

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
РГУ НЕФТИ И ГАЗА (НИУ) ИМЕНИ И.М. ГУБКИНА**

Факультет химической технологии и экологии  
Кафедра органической химии и химии нефти

**ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4  
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ**

ВЫПОЛНИЛ:

Студент

\_\_\_\_\_ (фамилия, имя, отчество)

Группа:

ПРОВЕРИЛ:

\_\_\_\_\_ (фамилия, имя, отчество)

\_\_\_\_\_ (дата)

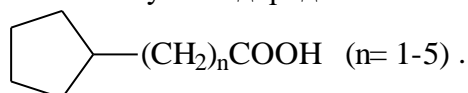
Во всех нефтях помимо основных компонентов – углеводородов присутствует небольшое количество гетероатомных соединений: кислородных, сернистых, азотистых. Гетероатомными называют соединения, в которых кроме атомов углерода и водорода содержатся гетероатомы (O, S, N, Cl, Br). В нефтях содержатся гетероатомные соединения как циклического, так и в значительно меньшей степени ациклического характера. Содержание и соотношение их зависит от возраста и происхождения нефти.

Количество гетероатомных соединений в низкомолекулярной части нефти невелико (до 10%). Основная их масса концентрируется в высокомолекулярной части (до 40%) нефти и особенно в смолисто-асфальтовом остатке (до 100%). Смолисто-асфальтовых веществ больше в молодых нефтях, и поэтому они обычно содержат больше гетероатомных соединений.

Присутствие определённых гетероатомных соединений и их содержание в нефтях имеет большое значение для решения вопроса об исходном материале нефти и процессов её преобразования в период созревания.

Содержание кислородных соединений в нефти достигает 3,5 %. Основная часть кислорода, содержащегося в нефтях, приходится на долю смолисто-асфальтовых веществ (около 90%). Остальные кислородные соединения представлены органическими кислотами, фенолами, кетонами и эфирами.

**Нефтяные кислоты.** Все карбоновые кислоты, входящие в нефть и её фракции, называют нефтяными кислотами. Нефтяные кислоты представляют в основном смесь алифатических и нафтеновых кислот. Основную массу нефтяных кислот составляют производные моноциклоалканов с общей формулой  $C_nH_{2n-1}COOH$  ( $n = 5, 6, 9$ ), которые получили название *нафтеновых* кислот. Содержание их в нефтях колеблется от следов до 3% (наибольшее количество приходится на средние фракции). Большинство нафтеновых кислот являются производными циклопентана и циклогексана с преобладанием первого. Карбоксильная группа, как правило, удалена от цикла на 1-5 атомов углеводорода:

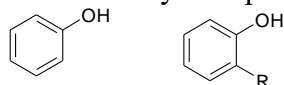


Цикл может иметь метильные заместители. В некоторых нефтях обнаружены би- и трициклические нафтеновые кислоты с числом атомов углерода  $C_{13}-C_{18}$ . Содержание жирных карбоновых кислот ряда  $C_nH_{2n+1}COOH$  в нефтях не превышает сотых долей процента. Обнаружены кислоты с числом атомов углерода от  $C_1$  до  $C_{25}$ . Среди них преобладают кислоты изостроения, включая изопреноидные, и с чётным числом атомов углерода.

В отдельных случаях в нефтях обнаружены органические кислоты с ароматическим кольцом в молекуле. В тяжёлых фракциях нефтей содержатся кислоты, являющиеся производными гибридных углеводородов.

Промышленное значение из всех кислородных соединений нефти имеют только нафтеновые кислоты и их соли – нафтенаты. Нафтеновые кислоты (асидол), выделяемые из керосиновых и масляных фракций, применяют для пропитки шпал, регенерации каучука и т.п. Отходы щелочной очистки – соли щелочных металлов (мылонафт) используют при изготовлении моющих средств для текстильного производства. Водный раствор (40%) натриевых солей нефтяных кислот применяют как стимулятор роста сельскохозяйственных культур.

**Фенолы нефти.** Содержание фенолов в некоторых нефтях может достигать 0,1-0,2%. Значительные концентрации их встречаются в конденсатах из залежей с высоким давлением, а также в пластовых водах. Фенолами называются органические соединения, содержащие гидроксильную группу, непосредственно связанную с ароматическим кольцом.



