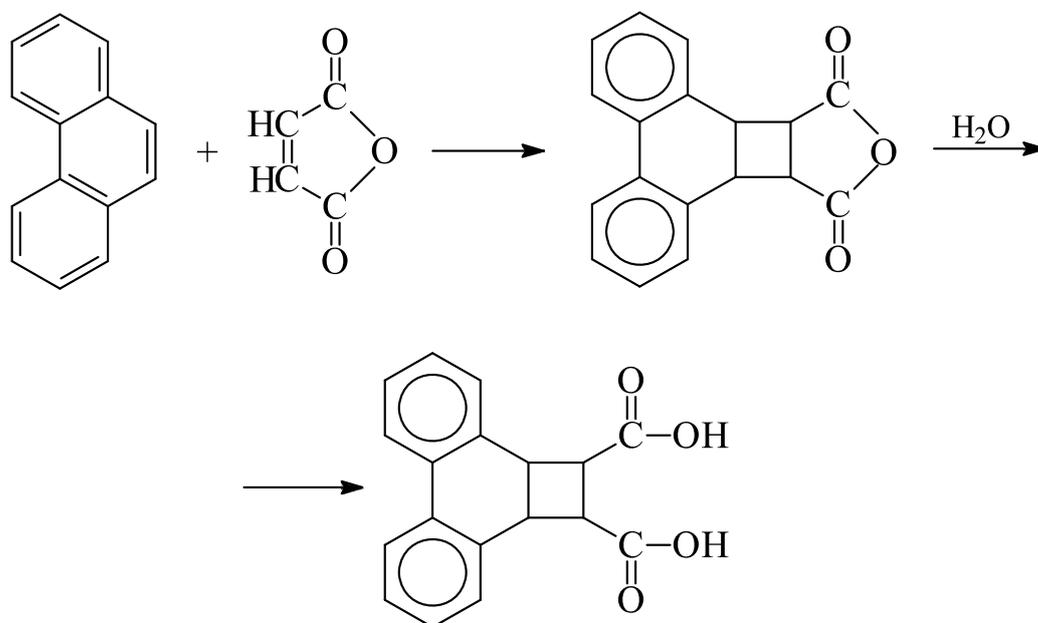


Реакция очень чувствительна к ничтожным примесям ароматических углеводородов в нефтяной фракции и ее можно использовать для контроля полноты удаления ароматических углеводородов из нефтяной фракции адсорбционным методом.

Антрацен и его гомологи при нагревании с малеиновым ангидридом образуют аддукты (реакция Дильса – Альдера):



С фенатреном малеиновый ангидрид реагирует под влиянием УФ-облучения:



Эти реакции позволяют выделить ароматические углеводороды из нефтяных фракций.

В присутствии AlBr₃ ароматические углеводороды полностью бромруются в ядро. Пербромиды имеют четкие температуры плавления. По температуре плавления пербромида можно идентифицировать анализируемый углеводород.

Ненасыщенные углеводороды (алкены). Непредельных углеводородов (алкены), как правило, в исходных (нативных) нефтях нет. Однако в конце 80-х гг. прошлого столетия было показано,

что в ряде нефтей Восточной Сибири, Татарии и других районов СНГ содержание алкенов может достигать до 15–20% от массы нефти. Установлено, что алкены ряда нефтей имеют высокую молекулярную массу и являются, по-видимому, продуктами радиолиза парафиновых углеводородов под действием естественного радиоактивного излучения в условиях залежи. Выявлено, что при радиолизе насыщенных углеводородов происходит распад связей С–Н.

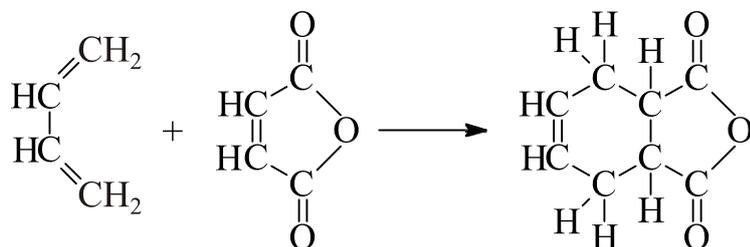
Ненасыщенные углеводороды образуются при термической или термокаталитической переработке нефтяных фракций. Алкены C_1-C_2 – это газы; C_5-C_{17} – жидкости. Остальные – твердые вещества. α -Алкены нормального строения имеют более низкие температуры кипения и плавления, чем соответствующие алканы нормального строения, но более высокие плотности и показатели преломления.

Разветвленные алкены симметричного строения имеют значительно более высокие температуры кипения, температуры плавления и плотности, чем остальные изомеры.

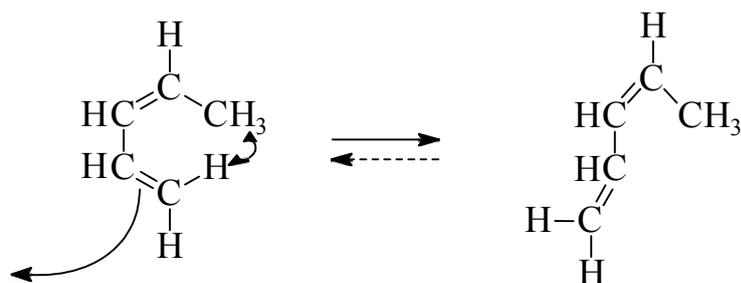
Обычно *цис*-изомеры алкенов имеют более высокие температуры кипения, чем *транс*-изомеры.

Адсорбционная способность алкенов ниже, чем адсорбционная способность ароматических углеводородов, но выше, чем алканов. На этом различии основано количественное определение алкенов в нефтепродуктах.

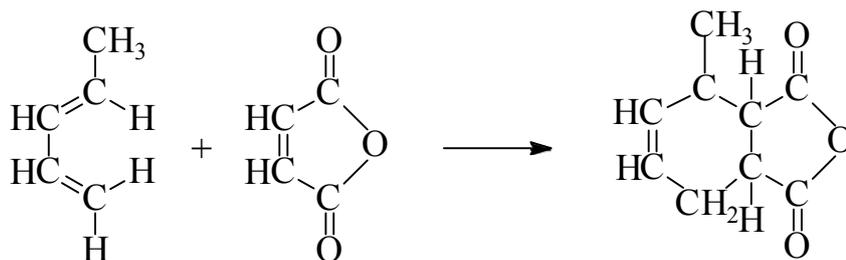
Содержание диеновых углеводородов в продуктах термокаталитической переработки нефтяных фракций может достигать 5–15% мас.: – бутadiен, пиперилен, циклопентадиен, т. е. алкены с конъюгированными связями. Углеводороды с *цис*-оидным расположением двойных связей, циклопентадиен могут вступать в реакцию диенового синтеза (реакция Дильса – Альдера):



Цис-пиперилен не вступает в реакцию диенового синтеза, так как данная конформация неустойчива ввиду отталкивания между метильной группой и атомом водорода:



Поэтому в реакцию вступает *транс*-пиперилен в цисоидной конформации:



Реакции диенового синтеза используются для отделения диенов и их количественного определения в нефтепродуктах. Образец нефтепродукта нагревают с малеиновым ангидридом в течение нескольких часов, затем отделяют от смеси не вступивший в реакцию малеиновый ангидрид действием водного раствора щелочи. После промывки и сушки образца отгоняют углеводороды и получают в остатке кристаллы аддукта, по массе которых можно рассчитывать процентное содержание диеновых углеводородов в нефтепродуктах.

Диеновые углеводороды образуют комплексные соединения с аммиачным раствором ацетата одновалентной меди при температуре 0–10°C:



При нагревании комплексные соединения разрушаются с выделением диенов.

Гетероатомные соединения нефти. Гетероатомные (серо-, кислород- и азотсодержащие соединения) и минеральные соединения, содержащиеся во всех нефтях, являются нежелательными компонентами, поскольку резко ухудшают качество получаемых нефтепродуктов, осложняют переработку (отравляют катализаторы, усиливают коррозию аппаратуры и т. д.).

В распределении по фракциям наблюдается определенная закономерность: гетероатомные соединения концентрируются в высококипящих фракциях и остатках. Легкие нефти с высоким содержанием светлых бедны гетеросоединениями, а тяжелые нефти богаты ими.

Серосодержащие соединения. В нефтях содержится от 0,1 до 5–6% мас., реже до 14% мас. серы. Основная масса сернистых соединений серы имеет высокую молекулярную массу и температуру кипения, поэтому ~70–90% всех сернистых соединений концентрируются в мазуте и гудроне. Число идентифицированных или выделенных из нефти различных сернистых соединений превышает 120.

Все серосодержащие соединения нефти, кроме низкомолекулярных меркаптанов, при низких температурах химически нейтральны и близки по свойствам к аренам.

Бензины нефти всех месторождений содержат серу. Серосодержащие соединения в бензинах представлены меркаптанами

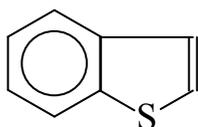


(RSH), сульфидами (RSR') и тиофенами (C1=CC=CS1). В результате переработки нефти в ряде случаев бензины в очень небольших количествах содержат *вторичную серу* – дисульфиды (RSSR'), сероводород и элементарную серу.

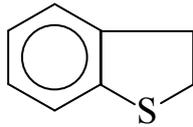
Групповой состав сероорганических соединений в бензинах нефтей разных месторождений сильно различается.

Для газойлей, перегоняющихся от 200 до 350°C, доля серосодержащих соединений примерно равна содержанию серы (в процентах) в нефти, умноженному на 7.

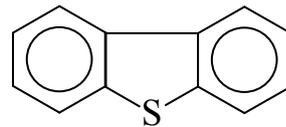
В керосиновых и масляных фракциях нефти содержатся сернистые соединения полициклического строения. Их выделение возможно в концентрированном виде вместе с полициклическими ароматическими соединениями. Считают, что сернистые соединения высших фракций нефти представляют собой производные бензтиофена (а), бензтиофана (б), дибензтиофена (в) и других гетероциклических соединений, содержащих 3–5 ароматических и нафтеновых колец (например, в, д):



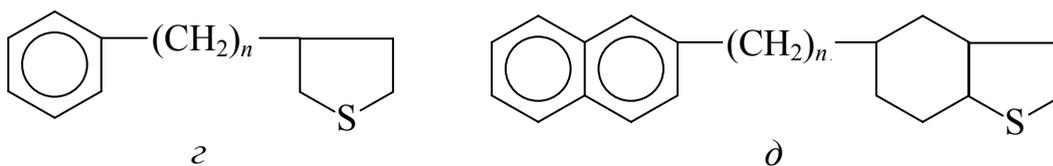
а



б



в

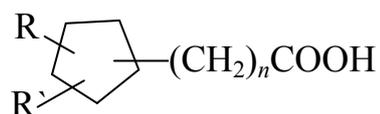


Промышленного применения серосодержащие соединения нефти пока не нашли из-за низкой эффективности методов их выделения из нефтей. В ограниченных количествах выделяют из керосиновых фракций некоторых нефтей сульфиды для последующего окисления в сульфоны и сульфокислоты.

Сернистые соединения нефтей в настоящее время, как правило, уничтожают гидрогенизационными процессами. Образующийся при этом сероводород перерабатывают в элементарную серу или серную кислоту.

Кислородсодержащие соединения. Содержание кислорода в нефтях невелико (0,1–1,0%). Только в высокосмолистых нефтях оно может достигать 2%. Кислород входит в состав кислых органических соединений (кислот и фенолов), в виде следов нейтральных кислородных соединений нефти (они изучены слабо и представлены некоторыми лактонами, сложными эфирами и т. п.) и до 90% кислорода приходится на долю смолистых веществ.

Нефтяные кислоты содержатся во фракциях, выкипающих выше 250°C, и представлены смесью нафтеновых и алифатических кислот. Первые являются производными циклопентана и циклогексана. Формула, отвечающая моноциклическим нафтеновым кислотам, имеет следующий вид:



где $n = 1-5$.

Из ряда нефтей были выделены би- и трициклические кислоты с числом углеродных атомов в молекуле $C_{13}-C_{18}$. Эти кислоты могут иметь полициклическое, циклопарафиновое, ароматическое строение и гибридное строение. Поэтому кислоты, выделенные из нефти, чаще называют *нефтяными*, а не *нафтеновыми*.

Алифатические (жирные) кислоты представлены в нефтях как кислотами линейного строения, так и *изо*строения, в том числе изопреноидного строения.

Ароматические кислоты нефти – это производные бензола и полициклических аренов.

Распределение кислот по фракциям неодинаково. В бензиновых и лигроиновых фракциях их, как правило, нет. В керосиновых дистиллятах они уже присутствуют, но в меньших количествах, чем в масляных фракциях, в которых их содержание доходит до 2–3%.

Из нефтяных фенолов идентифицированы фенол, крезол, ксиленолы и их производные. Содержание фенолов в нефтях незначительно (до 0,1% мас.). По физическим свойствам нефтяные кислоты – это либо жидкости, либо кристаллические вещества, напоминающие по запаху жирные кислоты. Относительная плотность их близка к единице. По химическим свойствам они сходны с жирными карбоновыми кислотами.

Методы выделения кислот и фенолов из нефтяных фракций и нефти основаны на взаимодействии карбоксильных или гидроксильных групп с каким-либо реагентом. Разделение нефтяных кислот и фенолов можно провести с помощью водного раствора соды, в котором фенолы не растворяются.

Нафтенновые кислоты и их соли (нафтенаты) обладают хорошими моющими свойствами. Натриевые и калиевые соли нафтенновых кислот служат в качестве деэмульгаторов при обезвоживании нефти. Кальциевые и алюминиевые соли нафтенновых кислот применяют в качестве загустителей консистентных смазок, а соли меди защищают древесину и текстиль от бактериального разложения.

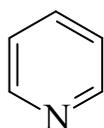
Технические нефтяные кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и легких масляных дистиллятов, используют в качестве растворителей смол, каучука; для пропитки шпал; смачивания шерсти; при изготовлении цветных лаков и др.

Азотсодержащие соединения. Содержание азотистых соединений в нефтях не превышает 2–3% мас., а в высокосмолистых нефтях может достигать 10% мас. Азот в основном входит в состав смолисто-асфальтеновых веществ нефти. Азотистые соединения нефтей подразделяются на две основные группы: азотистые основания и «нейтральные» (слабоосновные) соединения. Вещества основного характера могут быть отделены от нефти обработкой слабой серной кислотой (например, обработкой смесью 40%-ной кислоты со спиртом). Более полное выделение азотистых оснований достигается при использовании крупнопористых катионитов (КУ-23) в присутствии полярных растворителей (уксусный ангидрид, диметилформамид). Нефтепродукт с рас-

творителем многократно пропускают через слой катионита. Азотистые основания сорбируются на поверхности катионита. Десорбцию их проводят с помощью спиртового раствора аммиака или NaOH.

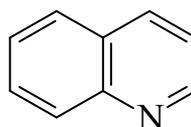
Количество азотистых оснований от суммы всех соединений азота составляет в среднем 30%.

Азотистые основания нефти – это гетероциклические соединения с атомом азота в одном из колец, с общим числом колец от одного до трех. В основном это гомологи пиридина (*a*), хинолина (*б*), изохинолина (*в*), акридина (*з*):



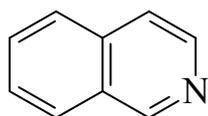
пиридин ($t_{\text{кип}} = 115,3^{\circ}\text{C}$)

a



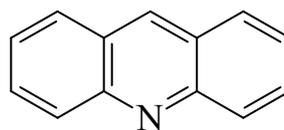
хинолин ($t_{\text{кип}} \approx 240^{\circ}\text{C}$)

б



изохилин ($t_{\text{пл}} = 25^{\circ}\text{C}$)

в



акридин ($t_{\text{пл}} = 107^{\circ}\text{C}$)

з

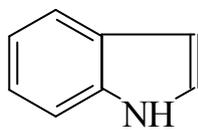
При перегонке азотистые основания попадают в дистиллятные продукты.

Нейтральные азотистые соединения концентрируются в высокомолекулярной части нефтей. Строение и свойства их исследованы в меньшей степени. Они представлены гомологами пиррола (*д*), бенз-пиррола (*е*), карбазола (*ж*):



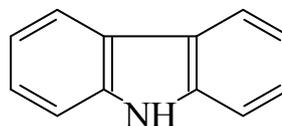
пиррол

д



бензпиррол
(индол)

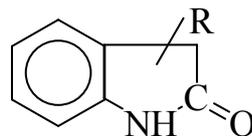
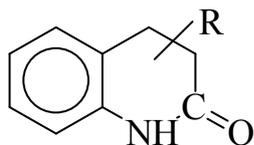
е



карбазол

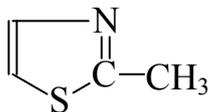
ж

Нейтральные азотистые соединения, помимо азота, могут содержать атом кислорода (*з*), атом серы (*и*):

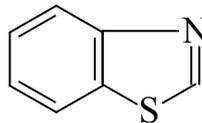


3

циклические амиды (лактамы) ароматических *o*-аминокислот



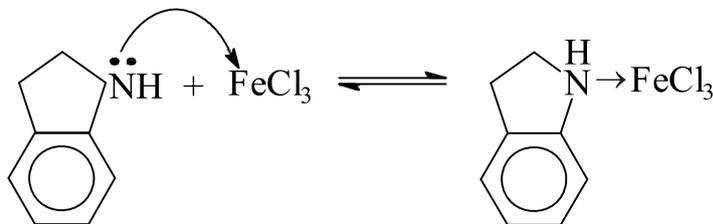
метилтиазол



бензтиазол

и

Нейтральные азотистые вещества нефти можно выделить с помощью хлорного железа, которое образует с ним комплексы:



Под действием щелочи комплексные соединения разлагаются, а азотистые вещества выделяются в свободном виде.

Для идентификации азотистых соединений нефти используют метод хроматомасс-спектрометрии, ИК-, УФ-спектроскопии, иногда химические методы. В последнем случае получают кристаллические производные (пикраты, хлорплатинаты, хлористоводородные соли). Нейтральные азотистые вещества восстанавливают алюмогидридом лития (LiAlH_4) для превращения амидов и нитрилов в амины.

Азотистые соединения нефти достаточно термически стабильны, особенно в отсутствие кислорода. Однако некоторые из них могут вызвать усиленное смолообразование, например, при хранении дизельных топлив и мазутов.

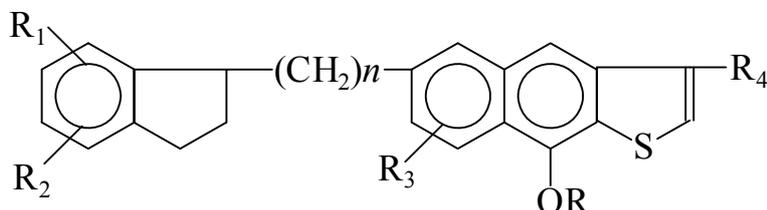
Азотистые основания используют как дезинфицирующие средства, ингибиторы коррозии, сильные растворители, добавки к смазочным маслам и битумам, антиокислители и т. д. Однако в процессах переработки нефтяного сырья они снижают активность катализаторов, вызывают осмоление и потемнение нефтепродуктов.

Смолисто-асфальтеновые вещества нефти. Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) – это наиболее высокомолекулярные гетероорганические вещества нефти, включающие, кроме углерода и водорода, серу, азот, кислород и металлы (Ni, Fe, V и т. д.). Они представляют собой сложную многокомпонентную, полидисперсную по молекулярной массе смесь. Суммарное содержание САВ в нефтях может достигать 15–45%.

САВ термически и химически неустойчивы и сравнительно легко окисляются, конденсируются, а при нагревании расщепляются.

Как правило, САВ нейтральны. Молекулярная структура их точно не установлена и в практике исследования их состава и строения широко используется сольвентный способ Ричардсона, основанный на различной растворимости групповых компонентов в различных органических растворителях. По этому признаку выделяют следующие условные групповые компоненты.

1. *Нейтральные смолы* – это вязкие мало подвижные жидкости или аморфные твердые тела от темно-коричневого до темно-бурого цвета с плотностью около единицы или несколько больше, молекулярной массой от 450 до 1500. Они представляют собой плоскоконденсированные системы, включающие 5–6 колец ароматического, нафтенового или гетероциклического строения, соединенные посредством алифатических структур:



Нейтральные смолы растворимы в низкокипящих алканах. Под влиянием нагрева, освещения, под действием кислот они подвергаются химическим превращениям, уплотняются и превращаются в асфальтены.

2. *Асфальтены* – аморфные, но кристаллоподобной структуры твердые тела темно-бурого или черного цвета с плотностью несколько большей единицы, среднечисловой молекулярной массой в большинстве случаев 2100 ± 400 . Рентгеноструктурным анализом установлено, что асфальтены в основном имеют слоистое строение и состоят из 5–6 почти плоских «пластин», образующих «пачки». Фракционированием можно разделить асфальтены на фракции со среднечисловой молекулярной массой от 700 до 24 000. Молекулы

асфальтенов можно рассматривать как продукты конденсации нескольких молекул нейтральных смол.

Асфальтены значительно беднее водородом, чем смолы (атомное соотношение $H : C = 1,03-1,20$). В асфальтенах содержится основная часть азота нефти. Содержание серы ($C_S^{acф}$, %) в асфальтенах связано с содержанием серы в нефтях (C_S^H , %) и приближенно может быть описано соотношением

$$C_S^H = 1,6C_S^{acф} + 0,8. \quad (1)$$

В среднестатистической молекуле асфальтенов содержание гетероатомов, по-видимому, всегда больше единицы.

Асфальтены при нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние при температурах около $300^\circ C$, а при более высокой температуре разлагаются с образованием газообразных и жидких веществ, а также твердого остатка – кокса.

Смолы образуют истинные растворы в маслах и топливных дистиллятах, а асфальтены в тяжелых нефтяных остатках находятся в коллоидном состоянии. Растворителем для них в нефтях являются ароматические углеводороды и смолы. Благодаря межмолекулярным взаимодействиям (водородным и донорно-акцепторным связям, π - π и p - π -сопряжениям, диполь-дипольным взаимодействиям и ван-дер-ваальсовым силам) асфальтены обычно находятся в нефтях в форме коллоидных частиц – полиассоциатов (мицелл), образующих ядро, сольватированное полярными молекулами нефтяных смол (сольватный слой). Такая частица называется *сложной структурной единицей* (ССЕ) нефтяной дисперсной системы и находится в среде углеводородов (дисперсионная среда), а совокупность ССЕ называется дисперсной фазой. ССЕ в сильно разбавленных растворах нефтяных дисперсных систем – это округлые частицы овальной формы размером 6–300 нм.

3. *Карбены*. Эти вещества растворимы только в пиридине и сероуглероде (CS_2). Считается, что карбены представляют собой линейные полимеры асфальтеновых молекул с молекулярной массой 100 000–185 000.

4. *Карбоиды* являются сшитым трехмерным полимером (кристаллитом), вследствие чего они практически ни в чем не растворимые.

Карбены и карбоиды появляются в тяжелых нефтяных остатках термодеструктивных процессов.

Минеральные компоненты нефти. К минеральным компонентам нефти относятся вода, соли, растворенные в ней (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2SO_4 и т. д.), сероводород и его соли. В составе солей органических кислот (нафтеновых, жирных, асфальтеновых), а также комплексных соединений содержатся различные металлы. При полном сгорании образца нефти или тяжелого нефтяного остатка все металлы и некоторые неметаллы в виде оксидов и солей переходят в золу. Содержание золы в нефти очень мало и составляет сотые или десятые доли процента. Всего в нефтях найдено более 50 элементов (S, O, N, P, V, K, Ni, Si, Fe, Ca, Na, Al, Mn, Pb, Ag, Au, Cu и т. д.). В золе некоторых нефтей содержание Ni может достигать до 36, а ванадия – до 60%. Причем ванадий содержится преимущественно в золе сернистых и смолистых нефтей.

