

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з курсу

ТЕРМОКАТАЛІТИЧНІ ПРОЦЕСИ В ОРГАНІЧНОМУ СИНТЕЗІ

ЗМІСТ

1. Техніка безпеки при роботі в лабораторії 3
2. Лабораторна робота №1. Визначення кінематичної в'язкості нафти та нафтопродуктів 6
3. Лабораторна робота №2. Визначення розчинних кислот та лугів у нафтопродуктах 11
4. Лабораторна робота №3. Визначення фракційного складу нафти та нафтопродуктів 16
5. Лабораторна робота №4. Визначення детонаційної стійкості бензинів та цетанового числа і температури замерзання дизпалив 23
6. Лабораторна робота №5. Вплив абсолютизованого етанолу на властивості палива. 29 з

1. ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

При виконанні практикуму по нафтохімії студенти набувають основні навички в області хімічного експерименту і з самого початку роботи в лабораторії повинні засвоїти правила техніки безпеки при роботі в лабораторії.

Загальні правила роботи в лабораторії

1. Перед початком роботи в лабораторії необхідно уважно ознайомитися з темою роботи, усвідомити мету роботи, скласти план її виконання і лише після цього приступити до роботи.
2. У хімічній лабораторії необхідно працювати в халаті. Верхній одяг слід залишати в гардеробі або розміщувати в спеціально призначених для цього шафах в лабораторії.
3. У лабораторії забороняється голосно розмовляти, їсти, палити, вмикати і вимикати рубильники і чіпати прилади, що не відносяться до даної роботи.
4. Робоче місце слід утримувати в чистоті, не захарашуючи його предметами, що не відносяться до даної роботи. Реактиви, пролиті або розсипані на столі або на підлозі, необхідно негайно прибрати і нейтралізувати.
5. Методичні посібники, робочі зошити та лабораторні журнали, призначені для виконання роботи, слід оберігати від потрапляння на них води, розчинів кислот, лугів та інших хімічних реактивів. Зайві книги, журнали і зошити не повинні знаходитися на робочому столі.
6. Реактиви, призначені для загального користування, не можна відносити на своє робоче місце. Щоб не сплутати піпетки, що слугують для взяття реактивів і пробки від склянок, після взяття необхідної кількості реактиву їх слід негайно повертати на місце. Сухі реактиви беруть чистим шпателем або спеціальною ложечкою.
7. Якщо реактив узятий в надлишку і повністю не витрачений категорично забороняється виливати його в склянку з реактивом.
8. Реактиви, дистильовану воду, газ і електрику слід витрачати економно.
9. Після закінчення роботи необхідно ретельно прибрати робоче місце, вимкнути електронагрівальні та інші електричні прилади, закрити воду і газ, закрити вікна і кватирки, вимкнути витяжну вентиляцію та освітлення в лабораторії.
10. Категорично забороняється проводити досліди, які не відносяться до даної роботи, без відома викладача.

Техніка безпеки та заходи безпеки

1. При роботі з хімічними реактивами (особливо з розчинами кислот і лугів) необхідно дотримуватися обережності і акуратності. Додавати в пробірку з реакційною сумішшю саме ті реактиви і в таких кількостях, які вказані в методичних вказівках до виконання лабораторної роботи. 4

