

**МІНІСТЕРСТВО ВНУТРІШНІХ СПРАВ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ВНУТРІШНІХ СПРАВ  
КРЕМЕНЧУЦЬКИЙ ЛЬОТНИЙ КОЛЕДЖ**

**Циклова комісія технічного обслуговування авіаційної техніки**

**ТЕКСТ ЛЕКЦІЇ**

з навчальної дисципліни  
«Фізико-хімічні методи аналізу та технологія пально-мастильних матеріалів»  
вибіркових компонент  
освітньо-професійної програми першого (бакалаврського) рівня вищої освіти

**Технології робіт і технологічне обладнання аеропортів**

**за темою № 8 – Методи дослідження гасово-газойлевих та оливних фракцій**

**Харків 2022**

**ЗАТВЕРДЖЕНО**

Науково-методичною радою  
Харківського національного  
університету внутрішніх справ  
Протокол від 30.01.2023 № 1

**СХВАЛЕНО**

Методичною радою  
Кременчуцького льотного коледжу  
Харківського національного  
університету внутрішніх справ  
Протокол від 19.12.2022 № 5

**ПОГОДЖЕНО**

Секцією науково-методичної ради  
ХНУВС з технічних дисциплін  
Протокол від 27.01.2023 № 1

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 31.10.2022 № 5

**Розробник:**

1. викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, спеціаліст вищої категорії, викладач - методист Давітая О. В.

**Рецензенти:**

1. доцент кафедри автомобілів та тракторів Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського, канд. техн. наук, Павленко О. В.

2. викладач циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки Кременчуцького льотного коледжу Харківського національного університету внутрішніх справ, спеціаліст вищої категорії, канд. хім. наук, Козловська Т. Ф.

### План лекції

1. Визначення групового складу газово-газойлевих та оливних фракцій. Визначення групового складу нафтопродуктів адсорбційним методом.
2. Структурно - груповий аналіз газово-газойлевих фракцій .
3. Структурно - груповий аналіз оливних фракцій .

### Рекомендована література:

#### Основна

1. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу : підручник. Львів : Львівська політехніка, 2020. 448 с.
2. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти та газу. навчальний посібник. Львів: Львівська політехніка, 2013. 180 с.

#### Додаткова

3. Аналітична хімія. Хімічні методи аналізу / Циганок Л. П., Бубель Т. О., Вишнікін А. Б., Вашкевич О. Ю. Дніпропетровськ : ДНУ ім. О.Гончара, 2014. 252 с.
4. Аналітична хімія і методи аналізу / Масленко С. М., Величко В. В., Великонська Н. М., Перескока В.В. : навч. посіб. Дніпропетровськ : НМетАУ. 2011. 162 с.

### Текст лекції

#### **1. Визначення групового складу газово-газойлевих та оливних фракцій.**

Поняття групового вуглеводневого складу для газово-газойлевих і масляних фракцій дещо відрізняється від аналогічного поняття для бензинів. Якщо в склад бензинових фракцій входять порівняно низькомолекулярні і прості за структурою вуглеводні, то з підвищенням температури википання нафтопродуктів в їх складі поряд з аренами, алканами і циклоалканами (змішаної) будови, тобто вуглеводнів, до складу молекул яких входять різні структурні фрагменти: ароматичні і насичені цикли, алкільні замісники в різноманітних поєднаннях і різної будови. Причому чим вища температура кипіння фракції, тим більшу частку в ній становлять гібридні вуглеводні і тим складніше структура останніх. У масляних фракціях гібридні вуглеводні переважають.

Чіткий поділ подібних фракцій на групи вуглеводів зі спільною емпіричною формулою не можливий, тому коли кажуть про груповий склад середніх і важких нафтових фракцій, мають на увазі лише ті групи вуглеводнів з більш-менш загальними властивостями, які можна сконцентрувати і відокремити один від одного шляхом виборчої адсорбції.