Металлоорганические соединения в основном сосредоточены в гудроне, хотя некоторая часть их летучи и при перегонке переходит в масляные дистилляты. При выделении из гудрона смолисто-асфальтеновой части 80% и более металлов выделяется вместе со смолисто-асфальтеновыми веществами.

В связи со сложностью извлечения индивидуальных углеводородов обычно исследование нефти и нефтепродуктов начинают с изучения их физических характеристик с целью определения количественного содержания углеводородов разных типов, входящих в исследуемую фракцию. Наибольшее распространение получило определение таких физических характеристик, как плотность, показатель преломления, молекулярная масса и некоторые комбинированные константы, которые представляют собой разные функции перечисленных характеристик.

В лабораторной практике и научных исследованиях для определения химического состава нефтепродуктов в дополнение к химическим методам анализа часто используют такие оптические свойства, как цвет, коэффициент (показатель) преломления, оптическая активность, молекулярная рефракция и дисперсия. Эти показатели внесены в ГОСТы на некоторые нефтепродукты. Кроме того, по оптическим показателям можно судить о глубине очистки нефтепродуктов, возрасте и происхождении нефти.

Физические свойства фракций можно разделить на две группы:

1) свойства, подчиняющиеся в той или иной степени закону аддитивности, что позволяет применять их для количественного

определения отдельных групп углеводородов в смеси. В эту группу входят все вышеназванные константы;

2) свойства, которые проявляются и определяются для каждого составляющего независимо от остальных компонентов смеси. В эту группу входят такие свойства, как спектры комбинированного рассеивания света, частоты колебания и поглощения, которые отображаются на спектрах поглощения ультрафиолетовых и инфракрасных лучей, и т. д.

Однако применение физических характеристик к исследованию разных фракций неодинаково. Плотность и показатель преломления принято определять для любых фракций продуктов: сырых нефтей, разных нефтяных погонов и индивидуальных углеводородов. Комбинированные константы представляют интерес только для узких фракций или индивидуальных соединений.

Физические свойства углеводородов очень чутко отображают изменение в структуре молекул. Это положение лежит в основе принципа идентификации индивидуальных углеводородов. Идентификация – это сопоставление физических констант углеводородов, которые выделяются с нефти, с константами аналогичных химически чистых реактивов, полученных путем синтеза. В настоящее время синтезировано сравнительно небольшое количество изомеров, но задача упрощается тем, что физические свойства углеводородов одного гомологического ряда связаны между собой. Так, установлена эмпирическая зависимость между плотностью, показателем преломления и молекулярной массой.

Плотность и показатель преломления углеводородов различных классов возрастают в следующей последовательности:



С повышением молекулярной массы в гомологическом ряду плотность и показатель преломления также, как правило, возрастают, но имеется ряд исключений. Так, для некоторых нефтеносов эти константы в гомологическом ряду сначала уменьшаются, а потом возрастают. То же самое наблюдается в случае бензола и его производных.

Если для индивидуального соединения плотность и показатель преломления характеризуют его чистоту, то для нефтяных фракций, которые представляют собой сложные смеси углеводородов, эти константы являются только одним из показателей величины и типа присутствующих молекул.

Плотность и показатель преломления в смеси углеводородов подчиняются закону аддитивности, что позволяет использовать их для количественного определения отдельных групп углеводородов в смеси:

$$\rho_{\text{смеси}} = \frac{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2 + \dots + \rho_n V_n}{V_1 + V_2 + \dots + V_n}; \quad (2)$$

$$n_D^{\text{смеси}} = n_D^1 x_1 + n_D^2 x_2 + \dots + n_D^n x_n, \quad (3)$$

где x_n , V_n – концентрация и объем компонентов смеси; ρ_n , n_D^n – плотность и показатель преломления определенных групп компонентов смеси.

Так, плотность и показатель преломления можно использовать для определения ароматических углеводородов в смеси с парафинами, нафтенами в бензиновых фракциях, которые выкипают до 150°C:

$$A = \frac{\rho - \rho_1}{a} \quad (4)$$

или

$$A = \frac{n_D - n_D^1}{b}, \quad (5)$$

где ρ , n_D – плотность и показатель преломления данной фракции до отделения из нее ароматических углеводородов; ρ_1 , n_D^1 – плотность и показатель преломления данной фракции после отделения из нее ароматических углеводородов; a , b – коэффициенты, которые показывают повышение плотности и показателя преломления фракции от добавления к ней 1% ароматических углеводородов.

Простота методики делает ее весьма удобной. Но по причине некоторого изменения объема при смешении двух жидкостей нельзя говорить о высокой точности данного метода, особенно для фракций, которые выкипают выше 200°C.

Таким образом определяют только содержание ароматических углеводородов. Хотя нафтены и парафины обычно отличаются между собой по основным константам, тем не менее влияние изомерии на последнее, особенно для низших представителей обоих рядов, приводит к ошибочным результатам.

Для характеристики углеводородов разными расчетами и сопоставлениями плотность, показатель преломления и молекулярная

масса объединяются в комбинированные константы: удельная рефракция (R), молекулярная рефракция (MR), удельная дисперсия (S), интерцепт рефракции (R_i), парахор (P).

Удельная рефракция определяется по формуле

$$R = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \frac{1}{d}. \quad (6)$$

Удельная рефракция является аддитивной величиной и применяется для определения состава углеводородных смесей. Так, для определения содержания алканов и циклоалканов в их смесях можно использовать зависимость удельной рефракции от температуры кипения. Так как удельная рефракция различных нефтяных углеводородов, которые содержатся в данной узкой фракции бензина, можно считать практически одинаковой, то для нефтяных каждой фракции можно определить повышение удельной рефракции, которое вызывается добавлением 1% парафиновых углеводородов:

$$\Pi = \frac{R - 0,3295}{K}, \quad (7)$$

где Π – содержание парафиновых углеводородов, % мас.; R – удельная рефракция фракции бензина; 0,3295 – удельная рефракция нефтяных углеводородов; K – коэффициент, который показывает повышение удельной рефракции нефтяных углеводородов, что вызывается добавлением 1% парафиновых углеводородов (K определяют по таблицам в зависимости от средней температуры кипения фракции, например, табл. 2).

Таблица 2

Значения константы K

Средняя температура кипения фракции, °С	K
35	0,00 021
55	0,00 019
100	0,00 015

Молекулярная рефракция определяется по формуле

$$MR = \frac{(n_D^2 - 1)MM}{(n_D^2 + 2)\rho} = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} V_M, \quad (8)$$

где MM – молекулярная масса; V_M – молекулярный объем.

Между молекулярной рефракцией соседних членов гомологического ряда имеются простые соотношения:

$$MR_{n+1} - MR_n = \text{const} = R_{\text{CH}} = 4,6 \text{ ед.}, \quad (9)$$

где n – порядковый номер члена гомологического ряда.

Молекулярная рефракция зависит только от природы и числа атомов углерода и равняется сумме атомных рефракций:

$$MR_{\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p} = nR_{\text{C}} + mR_{\text{H}} + pR_{\text{O}}, \quad (10)$$

где $MR_{\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p}$ – молекулярная рефракция соединения состава $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_p$; R_{C} , R_{H} , R_{O} – атомные рефракции углерода, водорода, кислорода.

Из соединений, молекулярная рефракция которых отличается от суммы атомных рефракций, простейшими были этиленовые углеводороды и их производные. Этот класс соединений также удалось включить в аддитивную схему, приписав связи $\text{C}=\text{C}$ определенную постоянную – инкремент молекулярной рефракции двойной связи. Инкремент – это увеличение рефракции, обусловленное наличием разных кратных связей или циклов. Прибавив инкремент двойной связи к сумме атомных рефракций, получаем хорошие соотношения с экспериментальными значениями молекулярной рефракции для этиленовых соединений.

Установление влияния природы связей на молекулярную рефракцию имело очень большое значение, потому что открывало возможность использования молекулярной рефракции для изучения строения органических веществ. Например, если $MR = \sum Ra$ и отличается на величину инкремента двойной связи, то таким образом установлено наличие последней. Причем точным измерением рефракции большого числа соединений было показано, что по величине MR отображается не только характер $\text{C}-\text{C}$ -связей (одинарная, двойная или тройная), но и характер связей других элементов. Установлено, что MR в первичных, вторичных и третичных аминах разная.

Молекулярная рефракция непосредственно связана с поляризуемостью ионов и молекул, это связано со способностью их электронных оболочек деформироваться во внешнем электрическом поле или электрическом поле других ионов и молекул. Таким образом, молекулярная рефракция – важнейший критерий, который характеризует многие физические и химические свойства.

В углеводородах наблюдается закономерное изменение молекулярной рефракции в зависимости от состава и строения в пределах гомологических рядов, что позволяет использовать ее для классификации и определения строения углеводородов.

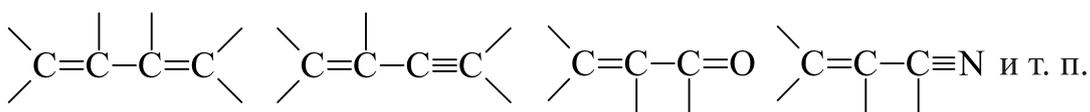
Молекулярная рефракция может быть рассчитана для любого углеводорода или нефтяной фракции, если известен элементарный состав. И наоборот, определив MR экспериментально и сравнив ее с расчетным значением, можно проверить предварительные предположения о составе и строении исследуемой фракции. Например, если $MR_{\text{эксп}} \neq MR_{\text{расч}}$, то большие отклонения экспериментальных значений от рассчитанных служат свидетелем о наличии связанных кратных связей.

Присутствие у некоторых веществ двух и более кратных связей обуславливает большие расхождения между фактическими и аддитивными значениями MR . Разницу между экспериментальными и вычисленными по аддитивной схеме значениями MR называют *экзальтацией молекулярной рефракции* и обозначают символом EM :

$$EM = MR_{\text{эксп}} - MR_{\text{ад}}. \quad (11)$$

Чаще всего значения EM бывают положительными, но иногда они бывают и отрицательными; тогда говорят о депрессии молекулярной рефракции.

Особенно большие экзальтации наблюдаются при наличии систем сопряженных (конъюгированных) кратных связей, т. е. структур типа



Удельная дисперсия. Разница в преломлении лучей называется дисперсией (светорассеиванием) света. Дисперсию, характерную для веществ, дает разница показателей преломления двух спектров разной длины волны. Как известно, наибольшее значение показатель преломления имеет для лучей с наименьшей длиной волны и наименьшей – для спектров с наибольшей длиной волны. Для практических целей обычно используются красная C и голубая F линии водорода или красная и синяя.

Для удобства, потому что это величина очень мала, ее умножают на 10^4 .

Удельная дисперсия определяется по формуле

$$S = \frac{n_F - n_C}{d} \cdot 10^4. \quad (12)$$

Удельная дисперсия парафинов и нафтенов приблизительно одинаковая (97–102) независимо от их состава и молекулярной массы.

Ароматическим углеводородам свойственна разная величина удельной дисперсии (например, для моноциклической ароматики до – 200, полициклической – 465), причем все они значительно выше, чем удельная рефракция насыщенных углеводородов. Ненасыщенные углеводороды занимают промежуточное место между ароматическими и насыщенными. Удельные дисперсии углеводородов аддитивны и могут быть рассчитаны по правилу смешения. Это положение легло в основу метода определения ароматических углеводородов в бензинах.

Удельная дисперсии с увеличением молекулярной массы ароматических углеводородов уменьшается, поэтому целесообразно предварительно бензин разогнать на стандартные фракции. Так, для бензольной фракции $S_{ар} = 190,2$; толуольной – $S_{ар} = 194,9$; ксилольной – $S_{ар} = 179,2$.

Как показано выше, удельная дисперсия смеси углеводородов рассчитывается на основе правила аддитивности:

$$S_{см} 100 = S_{ар} + S_{нас} (1 - A), \quad (13)$$

где A – содержание ароматических углеводородов в смеси, % мас.

Из уравнения (9) определяем A :

$$A = \frac{S_{см} - S_{нас}}{S_{ар} - S_{нас}}. \quad (14)$$

$S_{нас} = 98$. Для бензольной фракции (60–95°C) имеем

$$A = \frac{S_{см} - 98}{190,2 - 98} \cdot 100 = 1,07(S_{см} - 98). \quad (15)$$

Для толуольной фракции (95–122°C):

$$A = \frac{S_{см} - 98}{184,9 - 98} \cdot 100 = 1,15(S_{см} - 98). \quad (16)$$

В случае ксилольной фракции (122–150°C):

$$A = \frac{S_{см} - 98}{179,2 - 98} \cdot 100 = 1,23(S_{см} - 98). \quad (17)$$

Данный метод дает хорошие результаты для малосернистых прямогонных бензинов.

Интерцепт рефракции. Экспериментально установлено, что разница между показателем преломления и половиной плотности является постоянной величиной для углеводородов одного и того же ряда:

$$R_i = n - \frac{d}{2} = \text{const.} \quad (18)$$

Величина интерцепта рефракции разная для углеводородов разных гомологических рядов:

Алканы	-1,0461
Моноциклические нафтенy	-1,0400
Полициклические нафтенy	-1,0285
Моноциклическая ароматика	-1,0627

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

Интерцепт рефракции может использоваться для исследования химического состава бензинов и, особенно, узких фракций. Зная эту величину, можно определить принадлежность углеводородов к тому или иному гомологическому ряду.

Парахор является функцией молярного объема и поверхностного натяжения:

$$P = \frac{MM}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}} \sigma^{\frac{1}{4}}, \quad (19)$$

где MM – молекулярная масса; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; $\rho_{\text{п}}$ – плотность ее паров; σ – поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом при той же температуре.

$$\text{Поскольку } \rho_{\text{ж}} \gg \rho_{\text{п}}, \text{ то } P = \frac{MM}{\rho_{\text{ж}}} \sigma^{\frac{1}{4}} = V_M \sigma^{\frac{1}{4}}.$$

Следовательно, парахор равняется молекулярному объему при такой температуре, при которой $\sigma = 1$.

Существует связь между парахором и строением молекулы, следовательно, парахор является величиной, которая дополняет молекулярную рефракцию.

Молярный парахор равняется сумме атомных парахоров с учетом инкрементов связей и колец. Инкремент и атомные парахоры определяются обычно эмпирически. Парахор смеси является аддитивной величиной. В отличие от молярной рефракции парахор зависит не столько от природы атомов, сколько от типа связи. Например, инкремент, вызванный наличием цикла, зависит только от членов кольца, но не зависит от природы атомов, которые образуют цикл.

Парахор дает возможность судить о наличии циклов, а в случае геометрической изомерии – устанавливать наличие *цис*- и *транс*-изомеров (для *цис*-изомеров парахор обычно на несколько единиц больше).

На основе экспериментальных данных найдено, что для всех фракций одной и той же нефти соотношение парахора к молекулярной рефракции является практически постоянной величиной (K).

Величина K обладает свойством аддитивности, потому можно использовать отличия в значениях K разных углеводородных групп для определения углеводородного состава бензинов. Для определения ароматики в исследуемом бензине необходимо определить поверхностное натяжение и показатель преломления до и после отделения ароматических углеводородов (для удаления ароматики из фракции ее обрабатывают 3–4 объемами 98%-ной серной кислотой (H_2SO_4) и потом подсчитывают K_1 и K_2).

Например, $K_1 = 8,6$; $K_2 = 8,64$.

Согласно справочным данным, $K_{ap} = 7,9$.

Тогда

$$K_1 \cdot 100 = K_{ap}Y + K_2(100 - Y). \quad (20)$$

Откуда

$$Y = \frac{(K_1 - K_2)}{(K_{ap} - K_2)} \cdot 100, \quad (21)$$

где Y – содержание ароматики, % об.

$$8,6 \cdot 100 = 7,9Y + 8,64(100 - Y).$$

Содержание ароматических углеводородов (в массовых процентах) находится по формуле

$$A = 100 - (100 - Y) \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad (22)$$

где ρ_1 , ρ_2 – плотность фракции до и после отделения ароматики, соответственно.

Работа № 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМБИНИРОВАННЫХ КОНСТАНТ ЛЕГКИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Цель работы: определить содержание ароматических углеводородов в легком бензине.

Оборудование, реактивы и материалы: рефрактометр; пикнометр на 5 мл; термостат; бензин.

Методика выполнения работы. *Определение относительной плотности* основано на измерении массы исследуемой фракции, помещенной в пикнометр и отнесенной к массе воды, взятой в том же объеме и при той же температуре. Чистый сухой пикнометр взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г.

Взвешенный пикнометр с помощью пипетки наполняют выше черты бидистиллированной водой, помещают в термостат и выдерживают при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Затем с помощью жгутика из фильтровальной бумаги удаляют из горлышка пикнометра избыток воды, закрывают его, вытирают снаружи и взвешивают.

Удаляют воду из пикнометра, высушивают его, заполняют нефтяной фракцией, выдерживают 30 мин в термостате при 20°C , вытирают досуха и опять взвешивают.

Относительную плотность определяют по формуле

$$\rho_{20}^{20} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1}, \quad (23)$$

где m_3 – масса пикнометра с исследуемым веществом; m_1 – масса пикнометра с воздухом, г; m_2 – масса пикнометра с водой, г.

Для пересчета ρ_{20}^{20} в плотность по отношению к воде при 4°C служит формула

$$\rho_4^{20} = \rho_{20}^{20} \cdot 0,99823, \quad (24)$$

где 0,99823 – температурная поправка плотности воды (от 4°C до 20°C), численно равная плотности воды при 20°C .

Определение показателя преломления (n_D^t) осуществляется при помощи рефрактометра. Перед началом определения поверх-

ности призм промывают этиловым спиртом и протирают льняной тряпочкой. Затем проверяют рефрактометр, определив показатель преломления воды при 18°C. Он должен быть 1,3330. После этого поверхность призм снова промывают и сушат. Затем устанавливают в рефрактометре требуемую температуру и на поверхность измерительной призмы наносят несколько капель исследуемой жидкости и закрывают головку. Осветительное зеркало устанавливают так, чтобы свет от источника поступал в осветительную призму и равномерно освещал поле зрения.

Все измерения на приборе осуществляют в белом свете. Вращая маховичек и наблюдая через окуляр зрительной трубы, находят границу света и тени. Затем устраняют с помощью другого маховичка окрашиваемость границы и точно совмещают границу раздела с перекрестием сетки и снимают отсчет по шкале показателя преломления. Целые, десятые, сотые и тысячные доли значения показателя преломления отсчитывают по шкале, десятичные доли оцениваются на глаз. По определенным показателю преломления n_D^{20} и относительной плотности ρ_4^{20} рассчитывают по формуле удельную и молекулярную рефракцию исследуемого вещества.

Задание: подсчитать молекулярную рефракцию по величинам атомных рефракций и инкременту двойных связей для индивидуального углеводорода, входящего в состав исследуемого вещества.

1.3. Расчетные методы оценки качественных показателей нефти и нефтепродуктов

Плотность. Плотность нефтепродуктов при атмосферном давлении – это важное теплофизическое свойство, используемое для учета массового количества в технологических целях, а также при расчете плотности под давлением, вязкости, удельной теплоемкости и других физико-химических и тепловых констант, используемых в проектировании.

Плотность большинства нефтей в среднем колеблется от 810 до 900 кг/м³. Однако встречаются нефти легче или тяжелее указанных пределов. Плотности последовательных фракций нефти плавно увеличиваются. Плотность идентичных узких нефтяных фракций зависит от их химического состава и возрастает в зависимости от преобладания классов углеводородов в следующем порядке:

алканы → циклоалканы → арены

Плотность узких (10–50-градусных) дистиллятных фракций нефти зависит от положения фракции на кривой ИТК, коррелируется с плотностью исходной нефти и определяется уравнением, предложенным Эйгенсоном А. С., Ивченко Е. Г.:

$$\rho_{\text{фр}} = \rho_{\text{н}} (0,58 + 0,123\sqrt{X_{\text{ср}}}), \quad (25)$$

где $\rho_{\text{фр}}$ – плотность фракции; $\rho_{\text{н}}$ – плотность нефти; $X_{\text{ср}}$ – середина по кривой ИТК для данной фракции, % мас.

Используется формула (25) для расчета плотности сернистых и высокосернистых нефтей. Расхождение между экспериментальными и расчетными величинами не превышает 0,5% отн.

Этими же авторами предложен другой метод расчетной оценки плотности фракций, основанный на зависимости плотности от показателя преломления:

$$\rho_{\text{фр}} = \rho_{\text{н}} \sqrt{2,841n_D^{20} - 3,468}, \quad (26)$$

где n_D^{20} – показатель преломления фракции.

Пересчет плотности нефтепродукта с одной температуры на другую может осуществляться по уравнению

$$\rho_t = \rho_4^{20} - \nu(t - 20), \quad (27)$$

где ρ_4^{20} – плотность при 20°C, кг/м³; ν – средняя температурная поправка плотности, кг/м³·град (приложение, табл. П1); t – температура, °C.

Влияние на величину ν углеводородного состава нефтепродукта может быть учтено с помощью показателя состава П:

$$\nu = 5,6 \cdot 10^4 \text{П}(\rho_4^{20}) - 1,68; \quad (28)$$

$$\text{П} = \rho_4^{20} + \frac{100}{T_{\text{кип}}}, \quad (29)$$

где $T_{\text{кип}}$ – температура кипения фракции.

Для бензола и его алкилпроизводных показатель П = 1,085; для парафиновых углеводородов П = 0,965.

Молекулярная масса. Молекулярная масса (M) – один из важнейших показателей, широко используемых при подсчете теплоты парообразования, объема паров, парциального давления,

а также при определении химического состава узких нефтяных фракций. Молекулярная масса тем больше, чем выше температура кипения нефтяных фракций. Однако выделенные из различных нефтей фракции, выкипающие в одном интервале температур, имеют различные молекулярные массы, так как углеводородный состав этих фракций различен.

В технологических расчетах широко применяется для определения молекулярной массы нефтепродуктов формула Воинова Б. П.:

$$M = 60 + 0,3t_{\text{cp}} + 0,001t_{\text{cp}}^2 \quad (30)$$

или

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K)T_{\text{cp}} + (0,0003K - 0,00245)T_{\text{cp}}^2, \quad (31)$$

где K – характеризующий фактор, учитывающий химическую природу фракций; T_{cp} – средняя молекулярная температура кипения фракции.

K может быть вычислен по формуле

$$K = \frac{1,126(273 \cdot 2t) \cdot 0,333}{0,99486 - \rho_4^{20} + 0,009148}, \quad (32)$$

где t – средняя молекулярная температура кипения.

Формула Воинова Б. П. дает вполне удовлетворительные результаты для парафинистых нефтепродуктов и непригодна для смесей, богатых ароматическими углеводородами.

При исследовании бензиновых фракций для расчета молекулярной массы предпочтительнее применять следующие формулы:

$$M = 62 + 0,25t_{\text{cp}} + 0,001t_{\text{cp}}^2; \quad (33)$$

$$M = 47,6 + 0,4t_{\text{cp}} + 0,13\Delta t_{10-90}, \quad (34)$$

где t_{cp} – средняя температура выкипания бензина, °С; Δt_{10-90} – разность температур выкипания 10 и 90% точки отбора.

Максимальная погрешность – 3,6%.

Вязкость. Определяется структурой углеводородов, составляющих нефтепродукты, т. е. их природой и соотношением. При этом чем выше температура выкипания нефтепродукта, тем выше его вязкость. Среди различных групп углеводородов наименьшую вязкость имеют парафиновые углеводороды, наибольшую – нафтеновые; ароматические углеводороды нормального и изостроения мало отличаются между собой. Возрастание числа циклов в нафтеновых

и ароматических соединениях так же, как и удлинение их боковых цепей, приводит к повышению вязкости.

Вязкость – не аддитивное свойство, поэтому вязкость смеси нефтяных дистиллятов или масел определяется либо экспериментально, либо по специальным номограммам, построенным по сложным эмпирическим уравнениям.