Простые фенолы представляют собой жидкости или твёрдые вещества с низкой температурой плавления (фенол –  $43^\circ C$ , крезолы –  $11^\circ C$ ). Сам фенол заметно растворим в воде

(9,3 г на 100 г воды) из-за образования водородных связей с водой, большинство других фенолов в воде растворяются плохо.

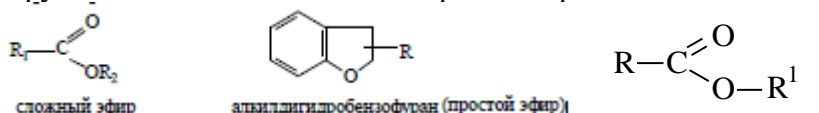
Технические фенолы, выделенные из нефти и нефтяных фракций, применяются как гербициды, фунгициды, дезинфицирующие препараты.

**Кетоны нефти.** Кетоны присутствуют в нефтях в ничтожных количествах. В газовых конденсатах найдены различные метилкетоны – от ацетона до метилбутилкетона. В нефтях обнаружены циклоалкилкетоны и алкилзамещённые флуореноны. Ацетон и следующие представители гомологического ряда кетонов – жидкости, высшие кетоны – твёрдые вещества. Температуры их кипения выше таковых для углеводородов со сходной молекулярной массой, поскольку между их молекулами существует диполь-дипольное взаимодействие.

Кетоны с небольшой молекулярной массой растворимы в воде. С увеличением молекулярной массы растворимость этих соединений уменьшается. Все кетоны хорошо растворимы в органических растворителях.

**Эфиры.** К нейтральным кислородсодержащим соединениям нефти относят также сложные и простые **эфиры**, которые содержатся в высококипящих фракциях или нефтяных остатках. Простые эфиры  $R-O-R^1$ , обнаруженные в нефтях, носят циклический характер.

В нефтях обнаружены в ничтожных концентрациях простые и сложные эфиры:



Вопрос об их строении и содержании в нефтях недостаточно изучен. Основная масса эфиров сосредоточена во фракциях, перегоняющихся выше 370°C. Значительное количество кислорода приходится на смолистые вещества, которые содержат кислород в составе циклов.

Большинство кислородсодержащих соединений имеет кислый характер и может быть выделено из нефти или нефтяных фракций щелочью. Суммарное количество их обычно оценивают **кислотным числом** – количеством мг КОН, пошедшего на титрование 1 г нефтепродукта.

**Спирты** (R-OH) представляют собой обширный класс кислородсодержащих соединений, широко распространены в природе как в свободном виде, так и в составе сложных эфиров. Многие спирты являются участниками важных биохимических процессов, происходящих в живом организме. В органическом синтезе спирты используются, как целевые продукты, и как промежуточные вещества, имеющие ряд уникальных химических свойств. Кроме того, спирты являются промышленно важными продуктами и находят широчайшее применение как в промышленности, так и в повседневных приложениях.

## ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

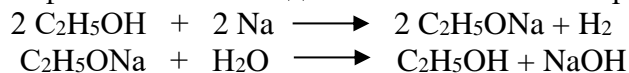


Заполните таблицу «Физические свойства кислородсодержащих органических соединений (спиртов, фенолов, альдегидов, кислот)»

Соединение	Формула	Внешний вид	Агрегатное состояние	Температура кипения, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Класс опасности
Этанол						
Этиленгликоль						
Глицерин						
Фенол						
Формальдегид						

### Опыт 1. Образование и гидролиз алкоголятов

В сухую пробирку помещают маленький кусочек металлического натрия. Добавляют 3 мл этилового спирта и наблюдают за тем как изменяются реагенты в пробирке. К образовавшемуся этилату натрия приливают 2-3 мл дистиллированной воды, добавляют 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина и наблюдают за изменениями в реакции.



Алкооляты, подобно солям очень слабых кислот, при действии воды гидролизуются с образованием спирта и щелочи.