Відповідно до Єдиної уніфікованої програми дослідження нафти для аналізу висококиплячих (вище 200°C) частин нафти, її спочатку фракціонують, відбираючи 50-градусні фракції: 200-250, 250-300, 300-350, 350-400, 400-450, 450 -500, 500-540°C. Потім для кожної вузької фракції визначають груповий склад.

У ВНИИНП розроблений адсорбційний метод визначення групового вуглеводневого складу гасово-газойлевих і оливних фракцій, що дозволяє встановлювати зміст алкано-циклоалканових вуглеводнів, чотирьох груп аренів (моно циклічних - легких, біциклічних – середніх, три- і полі циклічних), а також смол. Розділення проводять на силікагелі марки АСК, в якості десорбентів використовують петролейний ефір, його суміші з бензолом, бензол і спирто-бензольною суміш. Виділені фракції відносять до відповідної групи вуглеводнів за значеннями показника переломлення і дисперсії.

Іноді при дослідженні зазначених нафтових фракцій визначав зміст в них алканів нормального будови. Для цього можуть бути використані різні методи, наприклад метод комплексотворення з карбамідом.

При визначенні групового вуглеводневого складу нафтових залишків перед адсорбційним розділенням їх піддають деасфальтизації.

*Визначення групового вуглеводневого складу нафтопродуктів адсорбційним методом*

Цей метод можна застосовувати для встановлення окремих груп вуглеводнів в гасово-газойлевих, оливних, а також важких дистилятах (350-540 °C і вище) і деасфальтизованих залишках різної глибини відбору.

Для проведення аналізу наважку досліджуваного продукту пропускають через стовп сорбенту. Для десорбції адсорбованих вуглеводнів використовують рідини, що володіють різною діелектричною постійною. Адсорбційне розділення нафтопродуктів, що застигають при температурі > 20°C, проводять при 30-35°C, інших нафтопродуктів при кімнатній температурі.

Для аналізу використовують адсорбційну колонку (рис.1) з розширеною верхньою частиною 1, забезпечену муфтою 2. Муфта складається з двох скляних трубок, вставлених одна в іншу. На внутрішню трубку 4 намотана спіраль з ніхромового дроту. Між адсорбційною частиною 3 колонки і внутрішньої трубкою 4 муфти вставляють термометр або термопару 5. Вихід через скляний кран 6 фільтрату відбирають в градуйовані пробірці-приймачі висотою 150 мм і діаметром- 28 мм.

Швидкість відбору розчину (2 – 2,5 мл/хв) регулюють скляним краном, приєднаним до нижньої частини колонки. З сорбенту спочатку виділяються алкано-циклоалканові вуглеводні, за тим ариени зі зростаючим числом циклів в молекулі і смолисті речовини.

*Проведення аналізу.* У адсорбційну колонку засипають 100г силікагелю, наливають петролейний ефір (100 мл), щоб зняти теплоту змочування силікагелю. Як тільки петролейний ефір повністю змочить сорбент, в колонку заливають наступний продукт, розбавлений петролейним ефіром (1: 3). Для

аналізу дистиляту, википаючого до 500 °С, беруть 10 г досліджуваної речовини, зваженого з точністю до 0,1 г%; при аналізі важких дистилятів (350-540 °С і вище) і деасфальтизованих залишків-5 г (для збільшення співвідносячи сорбенту до продукту).

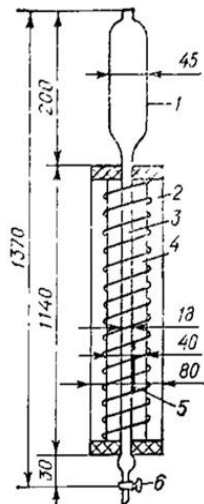


Рис. 1 - Адсорбційна колонка:

1-розширювання верхня частина колонки; 2- муфта; 3- адсорбційна частина колонки; 4- внутрішня трубка муфти; 5- термометр або термопара; 6- кран.