2. Не заважати один одному виконувати реакції і користуватися реактивами.
3. Відпрацьовані хімічні реактиви слід зливати в спеціальну ємність для зливу реактивів, що знаходиться в лабораторії. Забороняється виливати продукти реакції і самі реактиви в каналізацію.
4. Щоб уникнути потрапляння парів і бризок кислот і лугів в очі, приготування розчинів слід проводити в захисних окулярах.
5. Слід пам'ятати, що багато хімічних реактивів отруйні і можуть викликати отруєння. Тому слід уникати їх попадання на відкриті ділянки шкіри і після закінчення роботи ретельно вимити руки.
6. Всі досліди, пов'язані із застосуванням або утворенням газоподібних отруйних речовин, а також парів шкідливих сполук та сполук з різким чи неприємним запахом, дозволяється проводити тільки у витяжній шафі (під тягою). У разі зупинки роботи витяжної вентиляції досліди в витяжних шафах повинні бути негайно припинені.
7. Нагрівання розчинів в пробірці слід проводити на водяній або піщаній бані. При цьому необхідно постійно підтримувати достатню кількість води в резервуарі лазні/піску, щоб уникнути пожежо- та вибухонебезпечної ситуації.
8. При нагріванні розчинів слід користуватися тримачами і стежити за тим, щоб отвір пробірки не був обернутий в бік працюючого або сусіда по робочому столу, що особливо важливо дотримуватися при нагріванні концентрованих розчинів кислот і лугів.
9. Не слід нахилитися над посудиною, в якій відбувається нагрівання або кип'ятіння рідини, щоб уникнути попадання бризок в обличчя і очі. При необхідності визначити запах парів або газу, що виділяється не вдихати їх безпосередньо з робочого судини, а легким рухом руки направити гази до себе і обережно вдихнути.
10. Роботу з малими кількостями горючих і легкозаймистих речовин (спирти, вуглеводні, ефіри, кетони і т.д.) слід проводити тільки на віддалі від вогню та електронагрівальних приладів (плиток, муфелей, сушильних шаф).
11. Після закінчення роботи слід прибрати з робочого місця в спеціальний металевий ящик або шафу залишки легкозаймистих і горючих рідин.
12. У лабораторії забороняється:
 - захарашувати шляхи евакуації (проходи, виходи), а також підступи до засобів пожежогасіння та електрообладнання;
 - використовувати засоби пожежогасіння не за призначенням;
 - кидати у сміттєві корзини сірники та інші відходи, просочені легкозаймистими і горючими рідинами.
13. При виникненні пожежі або при загорянні негайно викликати пожежну охорону за телефоном «101», організувати зустріч і приступити до гасіння пожежі наявними засобами пожежогасіння.
14. При запаленні одягу необхідно загасити вогонь на палаючому (не бігати !!!), накинувши на нього азбестову ковдру або інші підручні засоби - пальто, халат, вовняну ковдру та ін. Погасивши вогонь, приступити до надання першої допомоги. 6

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

Тема: Вимірювання кінематичної в'язкості нафтопродуктів

Мета: ознайомитися з методами визначення в'язкості рідких нафтопродуктів.

Обладнання та реактиви:

- віскозиметри типів ВПЖТ-1, ВПЖТ-2, ВПЖТ-4, ВНЖТ згідно ГОСТ 10028-81. Можливе використання віскозиметрів типів ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-4, ВНЖ.
- паперовий фільтр.
- термометр.
- термостат.
- секундомір.
- лійка
- гумова трубка.
- гумова груша.
- гліцерин (3 л).
- разок нафтопродукту (50 мл).

Теоретична частина

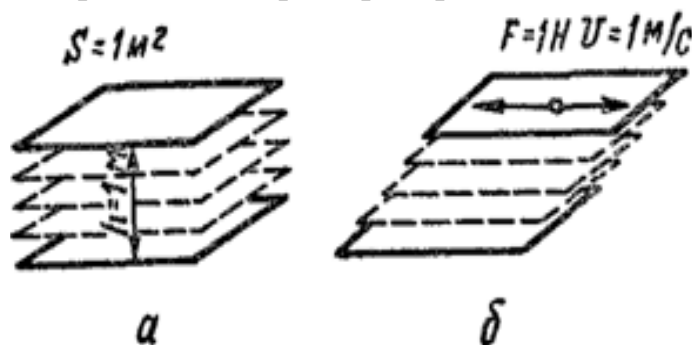
Властивість рідини чинити опір плину (переміщенню одного прошарку рідини відносно іншого) під дією зовнішньої сили називається в'язкістю (внутрішнім тертям). Перешкоджають переміщенню прошарків рідини сили молекулярного зчеплення.

В'язкість визначають для рідких нафтопродуктів, напруга зрушення яких пропорційно швидкості деформації, так званих ньютонівських рідин. В'язкість їх не залежить від дотичного напруження та градієнта швидкості. Розрізняють динамічну й кінематичну в'язкості.

Динамічна в'язкість служить мірою опору рідини плину. Коефіцієнт динамічної в'язкості – це відношення діючого дотичного напруження до градієнта швидкості. За одиницю динамічної в'язкості у системі СІ прийнята в'язкість такої рідини, що чинить опір в 1 Н взаємному переміщенню двох шарів рідини площею 1 м², що перебувають один від іншого на відстані 1 м і переміщуються з відносною швидкістю 1 м/с.