Для расчета вязкости нефтепродуктов ($0,77 \leq \rho_4^{20} \leq 0,9$) предложены следующие формулы:

$$\ln \ln(v_{20} + 0,5) = 14,83 \rho_4^{20} - 12,035; \quad (35)$$

$$\ln \ln(v_{50} + 0,35) = 17,25 \rho_4^{20} - 14,555, \quad (36)$$

где v_{20} , v_{50} – кинематические вязкости при 20 и 50°C, сСт.

Для расчета вязкости узких (10–50-градусных) прямоугольных фракций, выкипающих до 400°C, может быть использована следующая формула:

$$v = \lg \lg(v_t + 0,08) = 2,96 \cdot [3,693 - \lg(273 + t)] \left(1 + \frac{t_k}{1000}\right) - 4,763, \quad (37)$$

где v – кинематическая вязкость узкой фракции; v_t – кинематическая вязкость при абсолютной температуре t , сСт; t – температура измерения вязкости, °C; t_k – средняя температура кипения узкой фракции, °C.

Тепловые свойства. При технологических расчетах приходится пользоваться такими значениями тепловых свойств нефтей и нефтепродуктов, как теплоемкость, энтальпия (теплосодержание), теплота сгорания и т. д.

Теплоемкость – количество тепла, необходимое для нагревания единицы массы вещества на один градус.

Для расчета средней теплоемкости нефтепродуктов при постоянном давлении (изобарная теплоемкость) можно использовать уравнение Фортча и Уитмена:

$$C_p = 1,444 + 0,000371(T_{cp} - 273)(2,1 - \rho_{15}^{15}), \quad (38)$$

уравнение Крэга:

$$C_p = \frac{(0,762 - 0,0034T_{cp})}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}, \quad (39)$$

уравнение Бальке и Кей для определения теплоемкости паров и нефтяных фракций до 350°C:

$$C_p = \frac{(4 - \rho_{15}^{15})(1,8T_{cp} + 211)}{1541}, \quad (40)$$

где T_{cp} – средняя температура кипения фракции, К.

Теплота испарения – количество теплоты, поглощаемое жидкостью при переходе ее в насыщенный пар. Теплота испарения нефтепродуктов меньше теплоты испарения воды. Для некоторых нефтепродуктов значение теплоты испарения L (кДж/кг) составляет:

бензин – 293–314;
керосин – 230–251;
масла – 167–219.

Для определения теплоты испарения парафинистых низкокипящих нефтепродуктов можно использовать уравнение Крэга:

$$L = \frac{354,1 - 0,3768T_{cp. м.}}{\rho_{15}^{15}}. \quad (41)$$

Энтальпия. Удельная энтальпия жидких нефтепродуктов при температуре t (°С) численно равна количеству тепла (килоджоули), необходимому для нагрева единицы количества продукта от температуры 0°С до заданной. Энтальпия паров (q_t^n) больше энтальпии жидкости ($q_t^ж$) на величину теплоты испарения и перегрева паров. Для расчета энтальпии жидких и парообразных нефтепродуктов (джоуль на килограмм) при атмосферном давлении можно использовать уравнения Фортча и Уитмена:

$$q_T^ж = (0,001855T^2 + 0,431T - 256,11)(2,1 - \rho_{15}^{15}); \quad (42)$$

Крэга:

$$q_T^ж = \frac{0,0017T^2 + 0,762T - 334,25}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}}; \quad (43)$$

Уэйра и Итона:

$$q_T^n = (129,58 + 0,134T - 0,00059T^2)(4 - \rho_{15}^{15}) - 308,99; \quad (44)$$

Ахметова:

$$q_T^ж = \frac{-334,25 + 0,762\tau + 0,0017\tau^2}{\sqrt{\rho_4^{20}}}, \quad (45)$$

где $\tau = \frac{T}{273}$.

$$q_T^H = (31,15 + 79,09\tau^* + 79,46\tau^{*2})(3,1 - \rho_4^{20}), \quad (46)$$

где $\tau^* = \frac{T}{323}$.

Теплота сгорания (теплотворная способность) – количество тепла (джоуль), выделяющееся при полном сгорании единицы массы (килограмм) топлива (нефти, нефтепродуктов) при нормальных условиях. Различают высшую (Q_v) и низшую (Q_n) теплоты сгорания. При определении высшей теплоты сгорания, кроме тепла, выделяемого при сгорании топлива, учитывается и тепло, выделяемое водяными парами при их конденсации и охлаждении. При определении низшей теплоты сгорания это тепло не учитывается.

Теплоту сгорания топлива определяют экспериментально с помощью специальных приборов – калориметров, либо расчетным путем по теоретическим формулам, основанным на данных анализа элементного состава топлива, либо по эмпирическим формулам, связывающим плотность и значение анилиновой точки нефтепродукта.

Для расчета Q_n можно использовать следующие формулы:

$$Q_n = 46\,423 + 3\,169\rho_{15}^{15} - 8\,792(\rho_{15}^{15})^2; \quad (47)$$

$$Q_n = 2\,378 + (t_{ан} + 17,8)K, \quad (48)$$

где $t_{ан}$ – анилиновая точка, °С; K – коэффициент, который рассчитывается по формуле

$$K = \frac{15,65}{\rho_4^{20} + 4,44a} - 14,56, \quad (49)$$

где a – средняя температурная поправка плотности.

Вычисление проводится с точностью до 0,01.

Работа № 4

ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА НЕФТЕПРОДУКТА РАСЧЕТНЫМИ МЕТОДАМИ

Цель работы: ознакомиться с расчетными методами определения качественных показателей нефтепродуктов.

Методика выполнения работы. На основе экспериментальных данных по показателю преломления, плотности и фракционного состава определить с помощью уравнений, приведенных в подразделе 1.3, качественные характеристики исследуемого нефтепродукта.

Задание: установить соответствие расчетных значений показателей качества исследуемого вещества экспериментально определенным значениям.

1.4. Определение группового химического состава нефтяных фракций

При определении группового химического состава устанавливают количественное содержание в нефтяных фракциях алканов, циклоалканов, алкенов и аренов. В процессе детализированного изучения группового состава бензина находят отдельно содержание алканов нормального и изостроения. Анализируя циклоалканы, определяют также содержание пяти- и шестичленных циклов, а из суммарного количества алкенов выделяют углеводороды различного строения (с разным положением двойной связи, степенью разветвленности углеводородного скелета и т. п.). Для нахождения группового химического состава используют различия в физических и химических свойствах углеводородов, принадлежащих к разным классам. Для этого привлекают как инструментальные, так и неинструментальные методы. В основе последних лежит нахождение наиболее легко определяемых свойств нефтепродуктов, таких, как показатель преломления, плотность, критическая температура растворения в анилине, адсорбируемость, взаимодействие с серной кислотой и др.

Анилиновый метод. Среди неинструментальных методов определения группового химического состава бензиновых фракций наиболее широкое распространение получил анилиновый метод, основанный на неодинаковой растворимости углеводородов различных классов в анилине. В ходе смешения нефтяной фракции с анилином при комнатной температуре обычно образуются два слоя, т. е. не происходит полного растворения нефтепродукта в анилине. При постоянном нагреве этой смеси по достижении определенной температуры произойдет полное взаимное растворение анилина и нефтепродукта, слои исчезнут и жидкость станет однородной. Температуру, соответствующую полному взаимному растворению анилина и нефтепродукта, называют анилиновой точкой

(АТ) или критической температурой растворения (КТР) данного нефтепродукта в анилине. АТ возрастает в следующем ряду: арены < алкены < циклоалканы < алканы. В пределах одного гомологического ряда АТ, как правило, возрастает с увеличением массы и температуры кипения углеводорода. Такая же закономерность наблюдается и для фракций, выделенных из одной и той же нефти.

Существует два метода определения АТ: метод равных объемов и метод максимальных объемов. Первый обычно применяют для бензинов, так как в этом случае максимум на кривой зависимости КТР от соотношения растворитель : углеводород отвечает соотношению 1 : 1. Разница между максимальными АТ и АТ невелика, но она растет с увеличением содержания в них аренов.

На величину АТ оказывает влияние чистота применяемого анилина. Присутствие в анилине продуктов окисления снижает АТ, а воды – увеличивает КТР.

Поскольку арены имеют самые низкие АТ и удаление их вызывает повышение АТ пропорционально количественному содержанию, оно может быть определено по следующей формуле:

$$A = K (T_1 - T_2), \quad (50)$$

где K – коэффициент, соответствующий содержанию аренов, вызывающему понижению анилиновой точки деароматизированной фракции на 1°C ; T_1 – АТ исходной фракции, $^\circ\text{C}$; T_2 – АТ деароматизированной фракции, $^\circ\text{C}$

Значение коэффициента K зависит от природы, молекулярной массы и концентрации аренов в смеси. Поэтому исследуемую фракцию бензина предварительно разгоняют на стандартные фракции: бензин – на бензольную ($60\text{--}95^\circ\text{C}$), толуольную ($95\text{--}122^\circ\text{C}$), ксилольную ($122\text{--}150^\circ\text{C}$) и алкилбензольные ($150\text{--}175^\circ$ и $175\text{--}200^\circ\text{C}$); керосин и газойли – на 50-градусные фракции. Значения коэффициентов K определены экспериментально в ГрозНИИ для разных фракций в зависимости от концентраций в них аренов и приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Коэффициенты K для количественного определения аренов в бензиновых фракциях, выкипающих до 150°C

Фракция, $^\circ\text{C}$	Массовая доля аренов, %	
	до 20	20–40
60–95	1,15	1,14
95–122	1,20	1,18
122–150	1,26	1,22

Массовую долю циклоалканов H , %, находят по формуле

$$H = \frac{(100 - A)H_1}{100}, \quad (51)$$

где H_1 – содержание циклоалканов в деароматизированной фракции, %.

Так как после удаления аренов во фракциях остаются углеводороды лишь двух классов – алканы и циклоалканы, анилиновая точка T_1 соответствует определенному соотношению этих углеводородов в алкано-циклоалкановой части фракции. С помощью специальных таблиц по T_1 можно найти значение H_1 .

Массовую долю алканов Π , %, определяют по формуле

$$\Pi = 100 - (A + H), \quad (52)$$

где A – массовая доля аренов, %; H – массовая доля циклоалканов, %.

Таблица 4

Коэффициенты K для количественного определения аренов во фракциях, выкипающих при 150–200°C

Депрессия анилиновой точки, °C	K	Депрессия анилиновой точки, °C	K	Депрессия анилиновой точки, °C	K
2	1,58	20	1,45	38	1,36
4	1,56	22	1,44	40	1,35
6	1,54	24	1,43	42	1,34
8	1,52	26	1,42	44	1,33
10	1,50	28	1,41	46	1,32
12	1,49	30	1,40	48	1,31
14	1,48	32	1,39	50	1,30
16	1,47	34	1,38	70	1,15
18	1,46	36	1,37	–	–

Удалить арены из узких фракций можно различными методами. В соответствии с Единой унифицированной программой исследования нефтей арены удаляют методом жидкостной сорбционной хроматографии на силикагеле. Другой метод удаления аренов – обработка исследуемого образца концентрированной (98–100%-ной) серной кислотой. Однако этот метод имеет ряд недостатков: 1) концентрированная серная кислота реагирует не только с аренами, но и с изоалканами, имеющими третичный углеродный атом; 2) работа с концентрированной кислотой представляет определенную опасность; 3) более трудоемок.

Для исследования химического состава бензинов, полученных в результате термических или термokatалитических процессов и содержащих еще непредельные углеводороды (алкены, циклоалкены, алкодиены и т. п.), также используется метод АТ.

Массовую долю алкенов в бензине O , %, находят по формуле

$$O = \frac{K_1(C - \Delta tK)}{(K_1 - K)}, \quad (53)$$

где K_1 – анилиновый коэффициент алкенов, который составляет для фракций 60–95; 95–122; 122–150 и 150–200 соответственно 2,3; 2,4; 2,8; 3,1; C – суммарное содержание в бензине аренов и алкенов; Δt – повышение анилиновой точки фракции после удаления из нее аренов и алкенов.

Для более точных определений в исходной фракции сначала находят содержание алкенов (по йодным или бромным числам), а затем их удаляют бромированием или с помощью полухлористой серы, после чего определяют групповой химический состав остатка.

Работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В НЕФТЕПРОДУКТАХ (ГОСТ 2070–82)

Цель работы: изучить метод количественного определения непредельных углеводородов в нефтяных фракциях.

Непредельные углеводороды практически отсутствуют в сырых нефтях, однако образуются во фракциях в процессах их переработки. Присутствие непредельных углеводородов в товарных нефтепродуктах отрицательно сказывается на их химической стабильности в условиях хранения и эксплуатации, но сами соединения представляют интерес как сырье для нефтехимического синтеза.

Содержание ненасыщенных углеводородов в нефтяных фракциях оценивается йодным числом (44), за которое принимается число грамм йода, присоединяющегося к 100 г нефтепродукта.

Метод определения йодного числа основан на способности непредельных углеводородов присоединять галогены по месту разрыва двойной связи и заключается в воздействии на испытуемый нефтепродукт известным объемом раствора йода в этиловом спирте, последующем оттитровании непрореагировавшего избытка йода раствором сульфата натрия и вычислении количества йода, вступившего в реакцию.

Оборудование, реактивы и материалы: бюретка вместимостью 25 мл (2 шт.); колбы с пробками на шлифе вместимостью 500 мл (3 шт.); ампулы для взятия навески вещества вместимостью 0,8–2,0 мл; капельница с пипеткой на шлифе вместимостью 10–15 мл для взятия навески нефтепродукта; йод 0,2 н. раствор в 95%-ном этиловом спирте; этиловый спирт; тиосульфат натрия, 0,1 н. водный раствор, фактор которого определен по бихромату калия; 0,5%-ный раствор крахмала свежеприготовленный.

Методика выполнения работы. В колбу вместимостью 500 мл, в которую заранее заливают 5 мл этилового спирта, помещают навеску испытуемого нефтепродукта. Для этого капельницу на $\sim 1/3$ объема заполняют нефтепродуктом, избегая его попадания на шлифы и стенки капельницы, и взвешивают на аналитических весах. Затем с помощью пипетки отбирают в колбу 0,5–1,5 мл нефтепродукта и вновь взвешивают капельницу. Разность между двумя взвешиваниями составляет массу навески исследуемого нефтепродукта. Стенки колбы обмывают 10 мл спирта, затем в колбу из бюретки приливают 25 мл 0,2 н. спиртового раствора йода и 150 мл дистиллированной воды (вода необходима для образования тонкой эмульсии между йодом и анализируемым веществом). Колбу плотно закрывают пробкой и смесь тщательно взбалтывают в течение 5 мин, после чего выдерживают еще 5 мин. Затем промывают пробку и стенки колбы 30 мл дистиллированной воды, добавляют 20–25 мл раствора йодида калия и содержимое колбы оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Вначале титрование ведут до соломенно-желтого цвета, затем прибавляют 1–2 мл крахмала и титруют до исчезновения синевато-фиолетового окрашивания. Параллельно ставят холостой опыт, который проводят таким же образом, но без навески испытуемого продукта. Йодное число, т. е. количество грамм I_2 , присоединившегося к 100 г испытуемого нефтепродукта, определяют по формуле

$$\text{ИЧ} = \left[\frac{(V - V_1) F 0,01209}{m} \right] \cdot 100, \quad (54)$$

где V – объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в контрольном опыте, мл; V_1 – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование в целевом опыте, мл; F – фактор 0,1 н. раствора тиосульфата натрия;

0,01209 – количество йода, эквивалентное 1 мл точно приготовленного 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г/мл; m – масса навески нефтепродукта, г.

За окончательное значение йодного числа испытуемого нефтепродукта принимается среднее арифметическое двух параллельных определений. Расхождение между двумя параллельными определениями йодного числа не должно превышать 10% от величины меньшего результата.

Содержание в испытуемом нефтепродукте непредельных углеводородов (О) в массовых процентах вычисляют по формуле

$$O = \frac{\text{ИЧ } M_{\text{ср}}}{254}, \quad (55)$$

где ИЧ – йодное число испытуемого нефтепродукта; $M_{\text{ср}}$ – средняя молекулярная масса нефтепродукта, которая может быть рассчитана по формулам, приведенным в 1.3 (с. 51), или принимается для авиационного бензина 100, для реактивного топлива – 175; 254 – молекулярная масса йода.

Расхождение между двумя параллельными определениями содержания непредельных углеводородов не должно превышать 0,3%.

Задание: определить и сопоставить содержание непредельных углеводородов в прямогонном бензине и бензине каталитического крекинга.

Работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЛИНОВОЙ ТОЧКИ (ГОСТ 12329–77)

Цель работы: освоить метод определения температуры фазо-разделения.

Оборудование, реактивы и материалы: пробирка с муфтой вместимостью 15 мл; стакан из термостойкого стекла вместимостью 750–1000 мл; термометр с длинной ножкой, цена деления 0,05; анилин свежеперегнанный марки чистый (ч.); пипетка вместимостью 2 мл; бюретки с ценой деления 0,1 мл.

Методика выполнения работы. *Метод равных объемов.* В чистую и сухую пробирку помещают по 2 мл анилина и анализируемой бензиновой фракции, плотно закрывают пробкой со вставленным в нее термометром и мешалкой и укрепляют в муфте, погруженной в водяную баню. Продукт и анилин берут с помощью пипеток вместимостью 2 мл или бюреток с ценой деления 0,1 мл.

Термометр помещают так, чтобы середина ртутного шарика находилась на уровне линии раздела слоев анилина и продукта. Температуру водяной бани медленно повышают, при этом непрерывно перемешивают мешалкой продукт с анилином. Отмечают температуру полного смешения жидкостей (при этом раствор становится прозрачным). Прекращают нагревание и дают воде медленно остывать. При появлении в пробирке мути, что свидетельствует о начале разделения фаз, снова начинают перемешивать раствор мешалкой. Вначале муть при перемешивании исчезает, но затем наступает момент неисчезающего помутнения. Как анилиновую точку отмечают наивысшую температуру, при которой муть после перемешивания не исчезает. Температуры полного смешения и помутнения не должны расходиться более чем на $0,1^{\circ}\text{C}$. Определение АТ повторяют с новым образцом исследуемой фракции. Расхождение АТ в параллельных опытах не должно превышать $0,2^{\circ}\text{C}$.

Метод максимальной анилиновой точки (истинной КТР в анилине). В пробирку помещают 2 мл исследуемой фракции, 1,6 мл анилина и определяют температуру полного растворения, как описано выше. После этого к смеси добавляют еще 0,2 мл анилина и снова определяют температуру растворения. Обычно она бывает выше, чем при первом определении. Анилин прибавляют по 0,2 мл до тех пор, пока после некоторого максимума температуры растворения не наметится ее снижение. Максимальную АТ фиксируют, она соответствует истинной КТР исследуемого продукта в анилине. При наличии достаточного количества вещества для каждого определения следует брать новые порции продукта и анилина.

Задание: определить и сопоставить анилиновые точки прямогонного бензина и бензина каталитического риформинга.

Работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ И ВЫДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ МЕТОДОМ СУЛЬФИРОВАНИЯ

Цель работы: освоить методику сульфирования нефтяных фракций с целью удаления из них ароматических углеводородов.

При обработке углеводородной смеси серной кислотой (концентрация ниже 100%) в отсутствие алкенов реагируют только арены с образованием моносulфоновых кислот ароматического

ряда. Полисульфоновые кислоты при этом не образуются. Обработку дистиллятов серной кислотой для определения содержания аренов ведут при комнатной температуре.

Обычно структура образовавшейся сульфоновой кислоты соответствует структуре арена. Однако в некоторых случаях реакция протекает сложно и сопровождается изомеризацией и диспропорционированием; это наблюдается главным образом у полиалкилированных аренов.

Арены нефтяных дистиллятов образуют сульфоновые кислоты, растворимые в воде. Растворимость сульфоновых кислот в нефтяных дистиллятах зависит от молекулярной массы и строения кислот. Сульфоновые кислоты, образованные из содержащихся в низкокипящих фракциях аренов с короткими боковыми цепями, не растворимы в дистилляте. Все они являются одноосновными кислотами, и разница между их свойствами определяется лишь строением боковой цепи.

Растворимые в дистилляте сульфоновые кислоты являются производными полициклических аренов с достаточно длинными боковыми цепями; растворимые в серной кислоте, они целиком переходят в кислый слой, содержащий избыток серной кислоты. Сульфоновые кислоты, полученные из аренов, обладающих длинными боковыми цепями, легко растворимы в дистилляте. Из дистиллята они могут быть выделены обработкой разбавленным этиловым спиртом.

Важное значение имеет концентрация серной кислоты. Слабая кислота практически не реагирует с аренами. Дымящая кислота, наоборот, может вызвать побочные реакции, например окисление; кроме того, дымящая кислота действует и на другие углеводороды – она вызывает дегидрогенизацию шестичленных нафтендов и реагирует с изопарафинами.

Оборудование, реактивы и материалы: сульфатор; воронка с оттянутым концом; 98%-ная серная кислота; 10%-ный раствор гидроксида натрия; прокаленный хлорид кальция; делительная воронка вместимостью 1–2 л; прибор для перегонки с перегретым водяным паром; серная кислота концентрированная (моногидрат).

Методика выполнения работы. Хорошо вымытый и высушенный сульфатор закрепляют вертикально в штативе, закрывают кран и при помощи воронки с удлиненным концом осторожно наливают в него 98%-ную серную кислоту (так, чтобы она не растекалась по стенкам сульфатора) до отметки «0». Кислоте дают стечь со стенок и точно замечают ее уровень по шкале сульфатора. После

этого таким же путем в сульфатор наливают 10 мл исследуемой фракции бензина и фиксируют его уровень. Сульфатор плотно закрывают пробкой, вынимают из штатива и осторожным наклоном переводят его содержимое в верхний шарик, где тщательно взбалтывают в течение 1 мин, время от времени приоткрывая кран для выпуска образовавшихся газов. По окончании перемешивания сульфатор устанавливают вертикально в штативе и дают смеси отстояться 1 ч. По истечении этого времени отмечают объем бензина. Определение следует повторить два раза и взять среднее арифметическое из результатов двух опытов. Объемную долю аренов в исследуемой фракции A_0 , %, находят по формуле

$$A_0 = \frac{(V_1 - V_2)}{V_1 \cdot 100}, \quad (56)$$

где V_1 – объем бензина, взятый на сульфирование; V_2 – объем бензина после сульфирования.

Измерив объем бензина, оставшегося после сульфирования, сернокислотный слой сливают, а бензин промывают в сульфаторе водой, затем 10%-ным раствором гидроксида натрия, после чего снова водой до нейтральной реакции, затем переносят в сухую пробирку и обезвоживают прокаленным хлоридом кальция. Обезвоженный бензин берут для определения второй анилиновой точки.

Для выделения ароматических углеводородов из нефтепродукта в делительную воронку вносят 200 мл исследуемой фракции (тяжелого бензина, лигроина), выкипающей в пределах 150–200°C, и осторожно приливают 400 мл серной кислоты. Смесь тщательно взбалтывают в делительной воронке в течение 0,5–1 ч. После отстаивания нижний (сернокислотный) слой аккуратно спускают в круглодонную колбу емкостью 1,5 л и осторожно разбавляют водой (около 300 мл), что предотвращает пенообразование при перегонке. Колбу устанавливают в приборе для перегонки с перегретым водяным паром и на содержимое колбы действуют перегретым паром. При этом сульфокислоты разлагаются с образованием серной кислоты и свободного углеводорода, который отгоняется с парами и собирается в приемнике. Выделенные углеводороды промывают водой и раствором соды, обезвоживают над хлористым кальцием и далее разгоняют в колонном аппарате.

Задание: определить количество ароматических углеводородов в исследуемой фракции; анилиновые точки исходной фракции и фракции после удаления аренов.

Работа № 8

ВЫДЕЛЕНИЕ n-АЛКАНОВ ИЗ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Цель работы: ознакомиться с методами выделения n-алканов из нефтяных фракций.