Десорбцію в залежності від температури кипіння визначеного продукту послідовно проводять різною кількістю розчинника. Для більш чіткого розділення окремих груп вуглеводнів і розчинники, що складаються з бензолу і петролейного ефіру.

Після пропускання через колонку спирто-бензольної суміші в неї заливають 100 мл петролейного ефіру. Під час аналізу з нижньої частини колонки відбирають фільтрат (15-20 мл), що містить розчинник і десорбірувані вуглеводні. З кожної порції фільтрату відганяють розчинник в струмі інертного газу, нагріваючи фільтрат на водяній бані. Фракції, отримані після відгону, зважують, розраховують їх вихід (в% по масі) і визначають показник заломлення і дисперсію, за якими встановлюють зміст окремих груп вуглеводнів.

До алкано-цикланових вуглеводнів відносять фракції, показник заломлення яких не більше 1,49 і дисперсія не вище 85.

Арени розбивають на групи за умовно прийнятими значеннями показника заломлення.

Для окремих дистилятів після відбору фракцій з показником заломлення > 1,59 бачимо зниження показника заломлення за рахунок збільшення вмісту сірковмісних сполук. Ці фракції відносять до IV групи аренів.

До смолистих речовин відносять фракції, у яких через темний колір неможливо визначити показник заломлення.

На підставі отриманих даних складається баланс адсорбційного розділення. Розбіжність між двома паралельними визначеннями групового вуглеводневого складу адсорбційним методом не повинно перевищувати 2%.

На підставі отриманих даних складають баланс адсорбційного поділу. Розбіжності між двома паралельними визначеннями групового вуглеводневого складу адсорбційним методом не повинно перевищувати 2%.

При визначенні нафтових залишків перед адсорбційним розділенням їх піддають деасфальтизації. Для цього в конічну колбу місткістю 250 мл поміщають 10г залишку, який буде піддаватися адсорбційному розділенню, при ретельному перемішуванні додають 10-кратну кількість петролейного ефіру і залишають розчин на 3 год для виділення асфальтенів.

Потім асфальтени фільтрують через паперовий фільтр і промивають петролейним ефіром (фракція 70-100 ° С) до повного вилучення масла. Фільтрат зливають в передчасну зважену круглу колбу місткістю 250 мл з боковим тубусом для термометра. В горло колби вставляють на пробці капілярну трубку, через яку подають інертний газ. Розчинник відганяють на водяній бані в тоці інертного газу.

Потім колбу деасфальтизату охолоджують до кімнатної температури і зважують. Для адсорбційного розділення відбирають пробу деасфальтизату групового вуглеводневого складу 5 г проводять аналіз, як розписано вище.

*Визначення n-алканів в високо-киплячих фракціях нафти адсорбції на цеолітах СаА*

Суть методу полягає в адсорбційному виділенні n-алканів із масляних фракцій (350-500 °С) за допомогою цеоліту СаА.

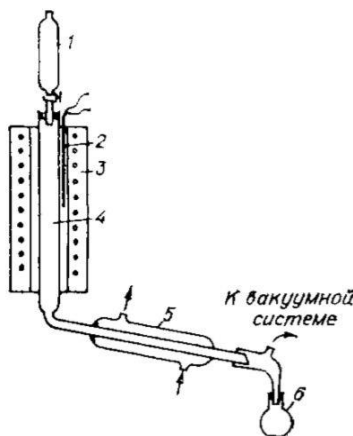


Рис. 2 –Установка для видалення n-алканів адсорбцією на цеоліті СаА:  
1-капельна воронка; 2- термопара; 3- нагрівальна піч; 4- адсорбент; 5- приймач

*Проведення аналізу.* Сировина попередньо знесмоленої силікагелем по ГОСТ 11244, розчиняють в ізооктані в співвідношенні 1: 1. Кількість сировини визначають виходячи з активності цеоліту (па 100 г цеоліту 5– 6г n-алканів). При вмісті в сировині 1-10, 11-25 і більше 25% n-алканів на 100г цеоліту беруть відповідно 50, 20 і 10 г сировини.