Схема взаємного переміщення прошарків рідини показана на рис.1. Одиницею динамічної в'язкості в системі СІ є паскаль-секунда (Па×с). На практиці застосовують МПа×с = 10⁻³ Па×с, а також сантипуаз (сП = МПа×с). 7

Рис.1. Схема взаємного переміщення прошарків рідини: а – стан спокою; б –



початок руху

Динамічну в'язкість h знаходять як добуток кінематичної в'язкості рідини n на її густину r при тій же температурі,

$$h = n \times r,$$

тобто кінематична в'язкість n – це відношення динамічної в'язкості h рідини до густини r при тій же температурі

Кінематична в'язкість служить мірою опору рідини плину під впливом гравітаційних сил.

Метод визначення кінематичної в'язкості полягає у вимірі часу витікання певного обсягу випробуваної рідини під впливом сили ваги. Кінематичну в'язкість знаходять як добуток обмірюваного часу витікання та постійної приладу для визначення в'язкості.

У системи СІ одиницею кінематичної в'язкості є m^2/c . На практиці застосовується інша одиниця – $mm^2/c = 10^{-6} m^2/c$, а також сантистокс ($cSt = mm^2/c$).

Віскозиметр Лінкевича, показаний на рис.2, являє собою V-подібну трубку 1, в одному коліні якої є дві калібровані кульки 4, що переходять у капілярну трубку, а в іншому коліні – розширена ємність 5, широка трубка 2 і відповідний відросток 3. Віскозиметри випускають із різним діаметром капілярів. Чим вища в'язкість нафтопродуктів, тим більший діаметр капіляра використовується. До кожного віскозиметра додається паспорт, у якому зазначається номер віскозиметра, його діаметр постійна величина C , виражена в mm^2/c^2 (СТ).

Діаметр віскозиметра вибирають таким, щоб час руху рідини було не менш 200 і не більше 600 с. Якщо постійну віскозиметра C помножити на час t у секундах витікання рідини в обсязі, кульки, то маємо значення кінематичної в'язкості n при температурі визначення.

В якості термостату віскозиметра використовують прозору посудину (рис.3).

Нафтопродукт, що перебуває у віскозиметрі, занурюють не менш чим на 20 мм нижче рівня рідини в лазні й на 20 мм над дном. 8

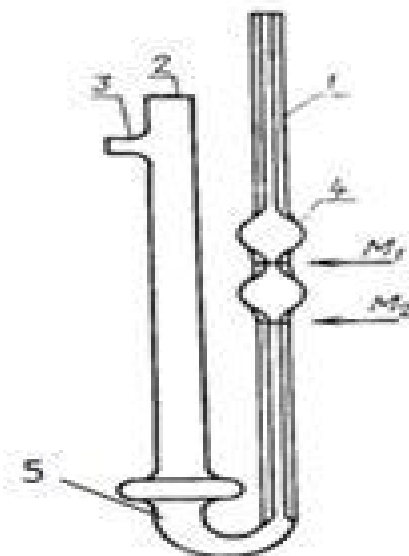


Рис.2. Віскозиметр Лінкевича (ВПЖТ-2, ВПЖТ-4): 1 – V образна трубка; 2 – широка трубка; 3 – відвідний відросток; 4 – калібровані кульки; 5 – розширена ємність; M1 і M2 – мітки вимірювального обсягу

Проведення досліджень

В першу чергу слід обрати віскозиметр із межами виміру, що відповідають очікуваній в'язкості випробуваного нафтопродукту. Віскозиметр повинен бути сухим і чистим, тому поміж вимірюваннями слід промивати розчинниками (бензин-розчинник для гумової промисловості, етиловий спирт тощо). Пробу нафтопродукту фільтрують крізь сито, скляний або паперовий фільтр. Інколи нафтопродукт просушують безводним сульфонатом натрію або прожареною повареною сіллю, а вже потім фільтрують через паперовий фільтр. Віскозиметр заповнюють досліджуваним нафтопродуктом і розміщують у термостат б (рис.3), встановлюючи необхідну температуру.

