

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

Факультет химической технологии и экологии
Кафедра органической химии и химии нефти

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

ВЫПОЛНИЛ:

Студент

(фамилия, имя, отчество)

Группа:

ПРОВЕРИЛ:

(фамилия, имя, отчество)

(дата)

Так как нефть представляет собой смесь большого числа органических соединений, исследование ее химического состава – весьма важная, но сложная задача. Полным индивидуальным составом характеризуются лишь самые легкие бензиновые фракции нефтей, выкипающие в пределах от начала кипения до 180 – 200°C и состоящие из углеводородов и гетероатомных соединений, содержащих 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 и алкадиены.

При изучении химического состава бензиновых фракций ставятся две основные задачи:

- 1) определение группового состава, когда находят содержание углеводородов различных групп: алканов, циклоалканов, аренов и алкенов (если последние содержатся в исследуемом образце);
- 2) определение индивидуального состава, когда в исследуемой фракции идентифицируют все составляющие ее компоненты.

Для определения группового углеводородного состава используют метод анилиновых точек, который основан на определении температур взаимного растворения анилина и фракции до и после удаления из фракции ароматических углеводородов.

Существует два метода определения анилиновых точек: метод равных объемов и метод максимальных анилиновых точек. В работе используется метод равных объемов, при котором берут одинаковые объемы исследуемой фракции и анилина и определяют температуру, при которой наблюдается их полное растворение друг в друге.

При анализе группового химического состава прямогонного бензина его сначала разгоняют на узкие стандартные фракции, пределы выкипания которых соответствуют температурам кипения аренов, содержащихся в этих фракциях:

| Фракция, °С | Состав фракции |
|-------------|--|
| н.к. – 60 | не содержит арены |
| 60 – 95 | бензольная (содержит бензол) |
| 95 – 122 | толуольная (содержит толуол) |
| 122 – 150 | ксилольная и этилбензольная (содержит ксилол и этилбензол) |
| 150 – 200 | содержит арены состава C ₉ – C ₁₀ |

Каждую фракцию анализируют отдельно.

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**.

В зависимости от классовой принадлежности углеводорода, анилиновая точка меняется следующим образом:



В пределах одного гомологического ряда анилиновые точки, как правило, возрастают с увеличением молекулярной массы и температуры кипения углеводорода.

Целью данной работы является определение группового состава узкой бензиновой фракции при помощи анилиновых точек методом равных объемов.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

1. Определение анилиновой точки для исходной узкой фракции бензина.
2. Удаление аренов (деароматизация) из исходной бензиновой фракции на силикагеле методом жидкостно-адсорбционной хроматографии.
3. Определение анилиновой точки для деароматизированной части бензиновой фракции.
4. Расчет процентного содержания углеводородов в бензине:
 - а) ароматических;
 - б) нафтеновых;
 - в) парафиновых.

Методика определения анилиновой точки методом равных объемов (ГОСТ 12329-77)

Аппаратура:

1. Пробирка с муфтой;
2. стакан из термостойкого стекла вместимостью 500 мл;
3. Термометр;
4. Проволочная мешалка;
5. Мерные цилиндры.

Реактивы:

- Анилин свежеперегнанный марки «ч»;
- Исследуемая фракция.

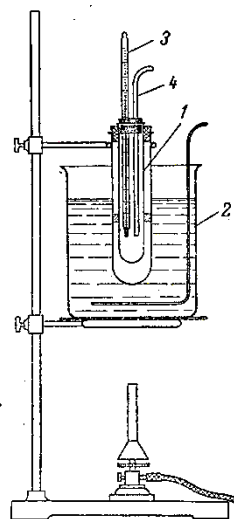


Рис.1. Схема прибора для определения анилиновых точек

Проведение анализа. В чистую и сухую пробирку 1 (рис.1) 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 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 помутнение, что свидетельствует о начале разделения фаз, снова начинают перемешивать раствор мешалкой. Вначале при перемешивании помутнение исчезает, но затем наступает момент неисчезающего помутнения. Фиксируют данную температуру. За анилиновую точку принимают среднюю температуру между температурой полного смешения анилина и фракции и температурой помутнения жидкости.