Цеоліт перед аналізом активують 3-3,5 ч в адсорбері при 400-470 °С і залишковому тиску 1,33-3,99 кПа (1–3 мм рт.Ст.). Потім систему охолоджують

до 270 °С при тому ж залишковому тиску для запобігання адсорбції вологи на цеолітах, після чого тиск доводять до атмосферного і починають подачу розчину сировини в адсорбер.

Розчинену в ізооктані сировину через крапельну воронку подають в адсорбер з об'ємною швидкістю 2,5 ч<sup>-1</sup>. Не адсорбовані вуглеводні, охолоджуються в холодильнику і збираються в приймачі. Так як, на поверхні і між кристалами цеоліту затримуються також арени, мало-розгалуженні ізоалкани і деякі другі вуглеводні, для їх видалення після закінчення подачі розчину сировини цеоліт в адсорбері промивають шляхом пропускання через нього повторно 5 кратного (по відношенню до сировини) кількості ізооктану при залишковому тиску в адсорбері 1,33-3,99 кПа. Потім проводять десорбцію н-алканів.

Так як десорбція н-алканів з числом атомів вуглецю більше 10 утруднена із-за високого значення теплоти адсорбції (близько 42 кДж / моль), для їх виділення з цеоліту СаА застосовують витиснену десорбцію. Як десорбент використовують етиловий спирт, який подають до припинення виходу н-алканів. Десорбцію проводять при атмосферному тиску, температурі 270 ° С і об'ємній швидкості подачі етилового спирту 0,5 ч<sup>-1</sup>.

Етиловий спирт визначається від н-алканів при виході суміші десорбера в холодильник: н-алкани застигають на стінках холодильника, а спирт збирається в приймачі. Отримані н-алкани видаляють з холодильника, промивають водою, промокають фільтрувальним папером і зважують.

*Визначення н-алканів в керосино-газойльових і масляних фракціях методом комплексо утворення з карбамідом*

*Методика проведення аналізу.* У конічну колбу беруть наважку алкацикланової фракції і розбавляють її розчинником (бензол або хлороформ). Для рідких фракцій кількість фракції і розчинника беруть в співвідношення 1: 1, для твердих - від 1: 5 до 1:10. Якщо фракція тверда і високоплавка, її можна спочатку злегка підігріти, щоб прискорити процес розчинення. Потім в колбу додають твердий карбамід в співвідношеннях 1: 2 або 1: 2,5 для гасових фракцій п 1: 3 або 1: 4 для масляних.

Після ретельного перемішування додають в якості активатора етиловий спирт в 2,5 кратній кількості по відношенню до карбаміду. Етиловий спирт слід вливати невеликими порціями, щораз енергійно перемішуючи суміш. Якщо додати відразу багато активатору, то при високій концентрації н-алканів може з'явитися скоринка комплексу або кульки, що утрудняють обробку. З цієї ж причини не рекомендується активувати карбамід до перемішування його з фракцією.

Потім реакційну колбу закривають пробкою, закріплюють в апараті для перемішування і включають електродвигун. Перемішування продовжують при кімнатній температурі протягом 1 ч. Якщо фракція тверда, то в перші 10 хв перемішування ведуть вручну при обігріві колби на водяній бані з температурою 45-50 ° С.

Отриманий комплекс фільтрують через воронку Шотта, використовуючи водоструминний насос. Осад (комплекс) промивають 2-3 рази невеликими порціями розчинника. У разі википаючих фракцій (вище 350 °С) рекомендується вести промивку теплим розчинником (35-45 °С), інакше на холодних стінках воронки можуть висадитися разом з комплексом інші тверді вуглеводні (ізоалкани або циклоалкани).