При детализированном исследовании химического состава бензиновых фракций не ограничиваются определением суммарного содержания алканов, а определяют еще изо- и нормальные алканы. Немецкий исследователь Ф. Бенген в 1940 г. обнаружил, что алифатические соединения с линейной структурой, содержащие в молекуле более шести углеродных атомов, образуют с карбамидом кристаллические комплексы, в то время как изоалканы, циклоалканы и арены таких комплексов не дают.

Позднее было установлено, что кристаллические комплексы с карбамидом могут образовывать и изоалканы, в молекулах которых имеется неразветвленная часть цепи, содержащая не менее девяти атомов углерода, а также циклические углеводороды с боковыми цепями нормального строения из 18 и более атомов углерода. Комплексы имеют гексагональную структуру, причем карбамид располагается в виде спирали на гранях правильных шестигранных призм. Удерживается спираль за счет межмолекулярных водородных связей, образованных атомом кислорода карбонильной группы другой молекулы. Внутри спирали образуется канал, имеющий эффективный диаметр 0,49 нм. Поперечное сечение молекул n-алканов колеблется в пределах 0,38–0,42 нм, поэтому они легко помещаются в канал и удерживаются в нем за счет сил Ван-дер-Ваальса. Молекулы изоалканов, циклоалканов и аренов имеют критические диаметры более 0,49 нм и поэтому не могут образовывать комплексов с карбамидом.

Соединения, образующие комплексы с мочевиной, сильно различаются по своей склонности к образованию комплексов. Поэтому, применяя количество мочевины, недостаточное для полного связывания всех комплексообразующих компонентов, можно фракционировать их. Если к смеси равных по массе количеств n-октана и n-гексадекана добавить лишь 10% от общего количества мочевины, необходимого для полного связывания обоих углеводородов, то кристаллизующиеся комплексы будут содержать приблизительно в 10 раз больше гексадекана, чем октана. Стабильность комплексов, образуемых мочевиной с алканами, растет

с увеличением молекулярной массы, т. е. с увеличением длины углеводородной цепи, а также с повышением концентрации мочевины в растворе.

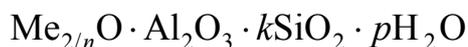
Если в углеводородной смеси содержится сравнительно не много компонентов, способных образовывать продукты присоединения с мочевиной, то компоненты, не образующие комплекс, могут играть роль растворителя. В результате этого достигается равновесие диссоциации:



положение которого зависит от температуры, природы растворителя, второго компонента, участвующего в образовании комплекса, и концентрации мочевины. Для выделения из углеводородной смеси *n*-алканов требуется высокая концентрация мочевины и низкая температура. По мере расходования мочевины в результате образования комплекса с *n*-алканами водный раствор становится все более разбавленным и содержание мочевины в нем уменьшается, что неблагоприятно сказывается на положении равновесия. Поэтому необходимо или непрерывно добавлять свежую мочевину для поддержания насыщенного водного раствора, или проводить процесс с применением раствора мочевины, насыщенного при высокой температуре, постепенно охлаждая его по мере образования комплексов, и раствор мочевины все время остается насыщенным. В сочетании со снижением температуры эти условия смещают равновесие реакции в нужное направление.

При нагревании комплексов с водой они разлагаются с выделением свободного углеводорода.

В настоящее время для выделения *n*-алканов из нефтяных фракций широко используют так называемые «молекулярные сита» – цеолиты. Цеолиты – это кристаллические алюмосиликаты общей формулы:



где *Me* – одновалентный щелочной (*n* = 1), двухвалентный щелочноземельный (*n* = 2) или другой специально введенный металл; *k* – величина, характеризующая тип цеолита (силикатный модуль).

В зависимости от значения *k* различают следующие типы цеолитов:

k	Тип цеолита
1,8–2,0	A
2,3–3,0	X
3,0–6,0	Y
4,5, 5, 5,0	Шабазит (цеолит D, R, S)
6,0–7,0	Эрионит (цеолит T)
8,3–10,7	Модернит
10,0–35,0	L

Кристаллическая решетка цеолитов образуется цепочками тетраэдров $[(Si, Al)O_4]$, соединенных общими атомами кислорода. Размеры и форма кристаллической решетки строго определены для каждого вида цеолитов. Ниже представлены диаметры полостей и размеры окон для некоторых цеолитов:

Цеолиты	Диаметр полости, нм	Размер окна, нм
LiA	1,2	0,44
NaA	1,1–1,2	0,40
KA	1,1	0,33
CaA	1,1	0,50
NaX (NaY)	1,1–1,3	0,90
CaX (CaY)	1,1–1,3	0,80
Ca – модернит	0,7	0,40
H – модернит	0,7	0,66

«Ситовой эффект» цеолитов состоит в том, что цеолит каждого вида способен селективно адсорбировать молекулы лишь тех углеводородов, критический диаметр которых меньше диаметра входного окна данного цеолита.

Определение n-алканов в керосиногазойлевых и масляных фракциях методом комплексообразования с карбамидом

Оборудование, реактивы и материалы: прибор для отгонки растворителя; аппарат для встряхивания жидкостей в сосудах; водоструйный насос; колбы конические вместимостью 100 и 250 мл с пробкой на шлифе; воронка Шотта № 3 и 4; делительная воронка; карбамид марки ч. или чистый для анализа (ч. д. а.); бензол или хлороформ марки химически чистый (х. ч.) или ч. д. а.; n-гексан или петролейный эфир; этиловый спирт.

Методика выполнения работы. В коническую колбу берут навеску алкано-циклоалкановой фракции и разбавляют ее растворителем (бензол или хлороформ). Для жидких фракций количество

фракций и растворителя берут в соотношении 1 : 1, для твердых – 1 : 5 до 1 : 10. Если фракция твердая и высокоплавкая, ее можно сначала слегка подогреть, чтобы ускорить процесс растворения. Затем в колбу добавляют твердый карбамид в соотношениях 1 : 2 или 1 : 2,5 для керосиновых фракций и 1 : 3 или 1 : 4 – для масляных. После тщательного перемешивания добавляют в качестве активатора этиловый спирт в 2,5-кратном количестве по отношению к карбамиду. Этиловый спирт следует вливать небольшими порциями, каждый раз энергично перемешивая смесь. Если добавить сразу много активатора, то при высокой концентрации n-алканов может образовываться корочка комплекса или шарики, затрудняющие обработку. По этой же причине не рекомендуется активировать карбамид до перемешивания его с фракцией. Затем реакционную колбу закрывают пробкой, закрепляют в аппарате для взбалтывания и включают электронагреватель. Перемешивание продолжают при комнатной температуре в течение 1 ч. Если фракция твердая, то в первые 10 мин перемешивание ведут вручную при обогревании колбы на водяной бане с температурой 40–50°C.

Полученный комплекс фильтруют через воронку Шотта, используя водоструйный насос. Осадок (комплекс) промывают 2–3 раза небольшими порциями растворителя. В случае высококипящих фракций (выше 350°C) рекомендуется вести промывку теплым растворителем (35–45°C), иначе на холодных стенках воронки могут высадиться вместе с комплексом другие твердые углеводороды (изоалканы, циклоалканы). После промывки комплекс количественно переносят на фильтровальную бумагу и сушат в вытяжном шкафу в течение 2–3 ч до исчезновения запаха растворителя. Высушенный комплекс помещают в делительную воронку и разлагают его 2–3 объемами горячей воды (60–80°C). Во избежание потерь реакционную колбу и воронку Шотта после извлечения осадка хорошо промывают растворителем, сушат в вытяжном шкафу, а затем белый налет комплекса со стенок воронки смывают горячей водой в ту же делительную воронку, в которой разлагают комплекс.

После охлаждения к содержимому воронки добавляют n-гексан (или петролейный эфир). Если раствор карбамида мутный, ему дают отстояться до просветления и добавляют немного хлорида натрия для «высаливания» углеводородов из водного слоя. Нижний слой (водный раствор карбамида) сливают, а верхний (раствор n-алканов) промывают 2–3 раза теплой водой для удаления слоев карбамида и сушат над хлоридом кальция, затем растворитель

отгоняют из колбы с дефлегматором на водяной бане в токе азота. Выделенные *n*-алканы взвешивают и определяют их содержание. Расхождение между двумя параллельными определениями не должно превышать 1–2%.

Выделение *n*-алканов из фракций нефти адсорбцией на цеолите СаА

Оборудование, реактивы и материалы: установка для выделения *n*-алканов; изооктан; этиловый спирт; цеолит СаА.

Методика проведения работы. Сырье, предварительно обесмоленное по ГОСТ 11244–76, растворяют в изооктане в соотношении 1 : 1. Количество сырья определяют исходя из активности цеолита (на 100 г цеолита 5–6 г *n*-алканов). При содержании в сырье 1–10, 11–25 и более 25% *n*-алканов на 100 г цеолита берут соответственно 50, 20 и 10 г сырья.

Цеолит перед анализом активируют 3–3,5 ч в адсорбере при 400–470°C и остаточном давлении 1,33–3,99 кПа (1–3 мм рт. ст.). Затем систему охлаждают до 270°C при этом же остаточном давлении для предотвращения адсорбции влаги на цеолите, после чего давление доводят до атмосферного и начинают подачу раствора сырья в адсорбер. Растворенное в изооктане сырье через капельную воронку подают в адсорбер с объемной скоростью 2,5 ч⁻¹. Неадсорбировавшиеся углеводороды выходят из адсорбера, охлаждаются в холодильнике и собираются в приемнике. Так как на поверхности и между кристаллами цеолита задерживаются также арены, малоразветвленные изоалканы и некоторые другие углеводороды, для их удаления по окончании подачи раствора сырья цеолит в адсорбере промывают путем пропускания через него повторно 5-кратного (по отношению к сырью) количества изооктана при остаточном давлении в адсорбере 1,33–3,99 кПа. Затем проводят десорбцию *n*-алканов. Так как десорбция *n*-алканов с числом атомов углерода более 10 затруднена из-за высокого значения теплоты адсорбции (около 42 кДж/моль), для их выделения из цеолита СаА применяют вытеснительную десорбцию. В качестве десорбента используют этиловый спирт, который подают до прекращения выхода *n*-алканов. Десорбцию проводят при атмосферном давлении, температуре 270°C и объемной скорости подачи этилового спирта 0,5 ч⁻¹. Этиловый спирт отделяют от *n*-алканов при выходе смеси из адсорбера в холодильник: *n*-алканы застывают на стенках

холодильника, а спирт собирается в приемнике. Полученные н-алканы удаляют из холодильника, промывают водой, промокают фильтровальной бумагой и взвешивают.

Массовую долю н-алканов (X , %) в масляных фракциях вычисляют по формуле

$$X = \frac{100A}{m}, \quad (57)$$

где A – количество полученных н-алканов, г; m – масса навески исходного сырья, г.

Чистоту полученных углеводородов можно определить методами ГЖХ и УФ-спектроскопии.

Метод обладает высокой селективностью по отношению к н-алканам, воспроизводимость – 0,1%.

Задание: определить содержание н-алканов в исследуемом образце дизельной фракции, определить их физико-химические свойства.

Работа № 9

ВЫДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Цель работы: исследовать селективность и растворяющую способность экстрагентов ароматических углеводородов.

В настоящий момент процесс жидкостной экстракции селективными растворителями широко используется как для выделения низкомолекулярных ароматических углеводородов с нефтяных фракций, так и для очистки нефтепродуктов от асфальтосмолистых веществ, полициклических ароматических углеводородов и нафтеноароматических углеводородов с короткими боковыми цепями, а также соединений, которые содержат гетероатомы.

Четкость выделения ароматических углеводородов или глубина очистки от нежелательных компонентов зависит от ряда причин. К главным следует отнести: избирательную и растворяющую способность растворителя (экстрагента), его кратность к сырью, температуру процесса, характер сырья (граница выкипания, состав).

Выделение ароматических углеводородов со сложных углеводородных смесей методом жидкостной экстракции основывается

на разной растворимости в экстрагенте компонентов, входящих в состав углеводородной смеси. Растворитель, который имеет большую плотность, чем углеводородная смесь, избирательно взаимодействует с определенной частью компонентов, входящих в состав смеси, которую разделяют. В результате исходная смесь делится на две фазы: экстрактную, которая преимущественно состоит из растворителя и хорошо с ним взаимодействующих веществ, и рафинатную – оставшаяся часть исходного сырья и несколько капель растворителя.

Растворение углеводородов в полярных растворителях обусловлено действием ван-дер-ваальсовых сил и специфическими взаимодействиями (водородная связь, электронные донорно-акцепторные взаимодействия). Но в настоящее время теория растворов неэлектролитов, теория слабых межмолекулярных взаимодействий, характерных для систем углеводород – полярный растворитель, развиты слабо и не позволяют предсказать результаты фазовых равновесий, растворимость углеводородов и селективность растворителей на основе физико-химических свойств индивидуальных компонентов. Поэтому для решения практических задач необходимо осуществлять систематические исследования зависимостей селективности и растворяющей способности растворителей от химического строения, состава растворителей, свойств углеводородов, которые разделяются, условий процесса.

Наиболее широко в качестве экстрагентов для выделения аренов, а также при очистке масляных фракций применяют индивидуальные растворители (гликоли, сульфолан, N-метилпирролидон, диметилсульфоксид, диметилформамид) или смеси растворителей с антирастворителями (вода, этиленгликоль), которые уменьшают взаимную растворимость с углеводородами.

В качестве сырья используют продукты каталитического риформинга, газоконденсаты и другие нефтепродукты, которые содержат ароматические углеводороды, модельные смеси бензол – гексан (1 : 1), толуол – н-гептан (1 : 1), о-ксилол – н-нонан (1 : 1) и др.

Наиболее простым и доступным методом экстрагирования в лабораторных условиях является периодическая экстракция. Ее можно осуществлять однократной или многократной обработкой исходного сырья селективными растворителями. В лабораторной практике также широко применяется противоточная периодическая экстракция (псевдопротивотечение), при которой создаются

условия, близкие к условиям непрерывного процесса в противоточной экстракционной колонне.

При противоточной экстракции выполняются следующие операции: смешивание растворителя с сырьем при выбранной температуре экстракции; отстаивание смеси при той же температуре; разделение рафинатного и экстрактного растворов; выделение растворителя с рафинатного и экстрактного растворов.

Оборудование, реактивы и материалы: экстрактор; мешалка; смесь углеводородов; растворитель; дистиллированная вода; осушитель (цеолит или CaCl_2).

Методика выполнения работы. Периодическую экстракцию осуществляют в стеклянном экстракторе 2 (делительная воронка рис. 2) с рубашкой 3 для обогрева и мешалкой 1. В качестве теплоносителя в рубашке 3 экстрактора 2 используют воду, которая циркулирует через ультротермостат. Экстрактный и рафинатный растворы сливают через нижний край экстрактора 2.

Периодическая экстракция. Взвешенные сырье и растворитель в заданных соотношениях загружаются в экстрактор 2. Первым загружается растворитель для избежания попадания сырья в узкую часть экстрактора 2, в котором оно может застрять, образовав застойную зону. Перемешивание продолжается 10–20 мин при задан-

ной температуре, потом останавливают мешалку 1 и дают смеси отстояться в течение 20–30 мин при той же температуре. После отстаивания смесь разделяют в колбы на нижний слой – экстрактную фазу и верхний – рафинатную фазу. Затем определяют массу фаз, отделяют от них растворитель.

Так как рафинатный раствор содержит небольшое количество растворителя (8–15%), его регенерируют многократной промывкой дистиллированной водой. Для этого рафинатный раствор сливают в делительную воронку, добавляют к нему 10%-ный объем воды, перемешивают в течение

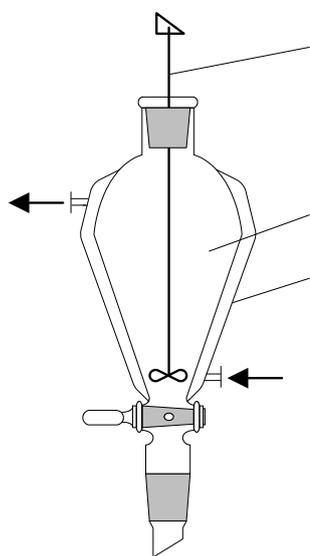


Рис. 2. Схема стеклянного экстрактора:
1 – мешалка; 2 – экстрактор;
3 – рубашка

3–4 мин и после этого отстаивают 20–30 мин. Затем отделяют водную фазу. После каждой промывки определяют показатель преломления промывных вод и сравнивают его с показателем преломления дистиллированной воды ($n_D^{20} = 1,3330$). Если эти показатели преломления совпадут, то рафинатный раствор считается очищенным от растворителя. Полученный после промывки рафинат подсушивают цеолитом NaA (или CaCl_2) и анализируют.

Растворитель с экстрактного раствора регенерируют путем атмосферной разгонки в присутствии воды (10–20% воды от массы экстрактного раствора). В результате с экстрактного раствора отгоняется экстракт и вода (половина добавленной воды), а в кубе остается обводненный растворитель. Последний регенерируют путем перегонки в вакууме.

Дистиллят разделяют с помощью делительной воронки и полученный экстракт (смесь ароматических углеводородов) подсушивают цеолитом (или CaCl_2) и анализируют.

На основе экспериментальных данных составляют материальный баланс процесса экстракции (табл. 5), оценивают эффективность разделения на основе следующих расчетных показателей: степень извлечения ароматических углеводородов от содержания их в исходной смеси; коэффициент распределения ароматических углеводородов и селективность (β) (табл. 6).

Таблица 5

Материальный баланс процесса экстракции

Взято				Получено				Выход				потери	
сырье		растворитель		экстрактная фаза		рафинатная фаза		экстракт		рафинат			
г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.	г	% мас.

Степень извлечения аренов определяют по формуле

$$СИ = \frac{A_3 B_3}{A_c \cdot 100}, \quad (58)$$

где B_3 – выход экстракта от исходной загрузки по сырью, % мас.; A_c – содержание ароматических углеводородов в исходном сырье, % мас.

Коэффициент распределения аренов определяю по формуле

$$K_p = \frac{A_3 B_3}{A_p (\text{Кратн.} + B_3)}, \quad (59)$$

где Кратн. – соотношение растворитель : сырье, % мас.

Таблица 6

Результаты процесса экстракции

Название параметра	Размерность	Величина
Температура экстракции	°С	
Соотношение растворитель : сырье	мас. ч	
Выход экстракта	% мас.	
Показатель преломления n_D^{20} : экстракта рафината		
Содержание аренов: в экстракте A_3 в рафинате A_p	% мас. % мас.	
Степень извлечения аренов	% мас.	
Коэффициент распределения аренов K		
Коэффициент селективности (β^*)		

Примечание. β^* определяют спектрофотометрическим или хроматографическим методами, или на основе нахождения показателя преломления исследуемой пробы (n_D^{20}) и калибровочной зависимости $n_D^{20} = f(\text{состав})$.

Коэффициент селективности рассчитывают по формуле

$$\beta = \frac{A_3 (100 - A_p)}{A_p (100 - A_3)}. \quad (60)$$

Трехступенчатая экстракция. Данный метод позволяет создать условия, которые близки к условиям противоточного процесса путем многократного проведения периодической экстракции исходного сырья и промежуточных рафинатных растворов. Полученные при этом продукты используют как промежуточное сырье (рафинатные растворы) и растворитель (экстрактные растворы).

Экстракцию проводят в трех экстракторах, аналогичных представленному на рис. 2 по схеме, изображенной на рис. 3.

Количество чистого растворителя, который подается на разные ступени очистки, должно быть одинаковым и соответствовать выбранной кратности растворителя к сырью. Температура первой

ступени экстракции (3, 6 на рис. 3) соответствует температуре низа экстракционной колонны при непрерывном противоточном процессе, а температура последней ступени (2, 3, 5 на рис. 3) – температуре верха этой колонны.

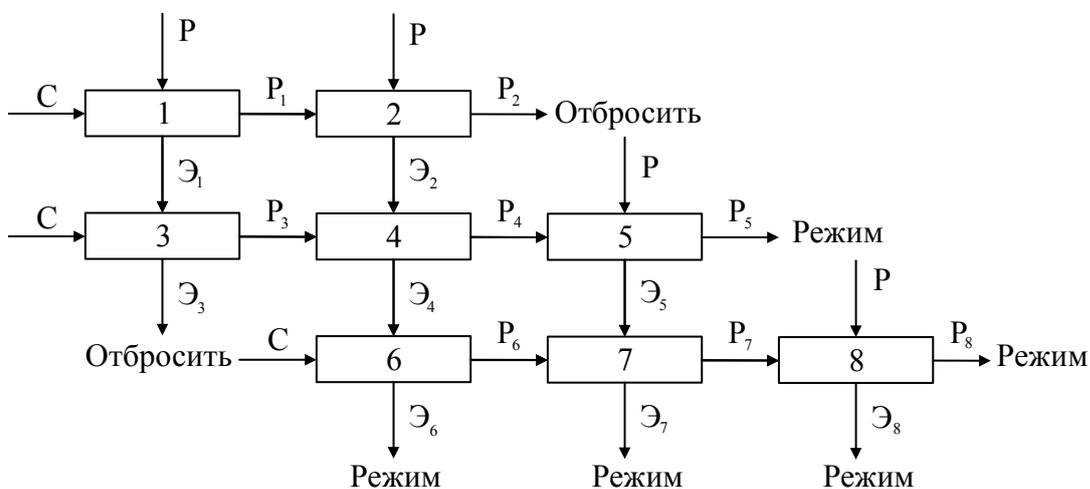


Рис. 3. Схема трехступенчатой экстракции с применением псевдопротивотечения:

Р – растворитель; С – сырье; Э_{*i*} – экстрактивный раствор;
Р_{*i*} – рафинатный раствор

Для создания перепада температур по ступеням третий экстрактор соединяют с одним термостатом, а первый и второй экстракторы последовательно с другим термостатом. Разность температур между первым и третьим экстракторами составляет 10–15°С. Процесс проводят по схеме (рис. 3) аналогично одноступенчатой экстракции. Первые рафинатную и экстрактивную фазы отбрасывают, потому что процесс еще не установился. Процесс считается установившимся, если масса этих фаз становится постоянной.

После экстракции определяют массы рафинатной и экстрактивной фаз, отделяют от них растворитель, определяют массу рафината и экстракта. Составляют материальный баланс по сырью и по растворам, проводят анализ полученных продуктов. Результаты эксперимента оформляют аналогично полученным при одноступенчатой экстракции.

Задание: исследовать влияние температуры (или соотношения растворитель : сырье, природы растворителя, влияния соэкстрагента) на показатели экстракционного выделения ароматических углеводородов из бензиновой фракции.

Работа № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ В НЕФТИ И НЕФТЯНЫХ ОСТАТКАХ

Цель работы: определить содержание в исследуемом веществе асфальтогеновых кислот, асфальтенов, нейтральных смол, масел.

В высококипящих фракциях нефти и в остатках от перегонки нефтепродуктов концентрируются смолистые вещества. Это наиболее высокомолекулярные компоненты нефти, которые имеют гетероциклическое строение.

Анализ мазутов, гудронов, концентратов, крекинг-остатков на содержание смолистых веществ имеет большое значение при оценивании этих продуктов в качестве сырья для дальнейшей переработки на моторные топлива, масла и битумы. При крекинге именно смолистые вещества в первую очередь способствуют коксообразованию. Наличие смол в смазочных маслах ухудшает их основные эксплуатационные характеристики. В нефтяных битумах, наоборот, смолистые вещества обуславливают их специфические свойства. Производственная оценка сырой нефти также в значительной мере зависит от количественного содержания в ней смолисто-асфальтеновых веществ.

Смолисто-асфальтеновые вещества являются наименее изученной составной частью нефти с точки зрения химического строения. Их изучение усложняется большой молекулярной массой и аморфной природой. Поэтому наши представления о природе смолистых и асфальтеновых веществ ограничиваются главным образом данными об их физических свойствах.