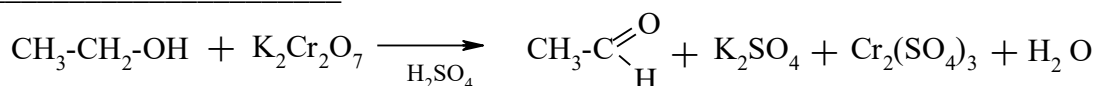
Реагенты	 <i>Наблюдения реакции</i>
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{Na}$	

✓ Напишите приведенные ниже реакции, укажите условия протекания реакций и назовите продукты:

Взаимодействие этиленгликоля с натрием

### Опыт 2. Окисление этилового спирта хромовой смесью

Окисление спиртов в лабораторных условиях чаще всего осуществляют хромовой смесью. В сухую пробирку помещают 2 мл этилового спирта, добавляют 1 мл раствора серной кислоты и 2 мл раствора двуххромовокислого калия. Полученный раствор нагревают на пламени горелки до изменения окраски. Одновременно ощущается характерный запах



Реагенты	 <i>Наблюдения реакции</i>
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	

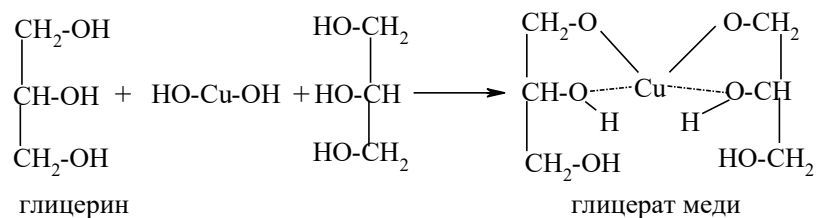
✓ Напишите приведенные ниже реакции, укажите условия протекания реакций и назовите продукты:

окисление хромовой смесью изопропилового спирта

### Опыт 3. Обнаружение многоатомных спиртов (глицерина)

В пробирку наливают 1 мл раствора сульфата меди (II) и 1 мл раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку гидроксида меди (II) добавляют несколько капель глицерина и взбалтывают содержимое. Осадок растворяется, а раствор приобретает темно-синее окрашивание вследствие

образования глицерата меди. Реакция используется как качественная для обнаружения многоатомных спиртов.




Напишите приведенные ниже реакции, укажите условия протекания реакций и назовите продукты:

взаимодействие этиленгликоля с гидроксидом меди

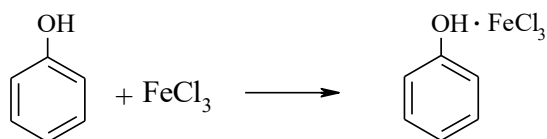
#### Опыт 4. Свойства фенола

##### а) Растворимость фенола в воде

В пробирку помещают 0,5 г фенола и 5 мл воды. Смесь встряхивают и дают отстояться. Наблюдается  \_\_\_\_\_. Затем смесь встряхивают и нагревают на горячей водяной бане. Образующийся раствор разливают в две пробирки.

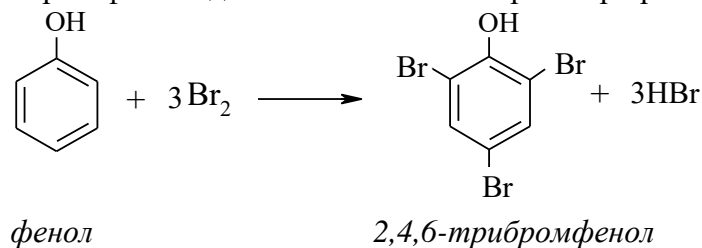
##### б) Качественная реакция на фенол


В пробирку с раствором фенола добавляют 1-2 капли р-ра хлорного железа (FeCl<sub>3</sub>).



##### в) Получение трибромфенола

В пробирку с раствором фенола добавляют по каплям раствор брома.