Після промивання комплекс кількісно переносять на фільтрувальний папір і сушать в витяжній шафі протягом 2-3 год до пропадання запаху розчинника. Висушений комплекс розміщують в ділильну воронку і розкладають його 2-3 об'ємами гарячої води (60-80 °С). Щоб уникнути втрат реакційну колбу і воронку Шотта після вилучення осаду добре промивають розчинником, сушать в витяжній шафі, а потім білий наліт комплексу зі стінок воронки змивають гарячою водою в ту ж ділильну воронку, в якій розкладають комплекс.

Після охолодження до вмісту воронки додають н-гексан (або петролейний ефір).

Якщо розчин карбаміду мутний, йому дають відстоятися до просвітління або добавляють небагато хлориду натрію для «висолювання» вуглеводнів з водного шару. Нижній шар (водний розчин карбаміду) зливають, а верхній (розчин н-алканів) промивають 2-3 рази теплою водою для видалення слідів карбаміду і сушать над хлоридом кальцію, потім розчинник відганяють із колби з дефлегматором на водяній бані в струмі азоту. Виділені н-алкани зважують і визначають їх зміст. Розбіжність між двома паралельними визначеннями не повинно перевищувати 1-2%.

*Визначення н-алканів в бензинових фракціях методом комплексоутворення з карбамідом*

Роботу проводять за методикою аналогічно описаної вище, але умовно процесу дещо змінюють: визначення здійснюють без використання розчинника при температурі від 0 до -10 °С при співвідношенні карбомід: бензинова фракція 2,5: 1; в якості активатора застосовують метиловий спирт, попередньо перегнаний над гідроксидом натрію в кількості 20% від маси карбаміду; комплекс промивають охолодженим метиловим спиртом і розкладають водою кімнатної температури.

## **2. Структурно - груповий аналіз**

Ідея структурно-групового аналізу полягає в тому, що суміш вуглеводнів, що складають досліджувану фракцію, представляють у вигляді однієї «середньої (середньостатистичної) молекули», властивості якої визначаються співвідношенням аренових і циклоалканових фрагментів н алканових ланцюгів.

Таким чином, на підставі структурно-групового аналізу можна судити лише про відносний зміст окремих структурних елементів, але не про кількість кожної групи вуглеводнів в досліджуваній фракції. Результати структурно-групового аналізу можна висловити різними способами: визначити число кілець (загальне, аренових і циклоалканових) в «середній молекулі», що



відповідає середній молекулярній масі досліджуваного зразка; знайти масовий вміст структурних груп: всіх кілець, аренових і циклоалканових кілець, алкільних замісників у відсотках; обчислити розподіл атомів вуглецю (в %) по різним структурним елементам «середньої молекули».

Структурно-груповий аналіз був обґрунтований і запропонований в 1932 р Ватерманом, Флюггером і Ван-Вестеном. Вони розробили так званий прямий метод структурно-групового аналізу, який став основою для всіх наступних модифікацій цього методу.

Сутність прямого методу полягала в тому, що співвідношення структурних елементів «середньої молекули» досліджуваної фракції знаходили за результатами визначення молекулярної маси і елементного складу цієї фракції до і після гідрування аренових кілець. При використанні методу були прийняті допущення про те, що всі цикли- шестичленні і поліциклічні системи знаходяться в катоконденсованому стані.

Складність методу полягає в тому, що необхідно проводити вичерпне гідрування аренових кілець, що не супроводжується крекінгом і іншими побічними перетвореннями, і дуже точно визначати елементний склад до і після гідрування. Обидві ці операції складні і трудомісткі. Згодом багатьма дослідниками були розроблені менш трудомісткі варіанти структурно-групового аналізу (кільцевий аналіз, метод густини і ін.).

У 1947 р Тадема запропонував найбільш простий і швидкий варіант структурно-групового аналізу - метод  $n - p - M$ , який до теперішнього часу знаходить широке використання при дослідженні середніх і важких фракцій нафти.

Вміст кілець і розподіл вуглецю по окремим структурним фрагментами «середньої молекули» обчислюють, використовуючи формули або номограми на підставі експериментального виявлених значень фізичних величин: показника преломлення, густини і молекулярної маси досліджуваного зразка.