Удаление аренов адсорбцией на силикагеле

Аппаратура, реактивы, материалы:

1. Стеклоанная колонка высотой около 700 мм, диаметром 8-10 мм, суженная в нижней части и имеющая расширение в верхней части для загрузки силикагеля;
2. Этиловый спирт-ректификат;
3. Силикагель технический;
4. Фарфоровая чашка;

5. Формалин технический (40%-ный водный раствор);
6. Серная кислота (98%);
7. 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 аренов с помощью формалитовой реакции. Если не происходит окрашивания формалина (арены отсутствуют), отбирают вторую порцию – 1 мл – и снова проводят формолитовую реакцию. Если во второй порции содержатся арены, то определяют анилиновую точку деароматизированной фракции, используя только первую порцию.

Формалитовая реакция (качественная реакция для идентификации аренов)

В маленькую фарфоровую чашечку помещают 5-6 капель 98%-ной бесцветной серной кислоты, добавляют 1-2 капли раствора формалина и столько же продукта. При отсутствии аренов смесь остается бесцветной или слегка желтеет. Яркое окрашивание указывает на наличие в пробе ароматических углеводородов.

Меры безопасности:

1. Пары бензина легко воспламеняются, и чтобы избежать возгорания бензина работы с ним (отбор пробы в мерный цилиндр, переливание пробы в пробирку) следует проводить вдали от открытого пламени горелки.
2. Пары анилина и бензина ядовиты, поэтому необходимо соблюдать осторожность при работе с этими жидкостями. После окончания работы анилино-бензиновую смесь следует слить в склянку «Слив органических продуктов».

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Сначала определяют анилиновую точку исходной фракции (t_1), затем удаляют арены и для деароматизированной фракции вновь определяют анилиновую точку (t_2). Массовую долю аренов A , % рассчитывают по формуле:

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

где: K – коэффициент, соответствующий процентному содержанию аренов, вызывающему понижение анилиновой точки в деароматизированной фракции на 1°C (табл.1).

Таблица 1. Коэффициент K для количественного определения аренов в бензиновых фракциях, выкипающих до 150°C

| Фракция, °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

$$H = (100 - A) H_1 / 100$$

где: H_1 – содержание циклоалканов в деароматизированной фракции, %

Значение H_1 находится из таблицы 2 по известной анилиновой точке t_2 . Массовую долю

алканов $P\%$, определяют по формуле:

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

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

Таблица 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 | - | - | - |

АНАЛИЗ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Для анализа группового состава взята фракция _____



Заполните таблицу:

| Исходная фракция | | | Деароматизированная фракция | | |
|----------------------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| Температура полного смешения, °С | Температура помутнения, °С | $t_1, ^\circ\text{C}$ | Температура полного смешения, °С | Температура помутнения, °С | $t_2, ^\circ\text{C}$ |
| | | | | | |



Рассчитайте:

- содержание аренов _____

- содержание циклоалканов _____

- содержание алканов _____



Охарактеризуйте свойства анилина

| Класс соединения | Формула | Внешний вид | Агрегатное состояние | Температура кипения, °С | Плотность, г/см ³ | Класс опасности |
|------------------|---------|-------------|----------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------|
| | | | | | | |



Запишите формалитовую реакцию для арена состава C_8H_{10} :



Объясните, как будет влиять строение указанных углеводородов на изменение анилиновой точки. Расположите углеводороды (структурные формулы) в порядке увеличения анилиновой точки.

А) декан, 3-метилоктан, 2-метилгептан, гептан, 2-метилгексан, пентан

Б) пропилбензол, пропилциклогексан, 3-этилгексан

- ✓ Запишите, как распределены арены состава C_6-C_{10} по узким фракциям:
(по одной структуре в каждой фракции)

| Фракция, °C | | | | |
|-------------|---------|----------|-----------|-----------|
| н.к. – 60 | 60 – 95 | 95 – 122 | 122 – 150 | 150 – 200 |
| | | | | |

- ✓ На чем основано деление на более узкие фракции? _____

- ✓ Объясните, какие задачи позволяет решить жидкостно-адсорбционная хроматография?

- ✓ Какова роль силикагеля в ЖАХ? _____

- ✓ Какие адсорбенты можно использовать для анализа группового состава с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии? _____

- ✓ Какая качественная реакция позволяет идентифицировать алкены, если они присутствуют в бензиновой фракции _____

Напишите реакцию для гептена-2:

- ✓ При определении группового состава бензиновой фракции могут быть обнаружены непредельные углеводороды (алкены и алкадиены). Назовите процессы, в результате которых появляются эти углеводороды.