Реагенты	 <i>Наблюдения реакции</i>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH и FeCl <sub>3</sub>	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH и Br <sub>2</sub>	



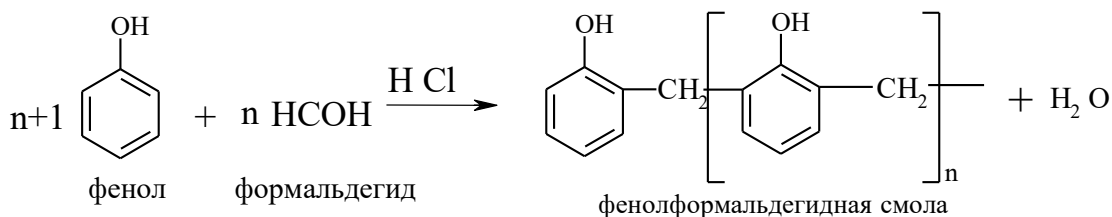
Напишите приведенные ниже реакции и назовите продукты:

*para*-метилфенол с хлоридом железа (III)

*para*-метилфенол с бромной водой

### Опыт 5. Получение фенолформальдегидной (новолачной) смолы

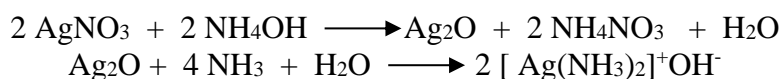
В пробирку насыпают 1 г фенола и приливают 1 мл формалина. При нагревании смеси на водяной бане фенол растворяется. Через 2-3 мин прибавляют 2-3 капли концентрированной соляной кислоты и продолжают нагревание до расслоения смеси. Затем пробирку слегка охлаждают, воду сливают, а остаток выливают на стекло. Наблюдения записывают. Испытывают образовавшуюся новолачную смолу на растворимость в воде и ацетоне.

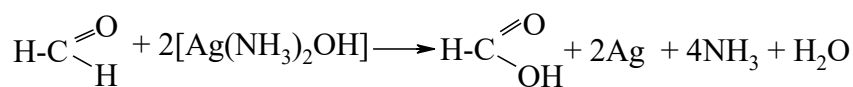


Реагенты	 <i>Наблюдения реакции</i>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH и Na	

Относительная молекулярная масса новолачной смолы невелика: 1000-2000. Новолачные смолы растворимы и применяются для приготовления лаков и прессовочных порошков.


### Опыт 6. Окисление альдегидов оксидом серебра (реакция серебряного зеркала)





Предварительно, готовят аммиачный раствор оксида серебра, добавляя к 4-5 мл раствора нитрата серебра разбавленный водный аммиак до растворения первоначально образующегося осадка.

К раствору альдегида приливают 1 мл свежеприготовленного аммиачного раствора окиси серебра и добавляют 2-3 капли разбавленного раствора щелочи. Пробирку встряхивают и ставят в штатив.

Наблюдают  \_\_\_\_\_



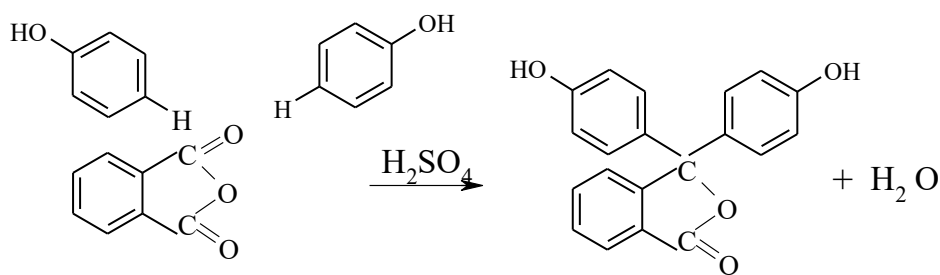
Напишите приведенные ниже реакции и назовите продукты:

Окисление уксусного альдегида

### Опыт 7. Получение фенолфталеина

В сухую пробирку помещают ~ 0,1 г фталевого ангидрида и ~ 0,2 г фенола. Встряхивают пробирку и прибавляют ~ 3 капель концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают пробирку в пламени горелки. Нагревание прекращают, когда из расплавившейся смеси начнут выделять пузырьки.

Смесь охлаждают, добавляют ~ 5 мл воды и встряхивают. Часть полученного кислого раствора отливают в другую пробирку и добавляют к нему по каплям сначала раствор щелочи NaOH, наблюдают за протекающими изменениями, а затем разбавленную кислоту HCl. Все наблюдения записывают.



Реагенты	  Наблюдения реакции
Фенолфталеин и NaOH	
Фенолфталеин и HCl	

Фенолфталеин является индикатором. В кислотной и нейтральной среде он бесцветный, а в щелочной среде окрашивается в малиновый цвет.