Метод  $n - p - M$  призначений для визначення структурно-групового складу фракцій, що википають при температурах вище  $220^{\circ}\text{C}$  і містять не більше 2% сірки, 0,5% азоту і 0,5% кисню. У ньому прийняті ті ж допущення, що і в прямому методі, при цьому похибка визначення відносного вміст вуглецю становить 1,5%, а числа кілець - 0,1 од.; при високому вмісті аренів метод дає велику похибку. Для ароматизованих фракцій і екстрактів кращі результати показує метод Хезельвуда. Для аналізу за цим методом також необхідно знати  $n$ ,  $p$  і  $M$ , але в основу розрахунку покладено коефіцієнт, названий автором «Інтерцепт густини», що дорівнює добутку  $M \Delta p_i$ , де

$$\Delta p_i = \rho_4^{20} - n_D^{20}/2 - 0,1135$$

Існують і інші варіанти цього методу.

У нашій країні відповідно до Єдиної уніфікованої програми дослідження нафт для аналізу газово-газойлевих і оливних фракцій використовують в поєднанні методи групового і структурно-групового аналізу, тобто досліджену фракцію спочатку піддають адсорбційному розділенню на силікагелі на алкано-циклоалканову частину і 3-4 групи аренів, а потім кожен виділену групу

вуглеводнів аналізуємо методом  $n - p - M$  або із використанням комплексу інструментальних фізико-хімічних методів.

В останні два десятиріччя в практику дослідження структури середніх і важких нафтопродуктів, а також нафтових залишків все ширше впроваджуються інструментальні фізико-хімічні методи аналізу. Це хроматографічні методи, мас-спектрометрія, ІК і УФ-спектрометрія, спектрометрія ЯМР. Особливо плідно комплексне використання різних інструментальних методів, що дозволило отримати цінну інформацію про будову складних високомолекулярних з'єднань нафти.

У наш час в нашій країні і за кордоном розроблені та широко застосовуються різні схеми так званого інтегрального структурного аналізу (ІСА), який дає можливість отримати більш глибоке уявлення про будову середньостатистичної молекули для різних високомолекулярних фракцій. Різні варіанти ІСА засновані на використанні відомостей про елементний склад, середню молекулярну масу, розподілення гетероатомів (S, N, O) по різних функціональних групах, а також даних, отриманих за допомогою різних інструментальних методів аналізу, дозволяє судити про розподіл вуглецю і водню по різним структурним фрагментам. Однак всі варіанти ІСА включають певну систему припущень щодо структурних особливостей досліджуваних речовин і тому найбільш достовірні результати виходять в тих випадках, коли прийняті допущення найбільш близькі до реальних особливостей досліджуваного об'єкта.

#### *Визначення структурно-групового складу фракцій методом $n - p - M$*

Виконання аналізу. Для досліджуваного зразка визначають молекулярну масу, показник заломлення і густину (пиктометром). Для рідких продуктів густина і показник заломлення визначають при 20°C, для твердих або високов'язких продуктів – при 70°C. Крім того необхідно знати зміст в визначеного продукті сірки (в%).

Для «граничного» алкана прийняті наступні фізичні константи:

$$\begin{array}{ll} n_D^{20} = 1,4750 & n_D^{70} = 1,4600 \\ \rho_4^{20} = 0,8510 & \rho_4^{70} = 0,8280 \end{array}$$

Розподіл вуглецю та зміст кілець обчислюють за наведеними нижче формулами.

