

Лабораторная работа № 3 АНАЛИЗ ГРУППОВОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Так как нефть представляет собой смесь большого числа органических соединений, исследование ее химического состава - весьма сложная задача. Сравнительно простым составом характеризуются лишь самые легкие бензиновые фракции нефтей, выкипающие в пределах от начала кипения до 180-200° С. В их состав входят углеводороды и гетероатомные соединения, содержащие от 5 до 10 атомов углерода в молекуле.

Бензиновые фракции, выделенные из нефтей прямой перегонкой, в зависимости от состава исходной нефти могут содержать в различных соотношениях арены, алканы, циклоалканы, а также некоторые гетероатомные соединения.

В состав бензиновых фракций, выделенных из продуктов термokatалитической переработки нефтяного сырья, кроме перечисленных групп соединений входят еще алкены, а иногда в незначительных количествах алкины и алкадиены.

При изучении химического состава бензиновых фракций ставятся две основные задачи:

1) определение группового состава, когда находят содержание по-отдельности различных групп углеводородов: алканов, циклоалканов, аренов и алкенов (если последние содержатся в исследуемом образце;

2) определение индивидуального компонентного состава, когда в исследуемой фракции идентифицируют все составляющие ее компоненты.

Определение группового углеводородного состава методом анилиновых точек

Метод анилиновых точек, основан на неодинаковой растворимости углеводородов различных классов в анилине. При смешении нефтяной фракции с анилином при комнатной температуре обычно образуются два слоя, т.е. не происходит полного растворения нефтепродукта в анилине. Если эту смесь нагреть, постоянно перемешивая, то при достижении

определенной температуры произойдет полное взаимное растворение анилина и нефтепродукта, слои исчезнут и жидкость станет однородной. Температуру, соответствующую полному взаимному растворению анилина и нефтепродукта, называют **анилиновой точкой** или критической температурой растворения данного нефтепродукта в анилине. Наиболее низкими анилиновыми точками среди углеводородов характеризуются арены, наиболее высокими - алканы; циклоалканы занимают промежуточное положение. В пределах одного гомологического ряда анилиновые точки, как правило, возрастают с увеличением молекулярной массы и температуры кипения углеводорода.

Существует два метода определения анилиновых точек: метод равных объемов и метод максимальных анилиновых точек. Мы будем пользоваться методом равных объемов, при котором берут равные объемы исследуемой фракции и анилина и определяют температуру их полного смешения.

При анализе группового химического состава прямогонного бензина его сначала разгоняют на узкие стандартные фракции, пределы выкипания которых соответствуют пределам выкипания аренов в смеси с другими углеводородами:

Фракция, С°	
н.к. - 60	не содержащая аренов;
60 - 95	бензольная;
95 - 122	толуольная;
122 - 150	ксилольная и этилбензольная
150 - 200	содержащая арены С ₉ - С ₁₀

Каждую фракцию анализируют по отдельности. Сначала определяют анилиновую точку исходной фракции (Т), затем удаляют арены и для деароматизированной фракции вновь определяют анилиновую точку (Т₁). Массовую долю аренов А, % рассчитывают по формуле:

$$A = K(T_1 - T).$$

где: (Т₁ - Т)- депрессия анилиновой точки, зависящая от содержания

аренов;

К- коэффициент, соответствующий процентному содержанию аренов, вызывающему понижение анилиновой точки в деароматизированной фракции на 1°С.

Таблица 3.1. Коэффициент К для количественного определения аренов в бензиновых фракциях, выкипающих до 150° С

Фракция, °С	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 Н, %, находят по формуле

$$H = (100 - A) N_1 / 100,$$

где N_1 - содержание циклоалканов в деароматизированной фракции, %

Значение N_1 находится из таблицы 3.2 по известной анилиновой точке T_1 .

Массовую долю алканов П,%, определяют по формуле:

$$P = 100 - (A + H),$$

где А -массовая доля аренов, %; Н- массовая доля циклоалканов, %

Определение анилиновой точки (ГОСТ 12329-77)

Аппаратура, реактивы, материалы:

Пробирка с муфтой вместимостью 15 мл;

Стакан из термостойкого стекла вместимостью 750-1000 мл;

Термометр с длинной ножкой, цена деления 0,05°С;

Анилин свежеперегнанный марки «ч»;

Пипетки вместимостью 2 мл;

Бюретки с ценой деления 0,1 мл.