Фенолфталеин применяется также в медицине (слабительное «пурген»).


## Опыт 8. Растворимость в воде различных кислот и взаимодействие со щелочами

В каждую пробирку поместите несколько капель или кристаллов:

- 1) уксусной кислоты,
- 2) стеариновой кислоты,
- 3) бензойной кислоты,
- 4) щавелевой кислоты.

Добавьте по 3-4 мл воды в каждую пробирку, слегка нагрейте пробирки. Горячие растворы охладите и отметьте выделение кристаллов кислот, растворившихся при нагревании.

Прибавьте немного раствора щелочи. Наблюдается растворение выпавших в осадок кислот. Соли карбоновых кислот и щелочных металлов, как правило, растворимы в воде.

Реагенты	 Наблюдения реакции	
	формула	Растворимость в воде
уксусная кислота		
стеариновая кислота		
бензойная кислота		
щавелевая кислота		

### МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА

Кислотное число является показателем содержания в нефтепродуктах соединений кислого характера, к числу которых в первую очередь относятся нафтеновые кислоты, а также жирные и ароматические кислоты, содержание которых в нефтепродуктах значительно ниже.

**Кислотным числом** называется количество мг КОН, необходимое для нейтрализации 1 г анализируемого вещества.

Исследуя химический состав нефти и нефтепродуктов, кислотное число определяют при изучении:

- 1) качества нефтепродуктов;
- 2) свойства нафтеновых кислот.

**Цель работы** состоит в определении кислотного числа нефтепродуктов и определении процентного содержания нафтеновых кислот.

#### Определение кислотного числа методом объемно-метрического титрования

Точную навеску исследуемого образца (нефтепродукта или нафтеновых кислот), примерно 0,3-0,5 г, взвешенную на аналитических весах, растворяют в 25 мл спирто-бензольной (или спирто-толуольной) смеси в плоскодонной колбе и титруют из бюретки 0,1 н раствором КОН в присутствии фенолфталеина до появления малинового окрашивания. Записывают в рабочий журнал количество мл КОН, пошедшее на титрование.

#### Расчет кислотного числа

Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$K.ч. = \frac{5,6 \cdot B \cdot K}{A}$$

где: 5,6 – количество мг КОН в 1 мл 0,1н раствора КОН;

A – вес навески исследуемого образца, г;



$V$  – количество мл 0,1н раствора КОН, пошедших на титрование (нейтрализацию) взятой навески вещества;

$K$  – поправка к титру раствора КОН (получить у лаборанта).

Таким образом, на основании данных, полученных при титровании исследуемого вещества, мы находим кислотное число этого образца. Зная кислотное число, можно вычислить среднюю молекулярную массу исследуемого продукта, в частности молекулярную массу нафтеновой кислоты.

Зная кислотное число исследуемой кислоты, можно вычислить ее молекулярную массу:

$$\text{Мол. масса} = \frac{56 \cdot 1000}{K.ч.}$$



Так как нафтеновые кислоты являются монокарбоновыми кислотами, на нейтрализацию каждой молекулы кислоты должна быть затрачена одна молекула КОН. Отсюда при известной молекулярной массе кислоты, теоретическое кислотное число может быть выражено формулой:

$$K.ч. = \frac{56 \cdot 1000}{\text{мол.масса}}$$



Заполните таблицу для двух параллельно проведенных анализов:

№ навески	Масса навески, г	Кол-во КОН, мл	Кислотное число, мг КОН на 1 г в-ва	Молекулярная масса исследуемых кислот
1				
2				




Рассчитайте кислотное число для бензойной кислоты:



Приведите примеры (структурные формулы) карбоновых кислот, состоящих из 8 атомов углерода, но имеющих разное строение

Предельная кислота (алифатическая) $C_8H_{16}O_2$	Нафтеновая кислота $C_8H_{14}O_2$	Ароматическая кислота $C_8H_8O_2$

 Применение кислородсодержащих соединений:

Вещество	 Применение
Этанол -	
Глицерин -	
Этиленгликоль -	
Формалин -	
Фенол -	
Уксусная кислота –	
Стеариновая кислота –	
Бензойная кислота -	
Щавелевая кислота -	