Для спрощення розрахунку спочатку обчислюють значення факторів V, W, X, Y, а потім в залежності від їх значення застосовують ту чи іншу формулу для розрахунку розподілу вуглеводню по структурам і змісту кілець. Для рідких продуктів:

$$\begin{aligned} V &= 2,51(n-1,4750)-(p-0,8510) \\ W &= (p-0,8510)-1,11(n-1,4750) \end{aligned}$$

Далі масову долю вуглецю в аренових кільцях  $C_{ap}$ , %, розраховують по формулам:

$$\begin{array}{ll} \text{при } V > 0 & C_{ap} = 430V + 3660/M; \\ \text{при } V < 0 & C_{ap} = 670V + 3660/M. \end{array}$$

Вміст вуглецю в кільчатих структурах  $C_k$  :

$$\begin{aligned} W > 0 & \quad C_K = 820W - 3S + 10000/M \\ W < 0 & \quad C_K = 1440W - 3S + 10600/M \end{aligned}$$

Далі масову долю вуглецю в циклоалканових структурах  $C_H$ , %:

$$C_H = C_K - C_{ap}$$

Далі масову долю вуглецю в алкільних замісниках  $C_a$ , %:

$$C_a = 100 - C_K$$

Для визначення вмісту вуглецю в різних структурних елементах, а також числа аренових та циклоалканових кілець можливе використання номограм.

Груповий склад гасово-газойлевих фракцій нафти (200-350 °C) можна визначити методом анілінових точок, але лише приблизно, оскільки анілінові коефіцієнти для цих фракцій є досить наближеними величинами через складність визначення їхнього хімічного складу. Точніше визначити груповий склад гасово-газойлевих фракцій можна комбінованим методом, який оснований на застосуванні рідинно-адсорбційної хроматографії (РАХ), комплексоутворенні, чіткій ректифікації і спектрального аналізу. Комбінований метод аналізу дає змогу визначити деталізований груповий склад гасово-газойлевих фракцій. На рис. 2 наведено схему цього аналізу.

Спершу широку фракцію поділяють на вузькі 50-градусні фракції перегонкою під вакуумом. Кожну фракцію розділяють за допомогою РАХ на силікагелі на дві частини: арени (А) і суміш алканів і циклоалканів. Арени розділяють методом РАХ на  $Al_2O_3$  з отриманням фракції аренів з одним ароматичним кільцем ( $A_1$ ) (алкілбензени, алкіліндани, алкілтетраліни) і фракції поліциклічних аренів ( $A_2$ ) (алкілнафталіни, алкілдіфепіли, алкілантрацени та ін.). Кожну з цих фракцій можна аналізувати за допомогою хромато-мас-спектрометрії. Зі суміші алканів і циклоалканів комплексоутворенням з карбамідом можна вилучити н-алкани (н-П) і визначити їхню кількість і склад методом газорідинної хроматографії (ГРХ). Частину, що залишилася після вилучення н-алканів, суміш ізоалканів і циклоалканів піддають дегідрогенізації на каталізаторі Pt/C (залежно від температури кипіння фракції).

Утворений каталізатор, що складається з аренів, похідних циклопентану та ізоалканів, аналізують на вміст аренів ( $A'$ ), який приблизно дорівнює відсотковому вмісту циклоалканів з шестичленним циклом. Надалі каталізатор розділяють за тією самою схемою, що і для 50-градусних фракцій вихідної широкої фракції. Арени ( $A'$ ) поділяють на похідні бензену ( $A'_1 \sim H^1_{C6}$ ) з одним шестичленним циклом, які утворилися з циклоалканів, і на похідні поліциклічних аренів ( $A'_2 \sim H^2_{C6}$ ), які утворилися з циклоалканів із декількома шестичленними циклами.