Метод равных объемов. В чистую и сухую пробирку 1 (рис.8.2) помещают по 2 мл анилина и анализируемой бензиновой фракции, плотно закрывают пробкой со вставленным в нее термометром 3 и мешалкой 4, укрепляют в Муфте и погружают в водяную баню 2. Термометр помещают так, чтобы середина ртутного шарика находилась на уровне линии раздела слоев анилина и продукта. Температуру водяной бани медленно повышают, при этом

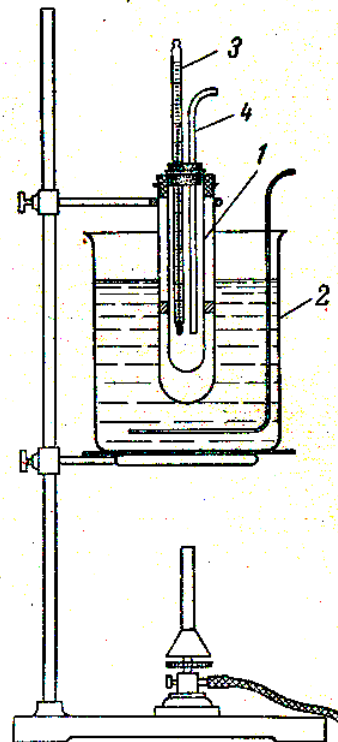


Рис.8.2. Схема прибора для определения анилиновых точек. 1-пробирка в муфте (или пробирка с двойными стенками); 2-стакан; 3-термометр; 4-проволочная мешалка

непрерывно перемешивают мешалкой продукт с анилином. Отмечают температуру полного смешения жидкостей (при этом раствор становится прозрачным), прекращают нагревание и дают воде медленно остывать.

Когда в пробирке 2 появляется муть, что свидетельствует о начале разделения фаз, снова начинают перемешивать раствор мешалкой. Вначале при перемешивании муть исчезает, но затем наступает момент неисчезающего помутнения. Как анилиновую точку отмечают наивысшую температуру, при которой муть при перемешивании не исчезает.

Температуры полного смешения и помутнения не должны расходиться более чем на 0,1° С. Определение анилиновой точки повторяют с новым образцом исследуемой фракции. Расхождение анилиновых точек в параллельных опытах не должно превышать 0,2° С.

Удаление аренов адсорбцией на силикагеле

Аппаратура, реактивы, материалы

Стеклоанальная колонка высотой 650 мм, диаметром 8-10 мм, с расширением в верхней части;

Этиловый спирт-ректификат;

Силикагель;

Формалин;

Серная кислота 98%;

Мерные цилиндры (градуированные пробирки) с ценой деления 0,1 мл.

Проведение анализа. Колонку заполняют силикагелем (15 г), укрепляют в штативе, под нижний конец колонки подводят мерный цилиндр (градуированную пробирку). Исследуемую фракцию в количестве 15 мл заливают в колонку и после того, как она полностью впитается в силикагель, добавляют в качестве десорбирующей жидкости 15 мл этилового спирта. Сначала с низа колонки будет выходить насыщенная (алкано-циклоалкановая) часть исследуемой фракции, которая адсорбируется силикагелем менее прочно. Отбирают первую порцию в количестве 1 мл, проверяют ее на отсутствие ароматики с помощью формолитовой реакции. Если не происходит окрашивания формалина (ароматика отсутствует), отбирают вторую порцию - 1 мл и снова проводят формолиновую реакцию.

Формолитовая реакция

В маленькую фарфоровую чашечку помещают 1 мл 98%-ной бесцветной серной кислоты, добавляют 2-3 капли 10%-го раствора формалина и столько же продукта. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтеет. Ярко-красное окрашивание указывает на появление в отобранной фракции аренов.

Таблица 3.2. Массовая доля циклоалканов, % в деароматизированной бензиновой фракции в зависимости от анилиновой точки. Соотношение анилина и фракции 1:1

Анилиновая точка, °С	Фракция, °С			
	60-95	95-122	122-150	150-200
78	-	-	-	0
77	-	-	-	5
76	-	-	-	10
75	-	-	-	15
74	-	-	-	20
73	-	-	0	25
72	-	-	4	30
71	0	0	9	35
70	3	4	13	40
69	6	8	18	45
68	9	12	22	50
67	12	16	26	55
66	15	19	31	60
65	18	23	35	65
64	21	27	40	70
63	24	31	44	75
62	27	34	48	80
61	30	38	52	85
60	33	42	56	90
59	36	45	60	95
58	39	49	65	100
57	42	53	69	-
56	45	56	73	-
55	47	60	77	-
54	50	63	81	-
53	52	67	85	-
52	55	70	88	-
51	58	74	92	-
50	61	77	96	-
49	64	81	100	-
48	67	84	-	-
47	70	87	-	-
46	73	90	-	-
45	75	93	-	-
44	77	97	-	-
43	80	100	-	-
42	82	-	-	-
41	85	-	-	-
40	87	-	-	-
39	90	-	-	-

38	92	-	-	-
37	95	-	-	-