По физическим свойствам смолисто-асфальтеновые вещества делятся на:

1) нейтральные смолы, которые хорошо растворяются в нефтяных дистиллятах, бензоле, хлороформе, сероуглероде и совсем не растворяются в кислотах и щелочах: полужидкие вещества, плотность которых 1000 кг/м^3 ;

2) асфальтены – нейтральные вещества, которые не растворяются в легком бензине; в отличие от нейтральных смол они осаждаются в большом объеме петролейного эфира, но так же, как и нейтральные смолы, полностью растворяются в бензоле, хлороформе и сероуглероде. По внешнему виду асфальтены представляют собой темно-бурые и черные порошки;

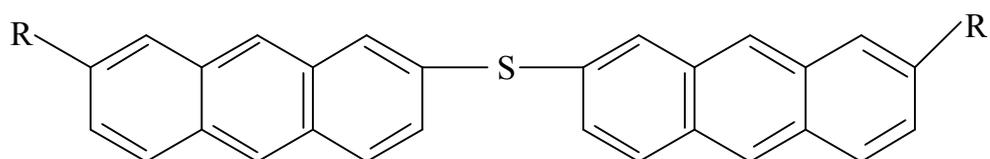
3) асфальтогеновые кислоты похожи на смолы, но отличаются от них кислым характером.

Асфальтогеновые кислоты растворяются в щелочах, спирте, хлороформе, но мало растворяются в бензине, их относительная плотность больше 1. При длительном нагревании до 120°C асфальтогеновые кислоты переходят в ангидриды, а потом в вещества, которые не способны омыляться. Основными компонентами смолистых и асфальтеновых веществ нефти являются нейтральные смолы и асфальтены.

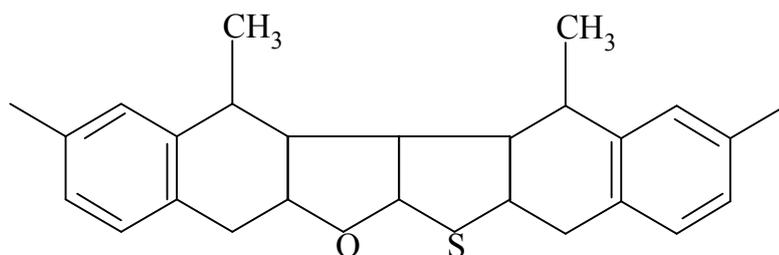
Существует связь между нейтральными смолами, асфальтенами и высокомолекулярными полициклическими углеводородами. Так, при окислении тяжелых фракций нефти, которые содержат высокомолекулярные полициклические углеводороды, образуются нейтральные смолы, а при дальнейшем окислении нейтральных смол – асфальтены.

Изучение физических характеристик нейтральных смол и асфальтенов показало существенную разницу в некоторых их свойствах. Так, например, асфальтены при растворении в нефтепродуктах образуют коллоидные растворы, а смолы – истинные растворы.

По-видимому, смолистые и асфальтеновые вещества представляют собой конденсированные циклические структуры, в состав которых входят ароматические, нафтеновые и гетероциклические кольца с несколькими боковыми алифатическими цепями. Кроме углерода и водорода, они содержат кислород, серу и азот. Индивидуальные конденсированные кольца соединены между собой короткими алифатическими мостиками: $-\text{CH}_2-$; $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ или гетероатомами, например:



Или им может быть приписана следующая структура:



Оборудование, реактивы и материалы: бензол; этиловый спирт; 0,1 н. раствор гидроксида натрия (NaOH); фенолфталеин; соляная кислота; деароматизированный бензин, выкипающий до 90°C; хлороформ; силикагель.

Методика выполнения работы. *Определение свободных асфальтогеновых кислот.* Навеску анализируемого вещества (например, битум) около 5 г растворяют в 25 мл бензола и обрабатывают 200 мл этилового спирта. Асфальтогеновые кислоты остаются в растворе, а асфальтены, смолы и масла выпадают в осадок.

После отстаивания спиртобензольный раствор сливают с выделенных смолистых веществ, смолистый осадок промывают спиртом и, присоединив его к спиртобензольному раствору, титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина; определив кислотность, судят по ней о наличии асфальтогеновых кислот.

С этого же спиртобензольного раствора можно выделить свободные асфальтогеновые кислоты. Для этого спиртобензольный раствор разбавляют водой (равные объемы), экстрагируют бензолом для отделения неомыляемых веществ, а потом, упарив, выделяют взаимодействием минеральной кислоты (HCl) асфальтогеновые кислоты.

Определение асфальтенов. Для количественного определения асфальтенов используют их нерастворимость в низкокипящих приграничных углеводородах. При достаточном разбавлении навески исследуемого нефтепродукта таким растворителем асфальтены выпадают в осадок.

Если в нефтепродукте присутствуют карбены и карбоиды, то они будут осаждаться совместно с асфальтенами. Поскольку асфальтены и высокомолекулярные смолы близки по химическому строению, то их количественное разделение усложняется. Поэтому выбор осадителя и условий анализа имеет большое значение.

В качестве осадителей применяют пентан, гексан, гептан или петролейный эфир, которые не содержат ароматических углеводородов.

В реальных условиях осаждение проводят на холоду. Но более четкое отделение асфальтенов от углеводородов и смол можно достигнуть, если растворять навеску при нагревании. В этих условиях анализ проводят в колбе, которая обеспечена обратным холодильником и мешалкой. Время, необходимое для полного осаждения асфальтенов, составляет 24 ч.

Навеску исследуемого вещества (5 г) или осадок вносят в коническую колбу объемом 250 мл. В колбу наливают 200 мл бензина с концом кипения 90°C. Содержимое колбы перемешивают до полного растворения навески. Если навеска растворяется плохо, то колбу нагревают на водяной бане. Потом колбу охлаждают, закрывают пробкой и выдерживают в темноте 24 ч.

Выпавшие асфальтены отфильтровывают от раствора через два плотных бумажных фильтра. Фильтрование ведут осторожно, не взбаламучивая осадок. Осадок переносят на фильтр последним, добавляя порцию чистого растворителя. Потом этим же растворителем осадок промывают до тех пор, пока растворитель не будет стекать совсем прозрачным и не перестанет давать на фильтровальной бумаге после выпаривания масляные пятна. Полученный фильтрат, если проводят систематический анализ, используют для определения масел и смол в исследуемом образце.

С целью отделения асфальтенов от твердых углеводородов, которые могли бы выпасть совместно с асфальтенами, а также от карбенов, карбоидов и случайных механических примесей, осадок с фильтра смывают горячим бензолом во взвешенную склянку. Фильтр промывают до тех пор, пока бензол не будет стекать совсем бесцветным. Если при фильтровании асфальтенов их частички не удалось полностью перенести с колбы на фильтр, то колбу также ополаскивают горячим бензолом и соединяют оба бензольных раствора асфальтенов. После этого бензол с раствора выпаривают на водяной бане в вытяжном шкафу и потом осадок асфальтенов доводят до неизменной массы в сушильном шкафу при 105°C.

Содержание асфальтенов (X , % мас.) определяют по формуле

$$X = \frac{G_i}{G} \cdot 100\%, \quad (61)$$

где G_i – масса полученного осадка, г; G – навеска выбранного продукта, г.

Определение нейтральных смол и масел. Для определения смол необходимо обеспечить их полное отделение от углеводородной части продукта (масел) и получение в чистом виде для взвешивания. С этой целью используется склонность смолистых веществ к адсорбции на пористых твердых поглотителях и возможность их десорбции различными растворителями. Самым распространенным является метод определения смол с использованием в качестве адсорбента крупнозернистого силикагеля.

В бензиновом растворе, отфильтрованном от асфальтенов, должны находиться нейтральные смолы и масла. Для их выделения бензиновый раствор упаривают до 25 мл отгонкой растворителя в круглодонной или эрленмейеровской колбе и, охладив остаток до комнатной температуры, обрабатывают его 25 г силикагеля, высушенного при 200–250°C в фарфоровой чашке. Потом всю эту массу переносят в прибор Сокслета (рис. 4), в экстрактор 3, на дно которого ранее внесена гильза из фильтровальной бумаги. При заполнении гильзы необходимо наблюдать, чтобы кусочки адсорбента не попали в сифонную трубку 2 экстрактора 3. Для этого на дно экстрактора 3 предварительно кладут вату таким образом, чтобы она прикрывала выходное отверстие трубки 2. Потом фарфоровую чашку несколько раз ополаскивают бензином до полного

удаления остатков навески и заливают этой жидкостью патрон в экстракторе с тем, чтобы и эта часть навески попала на силикагель. Потом в колбу 1 заливают бензин в таком количестве, чтобы совместно с бензином, который находится в экстракторе, она не превысила 1,5 объема экстрактора. Затем собирают аппарат и устанавливают его на штативе. Для обеспечения полноты адсорбции собранный аппарат оставляют на 4 ч.

Следующей операцией является экстракция масел бензином. Для этого нагревают колбу на водяной бане или на регулируемой закрытой электроплитке и подают воду в холодильник 4. Пары растворителя с колбы 1 по трубке 5 попадают в холодильник 4, откуда уже в виде горячего конденсата стекают в экстрактор 3, где и осуществляется вымывание масел со смеси. Когда уровень жидкости в экстракторе 3 несколько превысит высоту трубки 2, начнется перетекание всей жидкости с экстрактора 3 в колбу 1,

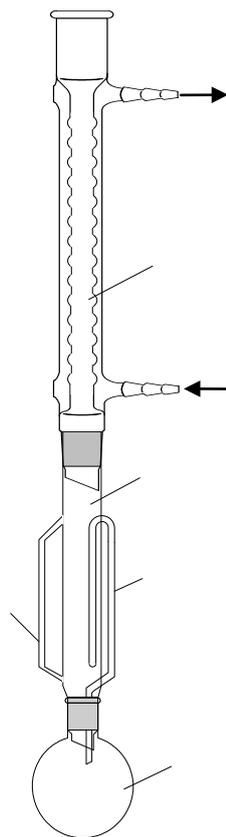


Рис. 4. Прибор Сокслета:
1 – колба; 2 – сифонная трубка;
3 – экстрактор; 4 – обратный
холодильник; 5 – отводная трубка

поэтому трубка 2 будет исполнять роль сифона. Таким образом, последовательно все масла будут экстрагированы и перенесены в колбу 1. Выпариваться совместно с растворителем масла из колбы 1 не будут по причине большой разницы в давлении паров. Хотя смолы также хорошо растворяются в бензине, но при правильном ведении анализа экстрагироваться они не будут, потому что сильно удерживаются на поверхности силикагеля силами адсорбции в отличие от менее поверхностно-активных масел.

Экстракция масел считается законченной, если растворитель с сифонной трубки 2 будет стекать в колбу полностью бесцветным. При необходимости определить количество масел избыток бензина отгоняют, масла переносят во взвешенную склянку (или фарфоровую чашку), откуда на водяной бане отделяют упариванием остатки растворителя. Затем склянку с маслами доводят до постоянной массы в термостате при 110°C. Содержание масел (X_m , % мас.) определяют по формуле

$$X_m = \frac{G_m}{G} \cdot 100\%, \quad (62)$$

где G_m – масса полученного осадка масел, г; G – навеска выбранного продукта, г.

При большом содержании смол в образце, неправильной дозировке силикагеля, а также при загрузке в патрон чрезмерно увлажненной растворителем массы адсорбция смол может оказаться неполной. В этом случае часть смол проэкстрагируется с маслами, что можно заметить по их темному цвету. Тогда необходимо провести дополнительную адсорбцию смол с получением масел с новой порцией силикагеля и повторить все операции. После извлечения масел приступают к экстракции смол. Для этого применяют спиртобензольную смесь в соотношениях 1 : 4 (или хлороформ). Спирт в этой смеси исполняет роль вытеснителя смол с пор силикагеля, потому что его поверхностная активность еще выше, чем у смол, а бензол великолепно растворяет десорбированные смолы.

Для определения содержания смол в анализируемом веществе спиртобензольный экстракт переносят в колбу Вюрца, отгоняют основную массу растворителя, остаток переносят в маленькую, заранее взвешенную чашку или тигель и доводят до постоянной массы в термостате при 110–120°C. Содержание смол (X_c , % мас.) определяют по формуле

$$X_c = \frac{G_c}{G} \cdot 100\%, \quad (63)$$

где G_c – масса полученного осадка смол, г; G – навеска выбранного продукта, г.

На основе полученных результатов составляют материальный баланс (табл. 7).

Таблица 7

Материальный баланс исследования

Компонент	г	%	Компонент	г	%
Взято: анализируемое вещество			Получено: асфальтогеновые кислоты асфальтены нейтральные смолы масла потери		
<i>Итого</i>		100	<i>Итого</i>		100

Контрольные вопросы

1. Зачем нефть подвергают фракционированию?
2. Характеристика основных углеводородов, входящих в состав нефти.
3. Серосодержащие соединения, входящие в состав нефти.
4. Азотсодержащие соединения нефти.
5. Кислородсодержащие соединения нефти.
6. Методы определения анилиновой точки.
7. Влияние углеводородов различных классов на анилиновую точку.
8. Методы выделения парафиновых углеводородов из нефтяных фракций.
9. Как определяют качественно и количественно содержание ненасыщенных углеводородов в бензиновых фракциях?
10. Как можно проконтролировать полноту удаления ароматических углеводородов из нефтяных фракций?
11. Какие способы можно использовать для выделения ароматических углеводородов из нефтяных фракций?
12. Как можно количественно определить содержание диенов в нефтепродуктах?
13. Какие гетероатомные соединения могут присутствовать в нефтях?

14. Какие соединения относятся к нефтяным кислотам?
15. Как можно выделить и разделить кислоты и фенолы из нефтяных фракций?
16. Какие соединения представляют азотистые основания нефти? Как их можно выделить из нефти (нефтяных фракций)?
17. Какие нейтральные азотистые вещества могут присутствовать в нефти?
18. Способы их выделения и идентификации?
19. Что собой представляют смолисто-асфальтеновые вещества нефти?
20. Какие комбинированные константы можно использовать для характеристики углеводородов?
21. Методы определения группового углеводородного состава бензиновых фракций.
22. Какие методы используют для выделения ароматических углеводородов из бензиновых фракций?
23. Физико-химические свойства твердых парафиновых углеводородов.
24. Какие факторы и как влияют на выделение n-алканов из нефтяного сырья методом карбамидной депарафинизации?
25. Сущность и назначение хроматографического разделения на силикагеле нефтяных фракций.
26. Какой показатель используется при хроматографическом разделении для качественной оценки выделенных продуктов?
27. Как анализируют смолисто-асфальтеновые вещества нефти?

Глава 2

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЯ И КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Ископаемые угли отличаются большим разнообразием в химическом составе. Органическая масса угля (ОМУ) содержит от 50 до 95% С, от 1,5 до 6% Н₂ и от 0 до 25% О₂. Кроме этих основных элементов, в органической массе содержатся также небольшие количества азота и серы, хотя в некоторых углях их доли могут быть значительными.

Изучение химической структуры угля в основном осуществляется двумя путями: 1) расчленением ОМУ на фрагменты малой молекулярной массы, доступные для идентификации их строения химическими методами; 2) изучением структуры самой ОМУ химическими и главным образом физическими методами: ИК-спектроскопией, дифракцией и рассеянием рентгеновских лучей, ЯМР-спектроскопией.

Первый путь – изучение состава жидких продуктов термического разложения угля или его деструктивного гидрогенолиза. Из насыщенных соединений в продуктах пиролиза обнаружено 23 парафина С₈–С₄₀, 4 изопарафина, 5 производных циклогексана и бицикло [0,4,4] октана, а также 9 ненасыщенных аналогов С₉–С₁₇. В продуктах гидрогенизации найдено 14 парафинов С₁₆–С₂₉, 15 парафинов С₉–С₂₃, 24 парафина С₁₀–С₃₃ в основном прямоцепных.

Однако жидкие продукты и пиролиза, и гидрогенизации, содержат гораздо больше кольчатых соединений, многие из которых имеют различные заместители (метильные, этильные, изопропильные, реже алифатические заместители С₄–С₅, циклогексильные, фенильные).

Ароматические ядра представлены в основном соединениями с числом колец до трех. Многим из них сопутствуют их гидроароматические аналоги, как с циклогексановыми, так и с циклопентановыми кольцами.

Разнообразие структур дополняется гетероциклическими соединениями. Среди кислородсодержащих циклов идентифицированы бензофураны, их метилзамещенные гомологи, дифениловый эфир и его этилзамещенный гомолог. Поскольку гидроксидные группы восстанавливаются в условиях гидрогенизации относительно

медленно, в продуктах гидрогенизации идентифицировано большое число фенолов, многие из которых имеют сложную структуру.

Весьма разнообразны структуры, содержащие азот. Наряду с простейшими соединениями – индолами с заместителями C_1 – C_3 , хинолинами с заместителями C_1 – C_4 и фенолом, изохинолином, идентифицированы трех- и более кольчатые соединения: 2,3-; 3,4- и 5, 6-бензохинолины и их метильные и этильные гомологи, тетрагидробензохинолин, карбазол с заместителями C_1 – C_4 и др. Кроме того, идентифицированы структуры с двумя гетероатомами – двумя атомами азота или атомами азота и кислорода. В коксовой смоле обнаружен также цианонафталин.

Серосодержащие соединения представлены дибензтиофенолом и его тетрагидропроизводными и гомологами с заместителями C_1 – C_5 .

Таким образом, в продуктах превращения ОМУ преобладают соединения с 2–3 ароматическими циклами, но наряду с ними образуются структуры, содержащие 6–7 циклов. В результате структура ОМУ неоднородна по степени цикличности отдельных ее фрагментов. Доля гидрированных циклов в структуре ОМУ мала. Продукты ожигания (но не продукты коксования) характеризуются наличием заместителей с короткими цепями. Заместители C_3 – C_4 , а тем более C_5 и выше, редки.

Помимо заместителей – углеводородных радикалов, ароматизированные многокольчатые соединения, получаемые деструкцией ОМУ, содержат и функциональные группы. Наиболее устойчива кислая гидроксидная группа, поэтому низшие и высшие фенолы всегда присутствуют в продуктах пиролиза или гидрогенолиза углей. Карбоксильные, сложноэфирные, карбонильные, нефенольные гидроксильные группы гораздо менее стабильны, поэтому их прямое определение в ОМУ следует осуществлять химическими или спектральными методами.

Для суждения о физической и молекулярной структуре ОМУ многое дает изучение структуры асфальтенов – высокомолекулярных продуктов деструкции угля, нерастворимых в алифатических растворителях, но растворимых в бензоле и толуоле. В отличие от легких, маслообразных продуктов деструкции, асфальтены в гораздо большей степени сохраняют первоначальную структуру ОМУ.

Асфальтены сохраняют частично и физическую структуру, могут содержать два или несколько кольчатых фрагмента, ориентированных друг относительно друга и связанных несколькими, в том числе перекрещивающимися, связями. Эта особенность строения,

по-видимому, может быть перенесена на ОМУ. Угольные асфальтены, как и нефтяные, представляются плоскими структурными единицами, содержащими ароматические и алициклические кольца, имеющие заместители. Эти структурные единицы ассоциируют в частицы таким образом, что плоскости, образованные ароматическими атомами углерода, подходят друг к другу на расстоянии 0,35–0,37 мкм, в то время как алифатические цепи отстают друг от друга на 0,55–0,60 мкм. Такие частицы, имеющие в небольшой степени кристаллический характер, в свою очередь ассоциируют, образуя коллоидную мицеллу. В табл. 8 приведен химический состав нефтяных и угольных асфальтенов.

Таблица 8

Элементный состав асфальтенов

Показатель	Асфальтены	
	угольные	нефтяные
Углерод, %	86,9	81,7
Водород, %	6,8	7,6
Кислород, %	3,8	1,7
Сера, %	1,1	7,7
Азот, %	1,36	1,2
Содержание ванадия, ppm	9	1200
Содержание никеля, ppm	3	390
Соотношение Н : С	0,93	1,1
Соотношение О : S	6,9	0,44

Как видно, угольные асфальтены отличаются от нефтяных большей обуглеженностью. Основным гетероатомом в них является кислород, тогда как в нефтяных – сера. В нефтяных асфальтенах существенно больше металлов. Поэтому угольные асфальтены с технологической точки зрения опасны образованием углестых продуктов уплотнения, а нефтяные – отложением металлов (на катализаторе).

Изменение свойств асфальтенов со степенью метаморфизма угля характеризуется большей степенью цикличности и ароматизации циклов (рис. 5). Буроугольные асфальтены имеют больше как алифатических заместителей, в том числе с длинной цепью, так и насыщенных циклов. В асфальтенах из битуминозного угля циклы в основном ароматические, заместителей меньше и они короткоцепные (C₁–C₂), могут присутствовать структуры пирена и флуорантена.

Подобно асфальтогенам, макроструктура ОМУ характеризуется наличием в ней как аморфных, так и кристаллических составляющих. Доля последних растет в ходе метаморфизма:

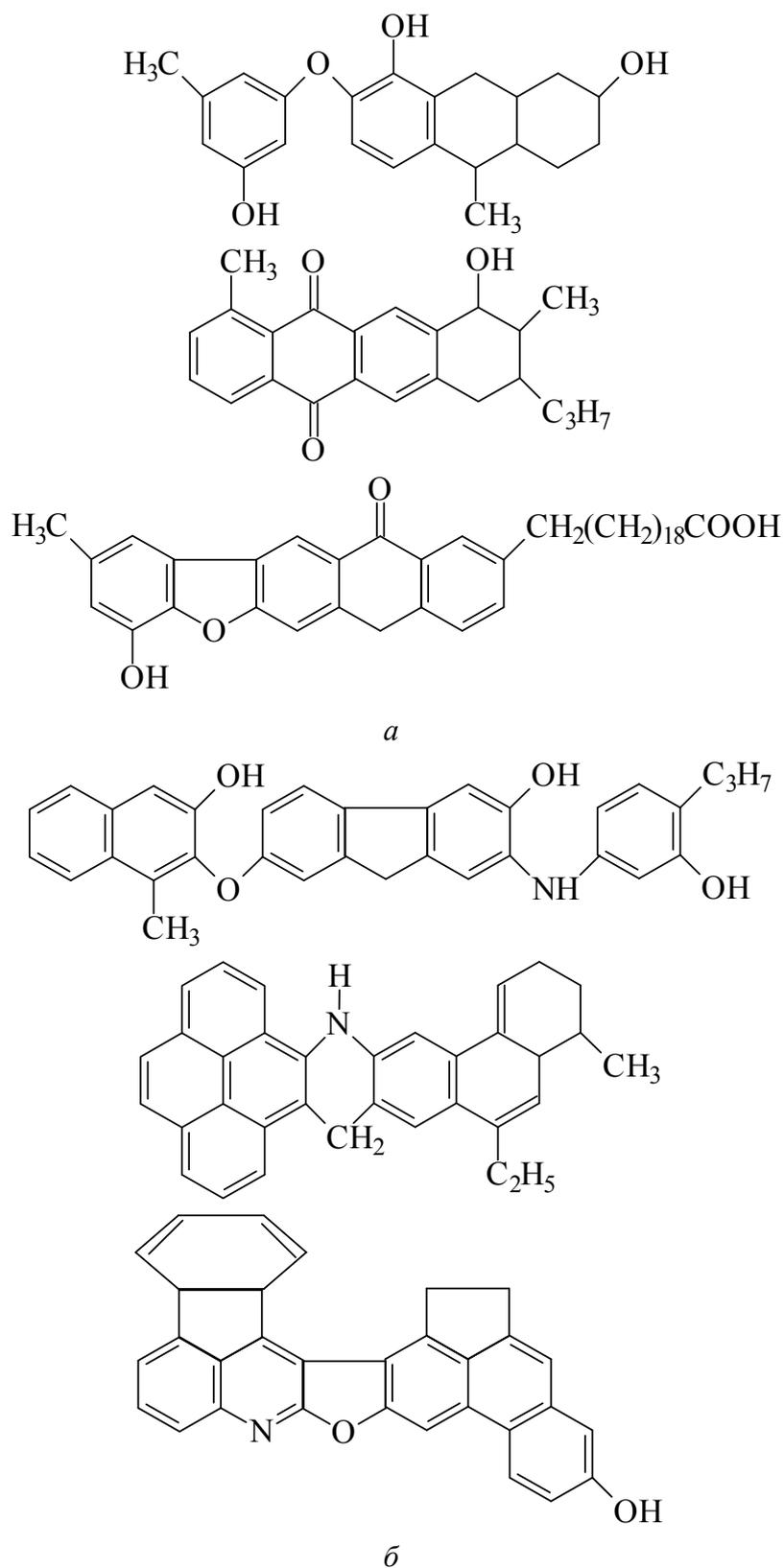


Рис. 5. Усредненные гипотетические формулы асфальтенов, выделенных из бурых углей (*a*), битуминозных углей (*б*)

Образование таких структур связывают с ростом плоских ароматизированных фрагментов (ламелей) за счет дегидрирования алициклических колец, дегидроциклизации алифатических «мостиков» и реакцией конденсации с постепенным взаимным ориентированием этих фрагментов, образующих пачки из нескольких параллельных углеродных слоев.