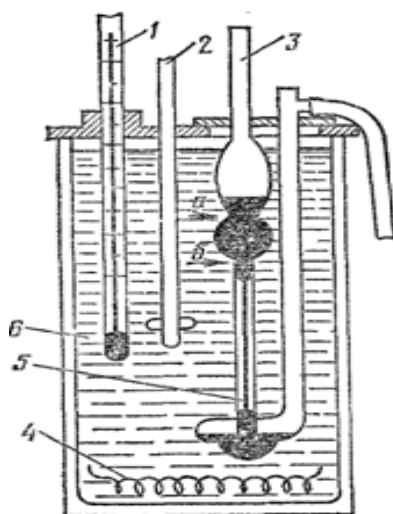


Рис.3. Прилад для вимірювання кінематичної в'язкості нафтопродукту: 1 – термометр; 2 – мішалка; 3 – віскозиметр; 4 – електропідігрівач; 5 – капіляр віскозиметра; 6 – термостат (лазня)

Заповнення термостату рідиною. Для заповнення термостата використовують наступні рідини: технічний етиловий для температури від – 60 до +15°С; дистильовану воду – для температури від 15 до 60°С; гліцерин або розчин гліцерину з водою 1:1 або світле нафтове масло – для температури понад 60 °С.

Вимірювання в'язкості нафтопродуктів

Випробуваний нафтопродукт (без домішок води або механічних домішок) залити в стаканчик у кількості 30-40 мл. Сухий і чистий віскозиметр заповнити обраним нафтопродуктом, для чого на відповідну трубку 3 (рис.3) надягти гумову трубку. Далі, затиснувши пальцем коліно 2 і перевернувши віскозиметр, занурити коліно 1 у посудину з нафтопродуктом і засмоктати його (за допомогою гумової груші, водоструминного насоса або іншим способом) до мітки М2, стежачи за тим, щоб у рідині не утворилися бульбашки повітря. Вийняти віскозиметр із посудини, швидко повернувши його в нормальне положення. Зняти із зовнішньої сторони кінця коліна 1 надлишок рідини,

надягнувши на його кінець гумову трубку. Віскозиметр розмістити в термостат таким чином, щоб розширення 4 (рис.67.3) було нижче рівня рідини.

Увага! При роботі з віскозиметром варто бути обережним, щоб не зламати його. Для цього слід дотримуватися наступних правил:

- при заповненні та розташуванні віскозиметра треба тримати його за одне коліно; на яке надівається або знімається гумова трубка;
- не допускати потрапляння повітря у віскозиметр;
- при закріпленні віскозиметра в штативі на затягувати затискач надмірно сильно.

У термостаті виставити і весь час підтримувати необхідну для випробування температуру t (п).

Віскозиметр і досліджуваний нафтопродукт утримувати в термостаті при заданій температурі протягом 15 хв.

Через гумову трубку, надягнуту на вузьку частину віскозиметра, нагнітати за допомогою груші нафтопродукт у кульку 4 трохи вище мітки a , стежачи за тим, щоб не було розривів нафтопродукту й бульбашок повітря.

Спостерігаючи за протіканням нафтопродукту через капіляр 1 у розширення 3 (рис.67.3), ввімкнути секундомір, коли рівень рідини досягне мітки a .

Секундомір зупинити, коли рівень палива досягне мітки b , яка розташована нижче двох кульок. Записавши час витікання (визначений секундоміром, з точністю до 0,2 секунди, повторити досвід не менш двох разів, тобто одержати три виміри, що повинні відрізнятись між собою не більше ніж на 0,5 %.

На підставі трьох отриманих даних знайти середнє арифметичне й розрахувати кінематичну в'язкість досліджуваного нафтопродукту (η) у мм²/с по формулі

де C – постійна віскозиметра, мм²/с²; \bar{t} – середній арифметичний час витікання нафтопродукту у віскозиметрі, с.

Обчислити значення η і результати занести в таб.1.

Таблиця .1

Результати вимірів в'язкості випробуваного зразка		Найменування проби	Час витікання, с
Середній час витікання, с	В'язкість, мм ² /с	Марка нафтопродукту за ДСТУ	
1	2	3	

Таблиця .1

Результати вимірів в'язкості випробуваного зразка	Час витікання, с	Середній час витікання, с	В'язкість, мм ² /с	Марка нафтопродукту за ДСТУ
---	------------------	---------------------------	-------------------------------	-----------------------------

Найменування проби

1	2	3
---	---	---

1

2

3

Контрольні запитання

1. Чим відрізняються динамічна, кінематична й умовна в'язкості? У яких одиницях вони вимірюються?