Малометаморфизованные угли с содержанием углерода менее 80–85% в большей степени характеризуются коллоидным, а не кристаллическим характером. Такие угли набухают при действии органических растворителей, а путем экстракции растворителями выделяется некоторое количество органического вещества, так называемого битума. Коллоидные свойства ОМУ, во многом аналогичные свойствам полимеров, позволяют сделать вывод, что основная часть органического вещества угля представляет собой полимер нерегулярного строения. В таком полимере ароматизированные фрагменты (кластеры), включающие в свою структуру частично насыщенные и гетероциклические кольца, соединяются между собой «мостиками» из алифатических атомов углерода, кислородно-метиленовыми «мостиками», эфирными, тиоэфирными и, возможно, иминовыми «мостиками». Считают, что на ранних ступенях углефикации «мостики» достаточно длинны и ароматизированные фрагменты имеют возможность взаимно ориентироваться. Сами фрагменты очень разнообразны, и для одного и того же угля в таком полимерном каркасе могут содержаться кольчатые включения с большим и меньшим числом алициклических колец, с включением гетероциклических колец или без них.

По мере углефикации за счет реакций дегидрирования, дегидроциклизации и конденсации увеличивается доля углерода ароматического характера, растет число ароматических колец в кольчатых кластерах, меняется надмолекулярная структура, идет ее постепенное упорядочение: атомы полимерного каркаса, имеющие избыточные положительные и отрицательные заряды, взаимодействуют друг с другом, образуя донорно-акцепторные связи, которые взаимно ориентируют кольчатые фрагменты и увеличивают жесткость полимерного каркаса. В результате постепенно образуются ламели и пачки ламелей, диаметр которых увеличивается особенно быстро на последних стадиях углефикации, когда содержание углерода становится более 90%. При этом «мостики» укорачиваются и становятся все более прочными, а функциональные группы элиминируются, остается лишь все уменьшающееся

число наиболее стабильных гидроксидных (фенольного характера) и метильных заместителей.

ОМУ, помимо макромолекулярного каркаса (неподвижная фаза), содержит некоторое количество относительно низкомолекулярных веществ (подвижная фаза), не входящих в полимер. Именно они и дают вещество битума при экстракции. Предполагают, что мономолекулярные вещества, образующие битум, либо не прочно «прикреплены» к полимерному каркасу донорно-акцепторными связями, либо иммобилизованы в порах.

Вода, присутствующая в угле, участвует в образовании донорно-акцепторных связей и поэтому может участвовать в процессе упорядочения ОМУ, т. е. в дальнейшей ее углефикации.

Термические превращения рассматриваются как своего рода деполимеризация, сопровождающаяся разложением функциональных групп с образованием продуктов, конкурирующих между собой за атом водорода. При этом скорости образования продуктов пиролиза – газов, жидких продуктов (смолы), коксового остатка – будут определяться природой «мостиковых» связей. Значительное отличие скоростей ожигения ОМУ, определяемое неоднородностью строения ОМУ предложено использовать для интенсификации процесса ожигения. Если ограничиваться ожигением только быстро реагирующей части ОМУ (отщепление групп – COOH и COOR , стабилизация радикалов, образованных первичным термолизом за счет доноров водорода), можно увеличить в несколько раз объемновременной выход жидких продуктов.

Термические превращения угля начинаются при температуре 200°C . Выделяется некоторое количество воды и CO_2 . В диапазоне $250\text{--}325^\circ\text{C}$ процессы разложения угольного вещества усиливаются (выделяются интенсивно пары воды, CO_2 , некоторое количество H_2S и органических соединений серы), однако глубоких изменений внутренней структуры органической массы угля еще не происходит.

При температурах выше 350°C начинается разложение основной органической массы угля. Макромолекулы угля расщепляются с образованием коротко живущих свободных радикалов, претерпевающих рекомбинацию и переходящих при этом в стабильные системы. Процессы рекомбинации развиваются в двух конкурирующих направлениях: образование высококонденсированных твердых продуктов, различающихся повышенным со-

держанием углерода и низким – водорода, и образование жидких и газообразных (летучих продуктов) и происходит перераспределение водорода в ходе термического разложения.

Глубокое разложение ОМУ, выделение жидких в обычных условиях веществ (смолы) завершается при температуре около 550°C. При 550°C остается твердый остаток – полукокс. При дальнейшем нагревании протекают процессы дальнейшего уплотнения вещества полукокса, формирование и развитие микрокристаллических графитоподобных структур, отщепляются газообразные продукты (H_2 , NH_3 , CH_4 , CO , N_2).

Примерно к 900°C завершается образование достаточно высокоуглеродистого твердого остатка – кокса. Нагревание до 2500–3000°C ведет к освобождению кокса от гетероатомов, росту упорядоченности его структуры, укрупнению (особенно при температурах выше 1800°C) микрокристаллитов графита.

Характер разрушения химических связей при термическом разложении в большей мере зависит от скорости нагревания угля. При медленном нагреве избирательно разрушаются наименее прочные связи. При большой скорости нагревания ускоряется и деструкция, но отстает от темпа повышения температуры и поэтому сдвигается в область более высоких температур. При перегреве угля одновременно разрываются и слабые, и более прочные связи. Поэтому разрушение исходной органической массы приобретает более случайный характер. При этом образуются более крупные осколки молекул, из которых формируются тяжелые фракции жидкой фазы смол, главным образом асфальтены, обогащенные кислород- и азотсодержащими компонентами.

Выход и состав жидких продуктов термического разложения топлив зависит от отношений $H : C$ и $O : C$ в исходном угле. С ростом атомного отношения $H : C$ значительно увеличивается доля органической массы угля, переходящая в жидкие продукты (смола). А рост отношения $O : C$ приводит к увеличению содержания CO_2 в газе и выходе пирогенетической воды, появлению в смоле кислородсодержащих соединений.

Жидкие продукты термической переработки твердых горючих ископаемых имеют в своем составе большие количества органических соединений, содержащих кислород, азот и серу, и поэтому не могут быть непосредственно использованы в качестве синтетического жидкого углеводородного топлива.

Работа № 11

АНАЛИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Цель работы: освоить основные методы анализа каменноугольной смолы.

Анализ каменноугольной смолы включает определение плотности, содержание воды, оснований, нафталина, содержание не растворяющихся в толуоле веществ, выходы фракций и пека.

Обезвоживание смолы перед анализом

Оборудование, реактивы и материалы: 1200 г каменноугольной смолы; фарфоровый или стеклянный стакан вместимостью 1,5 л; водяная баня; медная круглодонная колба на 2 л; стеклянный одношариковый дефлегматор; холодильник водяной длиной около 600 мм; делительная воронка на 100–200 мл.

Методика выполнения работы. Перед анализом смолу отделяют от надсмольной воды.

Пробу смолы нагревают в течение нескольких часов в высоком стакане при температуре около 80°C, погрузив стакан в горячую воду. Выделившуюся над смолой воду сливают. Полное удаление воды осуществляют дистилляцией до 180°C из круглодонной медной колбы с одношариковым дефлегматором и водяным холодильником, в качестве приемника используют делительную воронку. Обогрев колбы и отгонку ведут осторожно во избежание перебросов (колбу нагревают газовой горелкой с боков, а не снизу).

Отогнавшееся с водой легкое масло отделяют от воды и после некоторого охлаждения оставшейся в колбе смолы присоединяют к ней легкое масло и перемешивают содержимое колбы.

Обезвоженную таким образом смолу используют для анализа.

Определение содержания воды

Оборудование, реактивы и материалы: круглодонная короткогорлая стеклянная колба на 500 мл; ловушка Дина – Старка; обратный шариковый холодильник; 100 мл толуола или ксилола; насыщенный раствор NaCl; кусочки неглазурованного фарфора или пемзы; 100 г исследуемой смолы (если в смоле содержится более 10% воды, то для анализа берут 50 г смолы).

Методика выполнения работы. В колбу помещают смолу и толуол; содержимое колбы тщательно перемешивают и прибавляют несколько кусочков фарфора или пемзы.

В ловушку Дина – Старка наливают до определенной метки 1–2 мл раствора NaCl и соединяют ловушку с колбой и холодильником. После этого жидкость в колбе нагревают до кипения. Кипячение ведут равномерно, так чтобы конденсирующийся растворитель не накапливался в холодильнике, а спокойно стекал навстречу поднимающимся парам жидкости. В этих условиях отгоняющаяся вода падает на дно приемника.

Кипячение прекращают тогда, когда объем воды в ловушке перестанет увеличиваться. Отсчет объема воды производят после полного охлаждения жидкости в приемнике.

Расчет: содержание воды в смоле определяют по замеру нижнего водного слоя в ловушке за вычетом налитого ранее раствора NaCl и вычисляют в процентах от смолы.

Определение содержания не растворяющихся в толуоле веществ

Оборудование, реактивы и материалы: песчаная баня; коническая колба на 500 мл; обратный водяной холодильник с внутренней трубкой длиной 600–800 мм; воронка для фильтрования; стаканчик для взвешивания; 400 мл толуола; 5 г исследуемой смолы; беззольные фильтры (белая лента).

Методика выполнения работы. Смолу и толуол помещают в коническую колбу, соединенную с обратным холодильником, и кипятят в течение часа на песчаной бане. Содержимое колбы в горячем состоянии быстро фильтруют через предварительно промытые толуолом, высушенные и взвешенные два фильтра. Осадок на фильтре промывают 200 мл подогретого толуола, сушат при 120°C до постоянной массы.

Расчет: привес фильтров показывает количество во взятой навеске веществ, не растворяющихся в толуоле. Результат анализа выражают в процентах.

Определение ведут в двух параллельных пробах, причем окончательным считают среднеарифметическое из обоих результатов.

Определение зольности смолы

Оборудование, реактивы и материалы: муфельная печь; стеклянный стаканчик на 30–40 мл; коническая колба на 500 мл; фарфоровая воронка диаметром около 75 мм для фильтрования под вакуумом (Бюхнера); колба для фильтрования под вакуумом (Бунзена); промывалка; фарфоровый тигель низкий № 5; эксикатор; толуол; безводный гранулированный CaCl_2 ; беззольные фильтры диаметром 11 мм; 7–8 г исследуемой смолы или углеродистый остаток, полученный при определении веществ, не растворяющихся в толуоле.

Методика выполнения работы. Образец смолы или углеродистый остаток взвешивают с точностью до 0,0002 г в стеклянном стаканчике и затем помещают в стеклянную колбу на 500 мл. В колбу добавляют толуол, тщательно взбалтывают около 5 мин и затем содержимое колбы отфильтровывают под вакуумом. Перед началом фильтрования фильтр смачивают водой. Колбу несколько раз промывают толуолом, который сливают на фильтр. Промывание осадка на фильтре продолжают до получения бесцветного фильтрата.

Фильтрат с осадком сушат в течение 20 мин при температуре 100–130°C. Затем его помещают в предварительно прокаленный фарфоровый тигель, осторожно сжигают фильтр при постепенном продвижении тигля в зону наивысшего накала муфеля и прокаливают до постоянной массы при температуре $800 \pm 20^\circ\text{C}$ при открытой дверце муфеля.

Тигель с зольным остатком взвешивают после полного охлаждения в эксикаторе с CaCl_2 .

Расчет: содержание золы в смоле, %, определяют по формуле

$$A = \frac{m \cdot 100}{b}, \quad (64)$$

где A – содержание золы в смоле, % мас.; m – масса полученного зольного остатка, г; b – навеска смолы, г.

Полученный результат, %, пересчитывают на безводную смолу по формуле

$$A_1 = \frac{A \cdot 100}{100 - W}, \quad (65)$$

где A_1 – содержание золы в безводной смоле, % мас.; W – содержание воды в смоле, % мас.

Определение содержания золы проводят в двух параллельных навесках. За результат испытания принимают среднее арифметическое двух определений.

Ректификация смолы

Оборудование, реактивы и материалы: прибор для лабораторной ректификации смолы, в состав которого входят: медная круглодонная колба вместимостью около 1 л; медная колонна высотой 1 м и диаметром 23–25 мм; колонна заполняется до высоты 90 см насадкой – медными кольцами с поперечной перегородкой, которые готовят из медной или латунной фольги толщиной 0,1–0,2 мм (диаметр и высота кольца 4 мм). Колонна имеет электрический обогрев; металлическая насадка с отводной трубкой, пришлифованная к колбе (высота насадки 150 мм; диаметр 14–15 мм; длина отводной трубки 120 мм; диаметр 8 мм); одношариковый дефлегматор; воздушный холодильник (стеклянная трубка диаметром 15–18 мм и длиной 600 мм); термометр со шкалой до 360°C, градуированный в 1°C; делительная воронка на 100 мл; железная коробка на 500 мл; часовое стекло; металлическая колба на 500 мл; конические колбы на 100 и 250 мл.

Методика выполнения работы. Медную круглодонную колбу взвешивают с точностью до 1 г. В колбу наливают 0,5 кг смолы и взвешивают с той же точностью. В качестве приемников для фракций используют взвешенные конические колбочки.

Собрав прибор, начинают обогревать колбу. В начале перегонки, до температуры 150–180°C, колбу нагревают осторожно, обогревая ее с боков и в верхней части колеблющимся пламенем газовой горелки во избежание переброса жидкости. В таких условиях отгоняют воду и легкое масло в делительную воронку.

Если смола содержит более 0,5% воды, то по достижении 180°C перегонку останавливают; дистилят, выделившийся до 180°C, собирают в делительную воронку, удаляют отстоявшуюся воду и взвешивают ее. Остающиеся в воронке нафталин и масла расплавляют при помощи горячей воды и переводят в дистилляционную колбу. Содержимое колбы осторожно перемешивают взбалтыванием, после чего продолжают перегонку со скоростью 2 капли в секунду.

Отбирают и взвешивают следующие фракции: легкую, фенольную, нафталиновую, поглотительную и антраценовую; остаток в колбе после разгонки – пек – также взвешивают.

Воду и легкую фракцию отбирают до температуры 180°C, фенольную фракцию – от 180°C до появления в текущих погонах кристаллов нафталина, что соответствует обычно температуре около 200°C; нафталиновую фракцию отбирают с момента появления в текущих погонах кристаллов нафталина и до момента их исчезновения (примерно до 224–227°C). При переходе на отбор нафталиновой фракции включают обогрев колонки, который необходимо регулировать; в процессе отбора нафталиновой фракции нагрев колонки осуществляется до 1а.

Правило перехода с нафталиновой фракции на поглотительную: 1–2 капли дистиллята, взятые по ходу дистилляции на чистое стекло, охлажденные до 20°C, не должны образовывать кристаллов.

После исчезновения в пробе кристаллов нафталина отбирают поглотительную фракцию до появления кристаллов сырого антрацена; отбор поглотительной фракции обычно заканчивают при температуре 270°C. При отборе поглотительной фракции нагрев колонки усиливают до 1,5а.

После отбора поглотительной фракции нагревание колбы прекращают, дают колбе слегка остыть, затем выключают обогрев колонки и разъединяют колбу с колонкой.

Соединяют колбу с металлической насадкой и с тем же термометром на 360°C. После этого колбу нагревают и отбирают антраценовую фракцию до 360°C. При этой температуре нагревание прекращают. Остаток в колбе – пек – охлаждают до температуры около 200°C и выливают во взвешенную железную коробку.

Массу пека, оставшегося на стенках колбы, определяют по привесу колбы и прибавляют к массе пека, вылитого в коробку.

Количество каждой фракции и пека вычисляют в процентах (мас.) от исследуемой смолы.

Анализ фракций, полученных при ректификации каменноугольной смолы

В полученных фракциях каменноугольной смолы определяют содержание фенолов, оснований, нафталина.

Для определения фенолов отбирают половину пробы каждой фракции и смешивают их.

Нафталин определяют отдельно в фенольной, нафталиновой и поглотительной фракциях.

В антраценовой фракции в случае необходимости определяют содержание сырого и чистого антрацена.

Для остатка после отгонки антраценовой фракции – пеке – определяют температуру размягчения.

Определение фенолов в каменноугольной смоле

Суть метода состоит в извлечении фенолов из навески исследуемого масла определенным количеством стандартного раствора щелочи и нахождении показателя преломления фенолятов.

Содержание фенола в фенолятах определяют с помощью графика, выражающего зависимость между показателем преломления щелочного раствора и концентрацией в нем фенолов.

Для построения графика определяют показатель преломления смесей щелочи и фенолов, выделенных из масел.

Оборудование, реактивы и материалы: рефрактометр, делительная воронка на 250 мл; стаканчики для взвешивания; стаканчики на 50 мл; стеклянные палочки; едкий натр, 15%-ный раствор; серная кислота, 30%-ный раствор; бензол; прокаленный NaCl.

Показатель преломления 15%-ного раствора щелочи должен быть равен 1,373. Масса 5 мл такой щелочи равна 5,80 г. Концентрацию раствора проверяют титрованием; допускаемые отклонения от заданного значения (15%) – не более 0,05%.

Методика выполнения работы. До взятия навески пробы масла или фракции освобождают от влаги путем взбалтывания их в течение 5 мин с прокаленным NaCl, расход высушивающего вещества – около 5% от навески пробы.

В стаканчик берут навеску $2-3 \pm 0,01$ г испытуемого вещества в таком количестве, чтобы общее содержание фенолов в ней не превышало 2 г, за исключением поглотительного масла, в навеске которого содержание фенолов не должно превышать 0,6 г; при концентрации фенолов 20–25% берут навеску около 5–6 г; для поглотительной фракции берут 10–15 г, а для мытых масел с концентрацией фенолов 0,5% – около 100 г.

Навеску масла из стаканчика для взвешивания переводят в делительную воронку. Стаканчик ополаскивают бензолом, в количестве не менее 20 мл, который также переводят в делительную воронку,

к содержимому воронки добавляют точно отмеренные пипеткой 5 мл 15%-ного раствора щелочи (масса 5 мл щелочи определяется предварительно) и тщательно взбалтывают смесь в течение 5 мин. После полного отстаивания спускают феноляты (нижний слой) в другую делительную воронку, в которую добавляют 20 мл бензола, и тщательно взбалтывают для извлечения из фенолятов оставшегося в них масла.

После полного расслаивания из нижнего слоя спускают в небольшой стаканчик 1 мл жидкости и отбирают из стаканчика по несколько капель для определения показателя преломления.

Расчет: найденному показателю преломления в табл. 9 соответствует определенное процентное содержание фенолов с смеси щелочь – фенолы.

Таблица 9

**Таблица для определения содержания фенолов
рефрактометрическим методом
(для анализа фенольного и нафталинового масел и фенолятов
обесфеноливающей установки) в 15%-ном растворе NaOH**

Показатель преломления	Фенол, %	Показатель преломления	Фенол, %	Показатель преломления	Фенол, %
1	2	3	4	5	6
1,373*	0,0	1,396	10,80	1,419	21,60
1,374	0,50	1,397	11,28	1,420	22,05
1,375	0,95	1,398	11,75	1,421	22,55
1,376	1,40	1,399	12,20	1,422	23,00
1,377	1,90	1,400	12,68	1,423	23,45
1,378	2,35	1,401	13,15	1,424	23,95
1,379	2,80	1,402	13,60	1,425	24,40
1,380	3,30	1,403	14,10	1,426	24,85
1,381	3,70	1,404	14,55	1,427	23,35
1,382	4,25	1,405	15,00	1,428	25,80
1,383	4,70	1,406	15,50	1,429	26,28
1,384	5,18	1,407	15,98	1,430	26,75
1,385	5,62	1,408	16,45	1,431	27,21
1,386	6,10	1,409	16,92	1,432	27,70
1,387	6,59	1,410	17,38	1,433	28,15
1,388	7,05	1,411	17,85	1,434	28,60
1,389	7,53	1,412	18,32	1,435	29,10
1,390	8,00	1,413	18,80	1,436	29,55
1,391	8,45	1,414	19,25	1,437	30,00
1,392	8,95	1,415	19,71	1,438	30,50
1,393	9,40	1,416	20,20	1,439	30,95

1	2	3	4	5	6
1,394	9,88	1,417	20,65	1,440	31,45
1,395	10,35	1,418	21,10		

* 1,373 = n_D^{20} 15%-ного раствора NaOH.

Содержание фенолов, %, в исходной фракции или масле вычисляют по формуле

$$X = \frac{AK \cdot 100}{(100 - A)B}, \quad (66)$$

где X – содержание фенолов в испытуемой пробе масла или фракции, % (по массе); A – содержание фенолов в фенолятном слое, %; K – масса 5 мл щелочи, г; B – навеска фракции или масла, г.

При малых концентрациях фенолов в масле (около 1,0%) вносят следующие поправки:

Концентрация фенолов в масле, %	Величина поправки, % (абс.)
0,3–0,7	+0,1
1,0	+0,15
1,5	+0,25

Если найденное содержание фенолов (X) относится к смоле, то для анализа составляют смесь фенольной, нафталиновой и поглощительной фракций, а потом пересчитывают на всю смолу.

Контрольные вопросы

1. Какие компоненты содержит органическая масса угля?
2. Как изучают химическую структуру угля?
3. Какие гетероорганические соединения содержатся в органической массе угля?
4. Что собой представляют угольные асфальтены?
5. Охарактеризуйте макроструктуру органической массы угля.
6. В чем состоит термическое превращение углей?
7. Как осуществляют обезвоживание каменноугольной смолы?
8. Как определяют содержание воды в смоле?
9. Как определяют содержание веществ смолы, которые не растворяются в толуоле?
10. Как определяют зольность смолы?
11. Какие фракции выделяются при ректификации каменноугольной смолы?
12. Как определяют фенол в каменноугольной смоле?

Глава 3

ОРГАНИЧЕСКАЯ МАССА ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

Горючие сланцы считаются наиболее подходящим заменителем нефти. Это основывается прежде всего на близости состава и свойств сланцевой смолы к суммарным нефтям и относительно простых способах получения этих смол из горючих сланцев.

Переработка горючих сланцев осуществляется в основном путем их полукоксования в газогенераторах и термического разложения на установках с твердым теплоносителем и в камерных печах. Более прогрессивной является переработка в газогенераторах и на установках с твердым теплоносителем. Технологические схемы по переработке горючих сланцев в туннельных и камерных печах обуславливают высокую себестоимость получаемых продуктов.

Продуктами переработки горючих сланцев являются: сланцевое масло (смола), газовый бензин, пирогенная вода, полукоксовый остаток. Наибольший интерес как исходное сырье для органического синтеза представляет сланцевая смола.

Сланцевая смола является продуктом термической переработки горючих сланцев. В зависимости от месторождения горючих сланцев сланцевая смола может различаться по свойствам и по составу.

Сланцевая смола представляет собой подвижную жидкость темно-коричневого с красноватым оттенком цвета, более похожую на каменноугольные смолы, чем на нефть. В сырых смолах флюоресценции не наблюдается, но определенные фракции смол, особенно смол камерных печей, флюоресцируют зеленоватым цветом. Смола прибалтийских сланцев не содержит твердых парафинов, поэтому она подвижна и обладает довольно низкими температурами застывания (-25 – (-30°C)).