2. Яким експлуатаційно-технічним вимогам повинні відповідати моторні масла та до дизельних палив?

3. Чому дизельне паливо повинне мати певну в'язкість?
4. Як впливає в'язкісно-температурна характеристика на експлуатаційні властивості нафтопродуктів?
5. Як впливає на в'язкість нафтопродуктів їх температура?
6. За якими ознаками класифікуються автомобільні масла?

Література

1. Караулов А.К. Автомобильные топлива. Бензины и дизельные топлива. Ассортимент и применение: справочник / А.К. Караулов, Н.Н. Худолий. – К., Журнал «Радуга», 1999. – 214 с.
2. Колосюк Д.С. Використання та економія матеріалів і ресурсів на автомобільному транспорті: підруч / Д.С. Колосюк. – К.: Вища шк., 1992. – 206 с.
3. Обельницкий А.М. Топливо и смазочные материалы / А.М. Обельницкий. – М.: Высш. Шк., 1982. – 208 с.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №2.

Тема: Визначення розчинних кислот та лугів у нафтопродуктах.

Мета: аналіз нафтопродуктів на наявність розчинних кислот та лугів.

Обладнання та реактиви:

- парафін;
- вазелін;
- рідка нафта;
- моторна олива;
- дистильована вода;
- метиловий оранжевий;
- спиртовий розчин фенол-фталеїну;
- лійка;
- фільтрувальний папір;
- набір скляних пробірок;
- рН метр; 12

Теоретична частина

Технології виробництва нафтопродуктів передбачають виконання операцій очищення за допомогою кислот і лугів. Зокрема, сірчаноокислотне очищення використовують для видалення смолистих, азотистих і сірчаних сполук, за винятком сірководню та елементної сірки. Цей метод очистки використовують тільки для нафтопродуктів, які отримані фізичним способом, оскільки сірчана кислота вступає в реакцію з ненасиченими вуглеводнями, що спричиняє великі втрати крекінг-продуктів. Для нейтралізації кислоти і її сполук очистку нафтопродуктів продовжують завдяки введенню лугу (10%-й водний розчин їдкового натру). Подальша нейтралізація нафтопродуктів проводиться промиванням водою з просушуванням перегрітою парою.

Мінеральні кислоти активно взаємодіють з металами, особливо чорними, а луги – з алюмінієвими деталями, тому їх наявність в паливно-мастильних матеріалах недопустима. Використання нафтопродуктів забороняється у випадку наявності кислот або лугів, навіть у вигляді слідів. Їх наявність визначається якісним методом за реакцією водної витяжки на універсальний індикатор або метилоранж і фенолфталеїн або за допомогою рН метра.

Принцип роботи приладів для вимірювання рН заснований на вимірюванні електрорушійної сили елемента, що складається з електрода порівняння з відомою величиною потенціалу і індикаторного електрода, потенціал якого обумовлений концентрацією іонів водню в досліджуваному розчині.

Для вимірювання рН існують прилади: рН-метр 340, йоно-метр ЕВ-74, йономер-130, портативні рН-метри, цифрові рН-метри та ін. Всі прилади для вимірювання рН складаються з двох основних елементів - вимірювального приладу, шкала якого градуйована в одиницях рН, з пристроєм для автоматичної компенсації температури і пристроєм для настройки і калібрування приладу за буферними розчинами; а також штатива з закріпленими електродами. В сучасних портативних, цифрових рН-метрах замість системи електродів використовується один спеціальний йоноселективний електрод.

Принцип роботи та будова рН 150

В основу роботи покладено потенціометричний метод вимірювання рН і Eh досліджуваного розчину.

При вимірюванні рН (або Eh) розчинів використовується первинний вимірювальний перетворювач - електродна система, що складається з вимірювального електрода і електрода порівняння. Ці електроди можуть являти

собою як окремі пристрої, так і бути об'єднані в одному корпусі (комбінований електрод).

Електродна система, занурена в розчин, що аналізується, розвиває електрорушійну силу (ЕРС), пропорційну показником активності йонів водню (рН) або співвідношенню концентрацій окисленої і відновленої форм редокс-системи.