Плотность сланцевых смол зависит от способа и условий получения, полноты конденсации, наличия механических примесей и воды (для сырых смол).

Плотность смол прибалтийских сланцев по фракциям значительно выше по сравнению со смолами других месторождений и нефтяными за счет присутствия кислородных соединений.

Плотность сырых сланцевых смол близка к 1 (0,98–1,06), в то время как плотность нефтей находится в пределах 0,88–0,95, бурогоугольных смол – 0,80–0,94.

Плотность туннельных смол несколько меньше (0,94–0,96), чем генераторных (0,98–1,01). Относительное повышение плотности наблюдается для смол камерных печей (1,02–1,06).

В результате нестабильности кислородных соединений сланцевых смол значения плотности фракции атмосферной перегонки не превышает 0,97. При перегонке под вакуумом те же фракции имеют плотность 1,015–1,020. При хранении с доступом воздуха плотности легкоокисляющихся сланцевых смол возрастают, причем прирост плотности тем больше, чем выше плотность исходного продукта (независимо от испарения). Так, плотность фракции генераторной смолы увеличивалась после хранения в течение года с 0,820, 0,844 и 0,931 до 0,823, 0,852 и 0,956 соответственно.

Для сырых сланцевых смол значение молекулярной массы колеблется довольно значительно (от 201 до 270). Для технических фракций смолы значение молекулярной массы зависит от границ отбора и связано с плотностью.

Вязкость сланцевых смол обусловлена методами их получения, условиями конденсации, соотношением легких и тяжелых продуктов в них. Вязкость продуктов перегонки сланцевых смол определяется также малой термической стойкостью последних. С увеличением степени и продолжительности нагрева вязкость смол значительно возрастает.

Сланцевая смола, подобно нефти, состоит в основной массе из углерода и водорода, причем соотношение между этими основными элементами приближается к среднему соотношению для нефтей и отстает при этом по абсолютным величинам обоих элементов. Наиболее типичные нефти имеют элементарный состав (в процентах) С – 84–85; Н – 12–13. Характерным отношением С : Н является величина 6,5–7,0.

Групповой состав наиболее полно отражает ее свойства и определяет пути ее практического использования. Групповой состав углеводородов генераторной и туннельной смолы (фракция 180–330°С) представлен в табл. 10.

Групповой состав по фракциям генераторной смолы эстонских сланцев был изучен Эйзенем и представлен в табл. 11.

Основная масса сланцевой смолы выпускается в продажу в виде топочного мазута, который обычно представляет собой смесь различных сырых масел. В последнее время в составе мазутных композиций возрастает доля продуктов переработки смолы – остатка атмосферной дистилляции, обесфеноленной дизельной

фракции, дистиллятов коксования, бурого масла пиролиза, тяжелых фракций фенолов и т. д.

Таблица 10

Групповой состав (в процентах) углеводородов генераторной и туннельной смолы

Состав	Генераторная	Туннельная
Алканы нормального строения	6	6
Цикланы и изоалканы	8	10
Алкены нормального строения	2	2
Диены	1	Следы
Алкены циклические	12	12
Арены	15	12
Конденсированные ароматические нейтральные кислородные соединения и фенолы	9 39	7 42

Таблица 11

Групповой состав (в процентах) углеводородов обесфеноленных фракций генераторной смолы

Состав	Фракции, °С							
	220–234	235–247	247–260	283–292	315–329	329–350	340–370	376–390
Алканы и цикланы	16,0	14,0	12,5	11,0	10,0	7,0	–	4,0
В том числе:								
– алканы нормального строения	6,2	4,8	5,0	4,2	–	3,1	–	–
– алканы изостроения	1,7	2,7	2,2	1,4	–	0,2	–	–
– цикланы	8,1	6,5	5,3	5,4	–	3,7	–	4,0
Алкены	33,0	33,6	33,4	23,0	18,0	7,0	–	–
В том числе:								
– нормального строения	5,5	3,0	5,1	3,5	–	1,4	–	–
– изостроения	13,0	12,0	11,0	4,1	–	2,5	–	–
– циклоалканы и диены	14,6	18,6	17,3	15,4	–	3,1	–	–
Арены	35,5	37,2	38,5	40,0	42,0	40,0	39,0	39,0
В том числе:								
– одноядерные	20,5	21,6	21,6	18,0	13,2	–	12,1	–
из них алкилпроизводные бензола	6,3	3,7	2,3	–	–	–	–	–
цикланоарены	14,2	17,9	19,3	18,0	13,2	–	12,1	–
– с конденсированными ядрами	15,0	15,6	16,9	22,0	26,8	–	26,9	–

Остаток вакуумной дистилляции сланцевых смол является хорошим дорожным битумом, хотя и несколько уступающим по качеству соответствующим нефтяным продуктам. Сланцевые битумы, в отличие от нефтяных, состоят в основном из кислородных соединений, главным образом с гидроксильной и карбонильной функциями. Содержание углеводов в них не превышает 5–25%. Молекулярная масса сланцевых битумов на 150–200 ед. ниже, чем у нефтяных битумов с той же температурой размягчения.

Сланцевые битумы пригодны также для изготовления мастик для изоляции нефтегазопроводов. Однако в связи с распространением более эффективного изолятора – поливинилхлоридной ленты применение битумов для этой цели не получило развития.

Некоторое количество тяжелой генераторной смолы используется без переработки в качестве мягчителя для регенерации резины. Сланцевая смола применяется в качестве разбавителя основного мягчителя – сосновой смолы. Как известно, в химическом отношении мягчитель должен сочетать в себе следующие качества:

- неопределенный характер и склонность к окислению;
- преобладающее содержание циклических соединений;
- содержание достаточного количества полярных групп.

Сырая смола отвечает всем требованиям, но тем не менее качество ее как мягчителя невысоко. Часть тяжелой генераторной смолы выпускается в виде крепителя для литейных форм.

Из сланцевых смол в небольшом количестве можно получить карболинеум, мастику и лаки. Карболинеумы – инсектициды на основе эмульсий минеральных масел, применяемые для защиты плодовых деревьев от вредителей.

Химический состав углеводов сланцевой смолы показывает целый ряд особенностей этого класса соединений, имеющих определенную ценность. Алкены нормального строения составляют наибольшую величину, причем двойная связь определяется преимущественно α -положением. Одновременно с этим алканы также в основном представлены соединениями нормального строения, что позволяет рассматривать алкановую часть углеводов как концентрат этих соединений.

Углеводородная часть сланцевой смолы в ее низкокипящей части (до 100–200°C) может служить источником получения отдельных алканов и алкенов нормального строения. Следует подчеркнуть при этом, что начальная концентрация отдельных углеводов значительно превышает (особенно для алкенов

с двойной связью в α -положении) все известные нам примеры из нефтяной практики.

Суммарные алкены легкой фракции лучше всего используются для получения спиртов, так как в этом случае мы получаем нормальные спирты с гидроксильной группой в конце цепи.

А оксосинтез позволяет получать на базе сланцевых алкенов широких фракций спиртов нормального строения для флотации, пластификаторов и моющих средств.

Из сланцевой смолы можно получать смазочные масла различных марок путем полимеризации концентрата углеводородов (рафината) метанольной очистки.

Сланцевая смола и ее фракции являются также источником получения ароматических углеводородов. Выделение бензола и его ближайших гомологов из камерного газового бензина осуществляется в промышленных масштабах. Конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен), содержащиеся в камерной смоле, также могут, в принципе, получаться в виде товарных фракций.

Сланцевые фенолы – очень сложная смесь соединений, в которой сам фенол составляет ничтожную величину. Также мало и крезолов, и ксиленолов (5–7% на дистиллятные фенолы или не более 1% на суммарные смоляные).

В промышленности используются только эти гомологи, в то время как высшие представители алкилированных фенолов раньше никогда не применялись и до сих пор неизвестны примеры их использования в качестве многотоннажного сырья. Двухатомные фенолы широко применяются в органическом синтезе (гидрохинон, резорцин, пирокатехин), но только в виде именно этих соединений. В сланцевой смоле и подсмольной воде простейших представителей диоксипроизводных бензола почти нет, а есть только смеси их алкилированных производных, причем главным образом резорцина. То же следует сказать и о производных нафтолов и некоторых трехатомных фенолов. Очевидно, что перерабатывать такие смеси трудно и обычные примеры и приемы использования фенольного сырья для этой смеси мало пригодны.

Однако из сланцевых фенолов получают фенолоформальдегидные пластмассы и клеевые смолы из фенолов. Например, смола СФМ-2 применяется в фанерной промышленности для производства самых разнообразных изделий. Интересно отметить, что эта смола почти не имеет сланцевого неприятного запаха, а изделия из нее полностью лишены какой-либо сланцевой специфики по запаху.

Из сланцевых фенолов получают дубители, дифенилкетонные смолы (ДФК). Смолы ДФК применяются для различных целей. ДФК-1 – для производства водоупорной фанеры; ДФК-2Х – также для склеивания древесины и для лаковых покрытий; ДФК-3Н – для склеивания линолеума, полихлорвиниловых плит и аминокластиков; ДФК-7П – для приклеивания настила полов и стеновых плит к известкоштукатурным настилам и т. д.

Возможно использование сланцевых фенолов в различных синтетических смолах. Так, рекомендуется применять их в производстве полиэфирных смол и эфиров фосфорной кислоты, синтетических лигнинофенольных смол, в производстве поверхностно-активных веществ.

Отдельные фракции фенолов применимы в качестве ингибиторов моторного топлива, мерсеризаторов и смачивателей в текстильной промышленности и антисептиков.

Еще ранее смола использовалась в качестве антисептика для древесины и борьбы с вредителями плодовых деревьев. Считается, что носителями пестицидных свойств в смоле являются фенолы, хотя некоторые авторы приписывают эти свойства полициклическим ароматическим углеводородам. Следует считать, что сама смола и ее фракции являются слабым пестицидом.

Применение фракций сланцевой смолы в качестве ядохимикатов малоэффективно, так как для достижения результата требуются значительные их количества.

Работа № 12

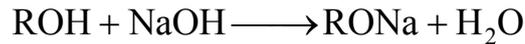
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Цель работы: освоить методы определения содержания в сланцевой смоле фенолов, нейтральных кислородных соединений, насыщенных углеводородов.

Выделение фенолов из смоляных фракций можно осуществить различными способами, из которых основными являются щелочной и метасольванный.

Основные операции щелочного способа проводят в следующей последовательности:

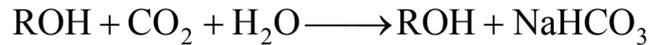
– обработка фракции 10%-ным раствором едкого натрия (образующиеся феноляты переходят в солевой раствор):



Вместе с фенолятами в раствор увлекается также значительное количество нейтральных масел (НМ);

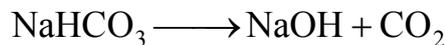
– отмывка фенолятных растворов от нейтральных масел бензолом;

– разложение фенолятов диоксидом углерода (или другими минеральными кислотами):



– промывка фенолов водой для удаления солей;

– регенерация щелочи из бикарбоната натрия на специальной установке:



– ректификация сырых фенолов с получением необходимых фракций.

Щелочной способ имеет ряд существенных недостатков. Раствор едкого натрия является катализатором реакций окисления и конденсации как выделяемых фенолов, так и остающихся нейтральных кислородных соединений. Во фракции неизбежно остается некоторое количество фенолов, и в то же время в фенолятный раствор переходит значительное количество веществ нейтрального и даже основного характера.

По этой причине для извлечения фенолов разработаны бесщелочные методы, и в частности метасольванный, сущность которого заключается в экстракции фенольных компонентов водными растворами метанола. При обработке 60%-ным метанолом экстрагируются фенолы, по выходу и качеству идентичные фенолам щелочного выделения. Однако метанольный метод не нашел широкого применения в связи с близостью плотностей водных растворов метилового спирта и смоляных фракций, а также высокого содержания нейтральных масел в получаемых фенолах: 12–18% против 5–6% в фенолах щелочного выделения.

Дефеноляцию сланцевой смолы можно проводить путем экстракции фенолов смесью бутилацетата и диизопропилового эфира. В результате разделения смеси получают фенольный экстракт, который после отгонки экстрагента представляет собой недистилли-

рованные или так называемые «сырые» фенолы и обесфеноленную воду, из которой также отгоняется эксрагент. Экстракцию фенолов из подсмольной воды можно также выполнять последовательно двумя полярными растворителями с применением двух самостоятельных циклов растворителя и экстракции смешанными растворителями (смесь диизопропилового эфира и спиртов C₄–C₆ и смесь изопентанола и диизопропилового эфира).

Нейтральные кислородные соединения (НКС) определяют по хлориду железа(III) (метод Стадникова). Определение основано на способности кислородных органических соединений образовывать комплексные соединения с хлоридом железа(III), растворенным в соляной кислоте.

Метод Стадникова используется практически в двух вариантах: весовом и объемном определении НКС. По первому варианту образовавшийся комплекс разлагают водным раствором щелочи, выделившиеся кислородные соединения отгоняют с водяным паром, сушат и взвешивают. По объемному варианту, более распространенному в практике лабораторных работ, комплекс не выделяют, а измеряют объем не вошедшей в реакцию части смолы и по разности определяют объем непрореагировавших кислородных соединений.

Можно определить содержание НКС во фракциях 180–300°C сланцевых смол объемным методом по Стадникову с разбавлением гептаном или петролейным эфиром (фракция 60–78°C). Степень разбавления повышается до получения результатов, отличающихся не более чем на 1–2%.

Можно использовать адсорбционно-хроматографический метод для определения НКС в сланцевых продуктах, выкипающих в пределах 200–400°C, основанный на количественном отделении кислородных соединений при пропускании их через колонну с силикагелем. Углеводороды удаляют промыванием бензолом, кислородные соединения – вытеснением метанолом. После отгона растворителей определяют взвешиванием количество НКС. Для установления границы перехода от углеводородов (бензольной хроматографической фракции) к кислородным соединениям добавляют маслорастворимый азокраситель. Методика может быть использована и при определении суммы кислородных соединений во фракциях, нейтральных и кислых. Продолжительность определения 2–3 ч, расхождения между параллельными определениями ±1%.

Указанные методики определения НКС справедливы только для смол прибалтийских сланцев, так как установлено, что применение

метода Стадникова для фракций сернистых смол невозможно при любой степени разбавления. Адсорбционно-хроматографический метод с азокрасителями также не дает достоверных результатов, так как циклические сульфиды и кислородные соединения имеют адсорбционную активность одного порядка.

Для выделения парафинафтеновой фракции сланцевая смола хроматографируется методом промывания на силикагеле КМС. Для отделения углеводов с прямой цепью от углеводов другой структуры применяют их селективную адсорбцию на синтетических цеолитах типа СаА. Для этого гранулированные молекулярные сита СаА измельчают и выделяют фракцию с размером зерен 10–15 меш. Далее молекулярные сита активируют в вакууме при 300°C. Обработка молекулярными ситами фракции парафинонафтенов осуществляется в кипящем растворе изооктана в течение 4 ч. Массовое соотношение анализируемой смеси парафинов и активированных молекулярных сит составляло 1 : 20. Неадсорбированные парафины вместе с изооктаном отделяли от цеолита фильтрованием. Затем молекулярные сита промывали 2–3 раза горячим изооктаном. Изопарафины и нафтены получают путем удаления изооктана в микродистилляционной установке.

Однако в последние годы все большее применение для группового анализа топлив, начиная от легких бензиновых фракций и вплоть до сложных по составу высококипящих продуктов, находят методы хроматографического анализа.

Сочетание различных модификаций хроматографических методов (адсорбционной, жидкостной, газожидкостной, распределительной, тонкослойной хроматографии) с методами спектрального анализа и химическими методами дает значительный эффект в изучении природы сложных смесей веществ.

Недостатком тонкослойной хроматографии является необходимость использования раствора – свидетеля. Наиболее широко для определения группового состава смол применяется метод адсорбционной хроматографии. Для определения группового состава смол используется колонка диаметром 10–12 мм, высотой 250 мм. Масла и смолы разделяют растворителем на несколько фракций последовательным элюированием с силикагелем марки АСК. Отбор фракций производится при скорости фильтрования не более 2,5 мл/мин порциями по 20 мл.

Метод отличается простотой аппаратного оформления и высокой эффективностью. Колонка высотой 250 мм соответствует разделительной способности до 600 теоретических тарелок.

Обесфеноливание сланцевой смолы

Оборудование, реактивы и материалы: делительная воронка на 100 мл; фарфоровая чашка; электроплитка; воронка Бюхнера; колба Бюхнера; водостройный насос; образец сланцевой смолы; 10%-ный водный раствор NaOH; бензол; концентрированная соляная кислота; лакмусовая бумага; фильтровальная бумага.

Методика выполнения работы. Навеску сланцевой смолы обрабатывают трехкратным объемом раствора NaOH в делительной воронке три раза. Выделенные фенольные экстракты объединяют и промывают 2 раза трехкратным количеством бензола для удаления нейтральных масел. После упаривания бензольных растворов определяют количество нейтральных смол.

Фенольный концентрат обрабатывают вначале концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по лакмусовой бумаге, а затем водой до нейтральной реакции. Выделение фенолов осуществляют методом кристаллизации. Для этого часть воды из водного раствора фенольного концентрата упаривают и затем его охлаждают в холодильнике. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на взвешенном фильтре. Результаты щелочного «обесфеноливания» представляем в табл. 12.

Таблица 12

Материальный баланс обесфеноливания сланцевой смолы

Взято	г	% мас.	Получено	г	% мас.
Сланцевая смола			Обесфеноленная сланцевая смола Нейтральные масла Фенольный экстракт Потери		
<i>Итого</i>		100,0	<i>Итого</i>		100,0

Анализ адсорбентов

Оборудование, реактивы и материалы: образцы адсорбентов; толуол; изооктан.

Веществами, которые используются в процессах основного органического и нефтехимического синтеза в качестве адсорбентов, являются силикагель, активные угли, оксид алюминия, синтетические цеолиты.

Они должны обладать следующими необходимыми свойствами:

- нужной активностью, селективностью;
- отсутствием каталитической активности и химической инертностью к компонентам;
- достаточной механической прочностью, определенными гранулометрическими характеристиками;
- доступностью.

Поэтому при анализе адсорбентов в первую очередь определяют плотность (кажущуюся, действительную и насыпную) адсорбента и его адсорбционную способность.

Определение плотности. Кажущаяся плотность адсорбентов (ρ_k , г/мл) – это масса единицы объема его частей, включая объем пор. Определяют ее следующим способом: после того, как окончено титрование водой навески адсорбента до полного заполнения пор (образование комков) в колбочку добавляют около 20 мл воды и весь образец количественно переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят водой до метки и взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. При этом определяют температуру воды в колбе после взвешивания. Кажущаяся плотность определяется по формуле

$$\rho_k = \frac{g}{V - \frac{g_1 - g_2 - g}{\rho_v} + V_1}, \quad (67)$$

где g – масса образца, г; g_1 – масса мерной колбы с образцом и водой, г; g_2 – масса мерной колбы, г; V – объем мерной колбы, мл; V_1 – объем воды на титрование, мл; ρ_v – плотность воды при температуре определения, г/мл.

В этой формуле $V - \frac{g_1 - g_2 - g}{\rho_v} + V_1$ – это объем навески адсорбента с учетом объема пор.

Пример. Навеска адсорбента 25 г. Мерная колба на 100 мл с навеской адсорбента после титрования, залитая водой до метки, весит 143 г. Температура воды в колбе 24°C. Масса пустой мерной колбы – 28,76 г. На титрование адсорбента (при определении объема пор) израсходовано 12,9 мл воды. Плотность воды при 24°C равна 0,99732 г/мл. Подставляя численные значения в формулу, получаем

$$\rho_k = \frac{25}{100 - \frac{143 - 28,76 - 25}{0,99732} + 12,9} = 1,067 \text{ г/мл.}$$

Действительная плотность адсорбента (ρ_d , г/мл) – это масса единицы его объема без учета объема пор. Ее подсчитывают по результатам взвешивания при определении кажущейся плотности по формуле

$$\rho_d = \frac{g}{V - \frac{g_1 - g_2 - g}{\rho_v}} \quad (68)$$

Насыпная плотность адсорбента (ρ_n , г/мл) – это масса единицы его объема. Насыпную плотность определяют следующим образом. В мерный цилиндр на 100 мл с резиновыми пробками насыпают адсорбент порциями по 20 мл. После засыпки каждых 20 мл постукивают цилиндром об стол, на протяжении 1 мин поворачивая его вокруг оси (каждый раз цилиндр плотно закрывают пробкой) для уплотнения адсорбента. После засыпки последней порции и постукивания досыпают адсорбент до метки 100 мл, плотно закрывают цилиндр пробкой и взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г. Проводят два параллельных определения, рассчитывают среднее из них и, разделив его на объем адсорбента, находят насыпную плотность.

Пример. Масса пустого цилиндра с пробкой 151 г, при первом измерении массы цилиндра с адсорбентом получили 211,8 г, при втором измерении – 212 г. Масса 100 мл адсорбента: 211,8 – 151 = 60,8 г; 212 – 151 = 61 г.

$$\text{Средняя масса} \frac{(60,8 + 61)}{2} = 60,9 \text{ г.}$$

Следовательно, насыпная плотность составит

$$\rho_n = \frac{60,9}{100} = 0,609 \text{ г/мл.}$$

Определение *статической адсорбционной способности адсорбента* основано на избирательном поглощении пористым телом ароматических углеводородов, которые хорошо адсорбируются из их растворов с парафинами или нефтяными углеводородами. Количество адсорбированных определяется по снижению их концентрации в растворе. Поскольку непосредственно определить концентрацию тяжело, то используют косвенные методы, например определение показателя преломления рабочих растворов. Между этим показателем для растворов

и его концентрацией имеется прямая зависимость: при снижении концентрации раствора на 1% его показатель преломления снижается на постоянную величину.

В пробирку с хорошо пришлифованной пробкой отвешивают с точностью 0,01 г на технических весах 3 г адсорбента, предварительно просушенного при 200°C в течение 2 ч. Навеску необходимо брать всегда одну и ту же с небольшими постоянными отклонениями, чтобы не изменилось количество рабочего раствора. Потом с микропипетки добавляют точно 4,5 мл 40%-ного раствора толуола в изооктане так, чтобы полностью покрыть раствором верхний слой адсорбента. Пробирку плотно закрывают пробкой и заливают парафином. Предварительно определяют показатель преломления 40%-ного раствора толуола в изооктане при 20°C (n_D^{20}). Осторожно постукивая по пробирке, чтобы не размазать адсорбент и раствор по ее стенкам, удаляют пузырьки воздуха с адсорбента.

Через 20–25 мин наступает адсорбционное равновесие: показатель преломления раствора становится постоянным. После этого снимают пробку и быстро помещают несколько капель раствора на призму рефрактометра, поддерживая температуру 20°C. Определяют показатель преломления раствора после контакта с адсорбентом и рассчитывают объем адсорбированного толуола (активность адсорбента) по формуле

$$A = \frac{V(n_D^{20} - n_D^{20})}{aK \cdot 100}, \quad (69)$$

где A – объем толуола, адсорбированного 1 г адсорбента, мл; V – объем раствора толуола, который приливают к адсорбенту, мл; n_D^{20} – показатель преломления 40%-ного раствора толуола в изооктане до контакта с адсорбентом; n_D^{20} – показатель преломления 40%-ного раствора толуола в изооктане после контакта с адсорбентом; a – навеска адсорбента, г; K – коэффициент пересчета, соответствующий показателю преломления при уменьшении концентрации раствора на 1% об., этот коэффициент рассчитывается по формуле

$$K = \frac{n_D^{20}(\text{толуол}) - n_D^{20}(\text{изооктан})}{100}. \quad (70)$$

Если принять $n_D^{20}(\text{толуол}) = 1,4964$, а $n_D^{20}(\text{изооктан}) = 1,3910$, то

$$K = \frac{1,4964 - 1,3910}{100} = 0,001054,$$

или $100K = 0,1054$. Величина A для активного адсорбента – крошка алюмосиликатного катализатора – составляет 0,0700–0,0725 мг/г. Для упрощения пользования данной величиной умножим на 10 000 и будем апеллировать целыми числами – 700–725. Для активного силикагеля $A \cdot 10 = 1100$ –1200.