ЕРС електродної системи залежить також від температури досліджуваного розчину. Для вимірювання температури і визначення її впливу на електродну систему використовується первинний перетворювач - датчик температури, побудований на основі терморезистора (термодатчик).

Для електродних систем, що застосовуються для визначення рН розчинів, існує точка (значення рН) в якій їх ЕРС не залежить від температури. Ця точка називається ізопотенціальною, а відповідні їй значення «рХі» і «Еі» називаються координатами ізопотенціальної точки. На основі вимірної величини ЕРС вторинний перетворювач (далі - перетворювач) здійснює розрахунок значення рН за такою формулою:

$$pH = pX_i - (E - E_i) / K_s \cdot (54,1 + 0,198 t), \quad (1)$$

де E - виміряна ЕРС електродної системи, мВ;

pX_i - координата ізопотенціальної точки електродної системи;

E_i - координата ізопотенціальної точки електродної системи, мВ; K_s - частка, яку становить реальна крутизна електродної характеристики від теоретичного значення, рівного (54,1 + 0,198 t);

t - температура розчину, виміряна за допомогою термодатчика або введена вручну, оС.

Значення рН виводиться на дисплей перетворювача. Крім цього на дисплей можуть виводитися результати вимірювання ЕРС електродної пари і температури середовища в одиницях мВ і оС відповідно.

Прилад являє собою комплект, що включає перетворювач, блок живлення мережі, термодатчик і комбінований електрод (або набір з вимірювального електрода і електрода порівняння).

Для роботи в стаціонарних умовах в комплект входить штатив з тримачем електродів.

Комбінований електрод має скляний корпус діаметром 12 мм. У нижній його частині встановлена робоча мембрана, чутлива до іонів водню, що представляє собою кульку зі спеціального скла. Над кулькою впаяна пориста кераміка, що забезпечує електролітичний контакт між електролітом, залитим в електрод, і аналізованого розчину. Верхня частина електрода закінчується втулкою, з якої виходить кабель з роз'ємом для підключення до перетворювача.

Термодатчик ТДЛ-1000-06 являє собою порожнистий стрижень, виготовлений з нержавіючої сталі, всередині якого встановлено термоелемент. З верхньої частини датчика виходить кабель з роз'ємом для підключення до перетворювача.

При роботі датчик встановлюється на штатив разом з електрод функціональною системою і занурюється в аналізований розчин на глибину не менше 30 мм. 14

Виносний блок електроживлення призначений для роботи приладу від мережі змінного струму. Блок виконаний у пластмасовому корпусі.

Живлення перетворювача від блоку подається за допомогою гнучкого шнура з штекером. При підключенні штекера в відповідне гніздо перетворювача автономне живлення автоматично відключається.

Конструктивно перетворювач виконаний в пластмасовому корпусі (рисунок 1).

Рис. 1. рН метр 150: 1 - перетворювач, 2 – штатив з електродами; 3- стакан з досліджуванним розчином, в чкому занурені електроди.

Хід роботи

1. Визначення водорозчинних кислот і лугів в нафтопродуктах за допомогою індикаторів. До нафтопродукту (10 г парафіну чи 5 г вазеліну) у конічній колбі додають 50 – 70 см³ нагрітої до 80 °С дистильованої води. (Для аналізу рідких нафтопродуктів (нафти, моторної оливи) відбирають близько 10 см³ продукту). Суміш перемішують і нагрівають на водяній бані 5 хв. до повного розтоплення або утворення емульсії. Суміш охолоджують до кімнатної температури і зливають водний шар через лійку з паперовим фільтром. Затвердлий шар парафіну попередньо проколюють скляною паличкою. В дві пробірки відбирають невелику кількість отриманої водної витяжки нафтопродукту. В одну з пробірок додають 1 – 2 краплі розчину метилового оранжевого, а в іншу – спиртового розчину фенолфталеїну. При наявності кислот розчин першої пробірки набуває рожевого забарвлення, а при наявності лугів -розчин другої пробірки забарвлюється в малиновий колір.

Таблиця 1 Показники

Ефект реакції

кислотності нафтопродуктів за

індикаторами Нафтопродукт

Метиловий оранжевий

Фенолфталеїн

Парафін

Вазелін