Адсорбционную активность регенерированного адсорбента обычно определяют в процентах от активности свежего (высушенного). Так, активность свежего адсорбента 700, регенерированного – 630; таким образом, активность регенерированного адсорбента составляет:

$$\frac{630}{700} \cdot 100\% = 90\%.$$

Активность подсушенного адсорбента фракционного состава 0,25–0,50 мм (Куйбышевской катализаторной фабрики) с насыпной плотностью 0,65–0,69 г/мл, равная 700, принята за эталон (100%).

Подготовка раствора толуола в изооктане. Толуол дважды перегоняют на колонке с дефлегматором (пределы выкипания 1°C). Показатель преломления такого толуола может быть 1,4900–14 960. После перегонки толуол наливают в бутылку или склянку, опускают туда несколько кусочков гидроксида калия (КОН) для поглощения влаги, плотно закрывают пробочной или притертой стеклянной пробкой и заливают парафином (при хранении). Изооктан также перегоняют; показатель преломления (n_D^{20}) перегнанного изооктана составляет 1,3910–13 920. После перегонки с изооктаном делают то же, что и с толуолом.

Раствор толуола в изооктане (40%-ный) подготавливают в небольших количествах (20–30 мл), храня в колбочках или цилиндрах с притертыми пробками, которые залиты парафином, проверяют показатель преломления смеси (n_D^{20}) перед анализом, а также показатели преломления (n_D^{20}) толуола и изооктана при выборе новой смеси. Определение активности адсорбента проводят на двух параллельных пробах. Растворы при определении активности должны быть бесцветными и прозрачными. В случае окрашенного раствора происходит повышение показателя преломления, что дает ошибочные результаты при проведении анализа.

Задание: сопоставить адсорбционную активность силикагеля до и после регенерации.

**Определение группового состава
обесфеноленной сланцевой смолы
методом адсорбционной хроматографии**

Оборудование, реактивы и материалы: мерные колбы на 50 мл; пробирки с притертыми пробками на 20 мл; рефрактометр; адсорбционная колонка диаметром 10–12 мм; ультрафиолетовая лампа; силикагель АСК; толуол; изооктан; бидистиллированная вода; бензол; гексан; 0,1 н. раствор NaOH; этиловый спирт; ацетон.

Методика выполнения работы. Для определения группового состава обесфеноленной смолы используют сорбент, который должен обладать необходимой активностью, быть химически инертным, иметь известные гранулометрические характеристики. Поэтому перед определением группового состава смолы проверяют плотность и сорбционную активность силикагеля.

Обесфеноленную смолу объемом 1 мл (масса m_1) растворяют в 4 мл бензола и 100 мл гексана и ставят на 24 ч в темное место. На колбе образуется нерастворимый осадок (масса m_2). Далее раствор концентрируют путем отгонки большей части растворителя и переносят в хроматографическую колонку диаметром 10–12 мм, наполненную силикагелем АСК с размером частиц 0,2–0,5 мм.

Масла и смолы разделяют растворителями на несколько фракций последовательным элюированием с силикагелем. Отбор фракций производят при скорости фильтрования не более 2,5 мл/мин порциями по 20 мл. Фракции группируют по их способности люминесцировать в ультрафиолетовом свете или по величине коэффициентов рефракции, определенных при 20°C.

Последовательность элюирования:

– 100 мл гексана – десорбируются парафинонафтенновые компоненты (ПН), предельная величина коэффициента рефракции $n_D^{20} = 1,49$, цвет люминесценции фиолетовый;

– 100 мл 10%-ного по объему раствора бензола в гексане – десорбируются моноциклоароматические компоненты (МЦА), предельная величина коэффициента рефракции $n_D^{20} = 1,53$, цвет люминесценции голубой;

– 100 мл 20%-ного раствора бензола в гексане – десорбируются бициклоароматические (БЦА), предельная величина коэффициента рефракции $n_D^{20} = 1,59$, цвет люминесценции зеленый;

– 50 мл 30%-ного раствора бензола в гексане – десорбируются полициклоароматические (ПЦА, часто присоединяют к БЦА), предельная величина коэффициента рефракции $n_D^{20} = 1,59$, цвет люминесценции желтый;

– 100 мл бензола – десорбируются бензольные смолы (БС) до прозрачного фильтра;

– смесь бензола и этанола 1 : 1 до полной десорбции спиртобензольных смол (СБС). Для элюирования СБС можно также использовать смесь бензола и ацетона 1 : 1.

Масса смолы, прошедшей через колонку, m .

После отгонки растворителя определяют массу выделенных фракций ($m_1 - m_2$).

Так как фракции смолы не прозрачные, то непосредственно измерить коэффициент преломления не представляется возможным. Поэтому коэффициент преломления рассчитывают по формуле

$$n_D^{20} = \frac{n_D^{20}(c) - n_D^{20}(p)\omega(p)}{\omega}, \quad (71)$$

где n_D^{20} – коэффициент преломления исследуемой фракции; $n_D^{20}(c)$ – коэффициент преломления исследуемой фракции вместе с растворителем; $n_D^{20}(p)$ – коэффициент преломления используемого растворителя; $\omega(p)$ – содержание растворителя в смеси с исследуемой фракцией, % мас.; ω – содержание исследуемой фракции в растворе используемого растворителя, % мас.

Результаты расчетов коэффициентов преломления и групповой состав обесфеноленной сланцевой смолы представляют в виде табл. 13.

Для определения содержания в обесфеноленной смоле соединений, имеющих кислый характер, навеску смолы 1 г растворяют в 5 мл бензола и обрабатывают 40 мл этилового спирта. Кислые соединения перейдут в раствор, а различные смолы и масла выпадут в осадок. После отстаивания спиртобензольный раствор сливают и титруют 0,1 н. раствором NaOH. Концентрацию соединений, имеющих кислый характер, определяют по формуле

$$C_1V_1 = C_2V_2, \quad (72)$$

где C_1 – концентрация щелочи, моль-экв/л; V_1 – объем щелочи, пошедший на титрование, мл; C_2 – концентрация соединений, имеющих кислый характер, моль-экв/л; V_2 – объем аликвоты, мл.

Из этого уравнения следует

$$C_2 = \frac{C_1 V_1}{V_2}. \quad (73)$$

Таблица 13

Результаты анализа сланцевой смолы

Количество	Компонент										
	Фенолы	Нейтральные масла	ПН СПН	МЦА	БЦА	ПЦА	БС	СБС	Тяжелый остаток	Потери	Итого
Масса, г											
% мас.											
n_D^{20}											

Задание: сопоставить групповой состав сланцевой смолы с групповым составом смолисто-асфальтеновых соединений нефти.

Контрольные вопросы

1. Как осуществляют переработку горючих сланцев?
2. Какие продукты получают при переработке сланцев?
3. Что собой представляет сланцевая смола?
4. Охарактеризуйте групповой состав углеводородов обесфеноленной смолы.
5. Сланцевый битум – что это такое?
6. Где используются продукты переработки сланцев?
7. Как можно осуществить обесфеноливание сланцевой смолы?
8. Укажите преимущества бесщелочного метода извлечения фенолов из сланцевой смолы.
9. Как определяют в сланцевой смоле нейтральные кислородные соединения?
10. Каким способом выделяют кристаллический фенол при щелочном «обесфеноливании» сланцевой смолы?
11. Какими свойствами должен обладать адсорбент для хроматографического анализа?

12. Как определяют кажущуюся плотность адсорбентов?
13. Каким образом находят действительную плотность адсорбентов?
14. С помощью чего рассчитывают насыпную плотность адсорбентов?
15. Как определяют статическую адсорбционную способность адсорбентов?
16. Какие растворители используют для элюирования при хроматографическом анализе обесфеноленной смолы?
17. Как измеряют показатель преломления непрозрачных темных фракций?

СВЕДЕНИЯ ПО ЛАБОРАТОРНОЙ ПРАКТИКЕ

Высушивание жидкостей

Жидкость	Высушивающие вещества *
Альдегиды	CaCl ₂ , Mg(ClO ₄) ₂
Амины	NaOH, KOH, K ₂ CO ₃ , (но не CaCl ₂)
Гидразины	K ₂ CO ₃
Кетоны	K ₂ CO ₃ , CaCl ₂ , Mg(ClO ₄) ₂ (для высших кетонов)
Кислоты	Na ₂ SO ₄
Нитрилы	K ₂ CO ₃
Нитросоединения	CaCl ₂ , Na ₂ SO ₄ , Mg(ClO ₄) ₂
Основания	KOH, K ₂ CO ₃ , BaO
Сероуглерод	CaCl ₂ , Mg(ClO ₄) ₂
Спирты	K ₂ CO ₃ , CuSO ₄ , CaO, Na ₂ SO ₄
Углеводороды	CaCl ₂ , Na, CaC ₂ , Mg(ClO ₄) ₂
Галоидпроизводные	CaCl ₂ , Mg(ClO ₄) ₂ (но не Na)
Фенолы	Na ₂ SO ₄
Эфиры простые	CaCl ₂ , Na, CaC ₂ , K ₂ CO ₃ , Mg(ClO ₄) ₂
Эфиры сложные	Na ₂ SO ₄ , CaCl ₂ , Mg(ClO ₄) ₂

* Возможно использование цеолита NaA.

Охлаждающие смеси

Формула смеси	A	t, °C	Формула смеси	A	t, °C
Соль и вода					
NaC ₂ H ₃ O ₂ · H ₂ O	85	-4,7	CaCl ₂ · 6H ₂ O	250	-12,4
NH ₄ Cl	30	-5,1	NH ₄ NO ₃	60	-13,6
NaNO ₃	75	-5,3	NH ₄ NCS	133	-18
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	110	-8,0	NHCS	150	-23,7
Соль и снег					
CaCl ₂ · 6H ₂ O	41	-9,0	NaNO ₃	59	-18,5
CaCl ₂	30	-11		62	-19
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	67,5		(NH ₄) ₂ SO ₃	33	-21,2
KCl	30	82		-21,5	
NH ₄ Cl	25	-15,8	NaCl	125	-40,3
NH ₄ NO ₃	60	-17,3	CaCl ₂ · 6H ₂ O	143	-55

Примечание. Обозначения: A – количество соли на 100 мас. ч. воды или снега, мас. ч.; t – самая низкая температура, которой можно достигнуть в результате смешения, °C.

Жидкости для очистки стеклянной посуды

1. Смесь 15 г тонко измельченного бихромата калия или бихромата натрия с 500 мл концентрированной серной кислоты. Смесь хранят в банке с закрытой пробкой.

2. Водный раствор едкого натрия, содержащий перманганат калия. Его можно оставлять в стеклянной посуде на 5–10 мин. На тех местах стекла, на которых был жир или другие органические вещества, остается осадок двуокиси марганца, который удаляют, промывая сосуд концентрированной соляной кислотой. Осадок можно также удалить раствором сульфита натрия.

Посуду после очистки нужно тщательно отмыть сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой и дать воде полностью стечь по стенкам сосуда. Если сосуд чист, то стенки останутся равномерно покрытыми тонкой пленкой воды.

Абсолютирование этилового спирта

1. Прибавляют к этиловому спирту сухой бензол и смесь перегоняют. При 64,85°C отгоняется тройная смесь, состоящая (в процентах объемных) из 18,5% спирта, 74,1% бензола и 7,4% воды. Дистиллят разделяется на два слоя: верхний, содержащий немного воды (0,5%), возвращают в перегонную колбу, нижний обезвоживают, взбалтывая с насыщенным раствором K_2CO_3 , после чего также помещают в колбу. Процесс повторяют несколько раз.

2. Этиловый спирт кипятят несколько часов на солевой бане с прокаленной CaO (1 мас. ч. на 4 мас. ч. спирта), перегоняют, соединив приемник с холодильником и присоединив к тубусу приемника хлоркальциевую трубку. Спирт содержит примерно 0,5% воды, которую в практике удаляют, прибавляя к спирту металлический кальций.

Следы воды в спирте можно обнаружить безводной $CuSO_4$ (в присутствии воды окрашивается в синий цвет).

Абсолютирование эфира

Продажный эфир промывают насыщенным раствором $CaCl_2$ и сушат над прокаленным хлористым кальцием (120 г на 1 л эфира) в течение нескольких дней; фильтруют через складчатый фильтр в сухую склянку, добавляют в склянку тонко нарезанный

металлический натрий и закрывают ее плотно корковой пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка. Эфир можно считать сухим, если при прибавлении свежих кусочков Na не наблюдается выделение водорода.

Смазки

Смазка для шлифов.

1. Сплавляют на водяной бане 50 мас. ч. белого вазелина (не медицинского) с 10 мас. ч. парафина, прибавляют 2–3 мас. ч. натурального каучука (лучше невальцованного). Образовавшуюся однородную массу переливают в банку с притертой пробкой (следует избегать попадания в смазку каких-либо загрязнений).

2. Смешивают с глицерином декстрин или бентонитовую глину (полученные смазки нельзя применять в установках с высоким вакуумом).

Смазка для кранов (нерастворимая в углеводородах). Смесь 4 ч. глюкозы, 5 ч. растворимого крахмала, 1 ч. сахара и 25 ч. безводного глицерина нагревают (~30 мин), перемешивая, до 140–150°C; при образовании недостаточно вязкой массы добавляют крахмал.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

**Средние температурные поправки на 1°С для нефтей и нефтепродуктов
при вычислениях по формуле $\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20)$**

Плотность продукта, ρ_4^{20}	Температурная поправка	Плотность продукта, ρ_4^{20}	Температурная поправка
0,690–0,700	0,000 910	0,820–0,830	0,000 738
0,700–0,710	0,000 897	0,830–0,840	0,000 725
0,710–0,720	0,000 884	0,840–0,850	0,000 712
0,720–0,730	0,000 870	0,850–0,860	0,000 699
0,730–0,740	0,000 857	0,860–0,870	0,000 686
0,740–0,750	0,000 844	0,870–0,880	0,000 673
0,750–0,760	0,000 831	0,880–0,890	0,000 660
0,760–0,770	0,000 818	0,890–0,900	0,000 647
0,770–0,780	0,000 805	0,900–0,910	0,000 633
0,780–0,790	0,000 792	0,910–0,920	0,000 620
0,790–0,800	0,000 778	0,920–0,930	0,000 607
0,800–0,810	0,000 765	0,930–0,940	0,000 594
0,810–0,820	0,000 752	0,940–0,950	0,000 581
–	–	0,950–0,960	0,000 567

Таблица П2

Энергия связей

Связь	Энергия, кДж/моль	Связь	Энергия, кДж/моль
H–H	433	H–Cl	327
F–F	155	C–Br	272
Cl–Cl	239	C–J	239
Br–Br	190	C–O	356
J–J	149	C=O	741
O–O (H ₂ O ₂)	142	C–N	306
O=O	491	C=N	615
N–N (N ₂ H ₄)	155	C≡N	879
N=N	419	C–S	239
N≡N	943	H–F	565
C–C (органическое соединение)	339	H–Cl	427
C–C (алмаз)	356	H–Br	363
C=C	613	H–J	296
C≡C	837	H–O	460
C–H	412	H–S	339
C–F	427	H–N	389

Инфракрасные частоты основных химических связей

Связь	Волновое число, см ⁻¹	Связь	Волновое число, см ⁻¹
1. Связи водорода:		C=O	1690–1715
C–H насыщенные соединения	2800–3000	α, β-ненасыщенные кислоты	
		COO ⁻ ионы карбоксила	1550–1610
C–H алкены, =CH ₂	3075–3095	C=O сложные эфиры	1735–1750
C–H алкены, =CH–C	3000–3030	3. Ароматические связи:	
C–H алкилы, ≡CH	3300	C–C ароматического ядра	1575–1625
C–H ароматические соединения	3030	C–C бензол	1605
O–H спирты	3590–3650	C–C хлорбензол	1581
C–O вторичные спирты	1100	C–C нитробензол	1587
C–O третичные спирты	1150	4. Двойные связи:	
C–N амины	1030	C=C алкены	1620–1680
C–Cl первичный	650	C=C=C аллен	1965, 1070
C–Br первичный	560	C=C–C=C диен	около 1600
C–I первичный	500	C=C хлористый винил	1608
O–H кислоты (диаметры)	2500–3000	C=C акролеин	1618
N–H амины	3300–3370	C=O альдегиды	1720–1740
2. Простые связи:		C=N ацетальдазин	1630
C–C алифатические соединения	990–1100	N=N азометан	1575
C–O первичные спирты	1050	NO ₂ нитропроизводные	1300–1360 1500–1560
C–O α, β-ненасыщенные соединения	1680–1705	5. Тройные связи:	
C=O кетоны	1705–1725	C≡C однозамещенные алкилы	2100–2140
C=O α, β-ненасыщенные кетоны	1665–1685	C≡C двузамещенные алкилы	2190–2260
C=O кислоты	1700–1725	C≡C насыщенные нитрилы	2240–2260

Таблица П4

**Рефракции ковалентных связей R_D для расчета
молекулярных рефракций (линия D натрия)**

Связь	R_D	Связь	R_D
C–H	1,676	N–H	1,76
C–C	1,296	C–I	14,61
C=C	4,17	C–O (спирты, простые эфиры)	1,54
C=C (концевая)	5,87	C–O (ацетали, сложные эфиры)	1,46
C=C (неконцевая)	6,24	C=O	3,32
C–C (циклопропан)	1,49	C=O (метилкетоны)	3,49
C–C (циклобутан)	1,37	C–S	4,61
C–C (циклопентан)	1,26	C=S	11,91
C–C (циклогексан)	1,27	C–N	1,57
C=C (ароматические)	2,688	C=N	3,76
C ₆ H ₅	24,508	C≡N	4,82
C–F	1,44	O–H (спирты)	1,66
C–Cl	6,51	O–H (кислоты)	1,80
C–Br	9,39	N–O	2,43
S–H	4,80	N→O	1,78
S–S	8,11	N=O	4,00
S–O	4,94	N–N	1,99
S→O	–0,20	N=N	4,12

Таблица П5

**Соотношение некоторых единиц системы СИ
с другими единицами измерения**

Наименование величины	Единицы измерения	Соотношение между единицами измерения
Давление	Па [Н/м ²]	1 атм = 1 кг/см ² = 98 067 Па ≈ ≈ 10 ⁵ Н/м ² 1 атм. = 760 мм рт. ст. = = 10 мм вод. ст. 1 вод. ст. = 9807 Па 1 мм вод. ст. = 9,8 Па 1 мм рт. ст. = 133,3 Па 1 атм физ. = 101 323 Па
Вязкость динамическая	Па·с [кг/(м·с)]	1 кгс/м ² = 9,81 Па·с 1 П (Пуаз) = 0,1 Па·с 1 Сп = 1·10 ^{–3} Па·с
Вязкость кинематическая	м ² /с	1 сСт = 1·10 ^{–6} м ² /с 1 Ст = 1·10 ^{–4} м ² /с 1 м ² ·ч = 277,8·10 ^{–6} м ² /с

Окончание табл. П5

Наименование величины	Единицы измерения	Соотношение между единицами измерения
Количество тепла	Вт, кВт	1 ккал/ч = 1,163 Вт
Теплота и энергия	Дж	1 Дж = 0,239 кал 1 Дж = 10^7 эрг
Теплоемкость	кДж / (кг·К)	1 ккал / (кг·К) = 4,187 кДж / (кг·К)
Теплопроводность	Вт/(м·К)	1 ккал/(м·ч·К) = 1,163 Вт/(м·К)
Энтальпия	кДж/кг	1 ккал/кг = 4,187 кДж/кг
Поверхностное натяжение	Н/м	1 дин/см = 10^{-3} Н/м 1 кг/м = 9,8067 Н/м 1 эрг/см ² = 10^{-3} Н/м
Работа электрического тока	кВт·ч	1 кВт·ч = $3,6 \cdot 10^6$ Дж

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
2. Магарил, Р. З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти / Р. З. Магарил. – М.: КДУ, 2008. – 280 с.
3. Сафиева, Р. З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства: учеб. пособие / Р. З. Сафиева. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2004. – 112 с.
4. Расчетные методы оценки качественных показателей нефтей и нефтепродуктов / Н. З. Бочавер [и др.] // Тем. обзор. Переработка нефти. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982. – 48 с.
5. Туманян, Б. П. Практические работы по технологии нефти: малый лаб. практикум / Б. П. Туманян. – М.: Техника: ТУМА ГРУПП, 2006. – 160 с.
6. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: учеб. пособие для вузов / И. Н. Дияров [и др.]. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
7. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ: в 7 ч. / под ред. Ю. В. Поконовой, В. И. Страхова. – СПб.: АНО НПО «Мир и семья»: АНО НПО «Профессионал», 2002. – Ч. 1. – 988 с.
8. Рачинский, Ф. Ю. Техника лабораторных работ / Ф. Ю. Рачинский, М. Ф. Рачинская. – Л.: Химия, 1982. – 432 с.
9. Грушова, Е. И. Химическая технология мономеров в производстве органических продуктов / Е. И. Грушова. – Минск: БГТУ, 2003. – 275 с.
10. Рябов, В. Д. Химия нефти и газа / В. Д. Рябов. – М.: Техника: ТУМА ГРУПП, 2004. – 288 с.
11. Иоффе, Б. В. Физические методы определения строения органических соединений / Б. В. Иоффе, Р. Р. Костико, В. В. Разин. – М.: Высш. шк., 1984. – 354 с.
12. Исагулянц, В. И. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям / В. И. Исагулянц. – М.: Химия, 1965. – 509 с.
13. Хімічная тэхналогія манамераў для вытворчасці арганічных прадуктаў / скл. Я. І. Грушова. – Мінск: БДТУ, 1995. – 29 с.
14. Технология основного органического и нефтехимического синтеза / сост. Е. И. Грушова. – Минск: БТИ им. С. М. Кирова, 1992. – 35 с.

15. Глузман, Л. Д. Лабораторный контроль коксохимического производства / Л. Д. Глузман, И. И. Эдельман. – М.: Metallurgy, 1968. – 472 с.
16. Русьянова, Н. Д. Углекислота / Н. Д. Русьянова. – М.: Наука, 2003. – 316 с.
17. Проблемы комплексного использования горючих сланцев Белорусской ССР / под ред. И. И. Лиштвана. – Минск: Наука и техника, 1983. – 104 с.
18. Камнева, А. А. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых / А. А. Камнева, В. В. Платонов. – М.: Химия, 1990. – 288 с.
19. Печуро, Н. С. Химия и технология синтетического жидкого топлива и газа / Н. С. Печуро, В. Д. Капкин. – М.: Химия, 1986. – 352 с.
20. Зеленин, Н. И. Химия и технология сланцевой смолы / Н. И. Зеленин, В. С. Файнберг, К. Б. Чернышева. – Л.: Химия, 1968. – 308 с.
21. Ефимов, В. М. Переработка сланца и сланцевой смолы / В. М. Ефимов, Э. Э. Пийк. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1968. – 65 с.
22. Писаренко, В. В. Справочник лаборанта-химика / В. В. Писаренко. – М.: Высш. шк., 1970. – 192 с.
23. Органическая химия. Лабораторный практикум по органической химии: учеб. пособие / А. Э. Щербина [и др.]; под ред. А. Э. Щербины. – Минск: БГТУ, 2006. – 416 с.

Учебное издание

**Грушова Евгения Ивановна
Куис Ольга Васильевна**

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ
ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Учебное пособие

Редактор *Е. И. Гоман*
Компьютерная верстка *Д. В. Чернушевич*
Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 10.11.2011. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7,4. Уч.-изд. л. 7,6.
Тираж 300 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.