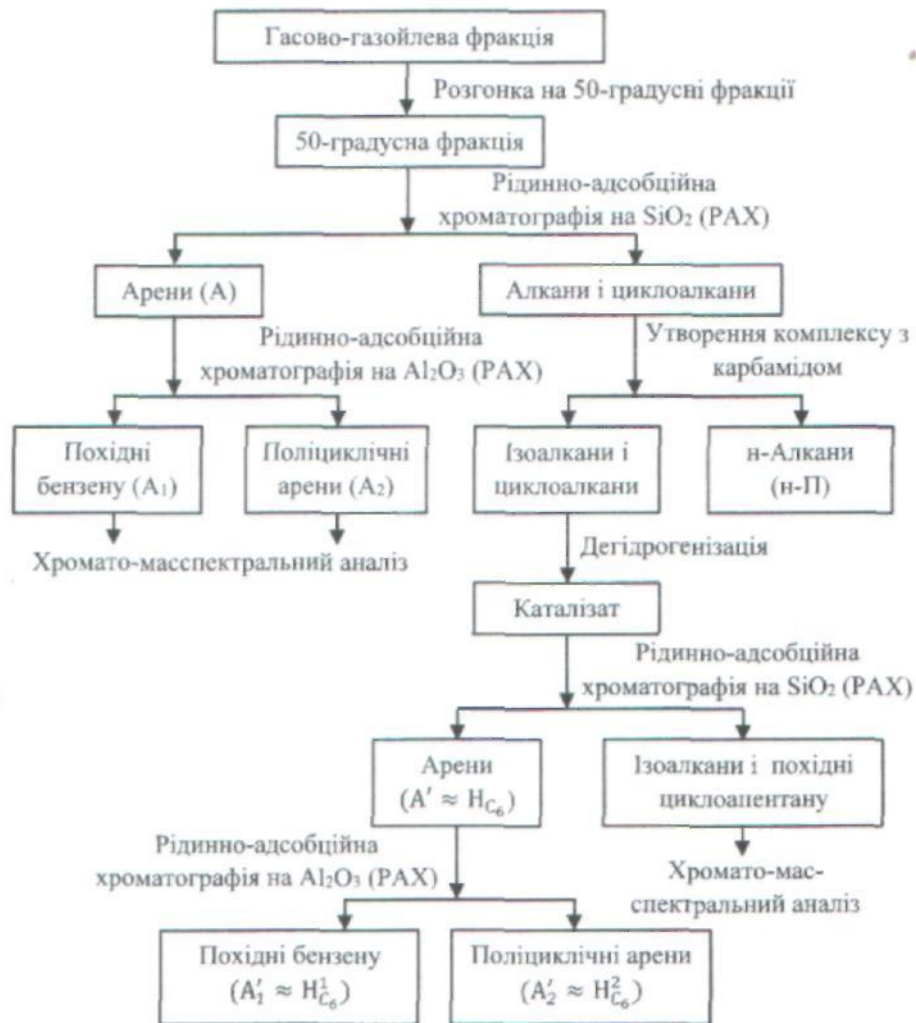


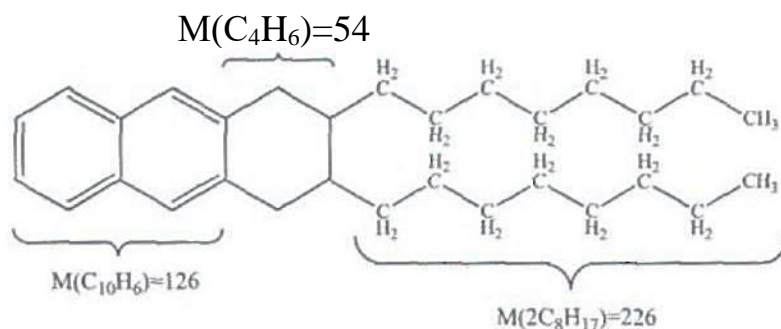
Рис.3- Схема визначення деталізованого групового складу гасово-газойлевих фракцій

### 3. Структурно-груповий аналіз оливних фракцій

Точне визначення групового складу можливе тільки для бензинових фракцій; приблизні результати можна отримати для гасово-газойлевих фракцій. Щодо вищих фракцій, то визначити їхній груповий склад неможливо через наявність великої кількості вуглеводнів змішаної будови. Тому хімічний склад фракцій найчастіше характеризують їхнім структурно-груповим складом. Додатково хімічний склад оливних фракцій можна охарактеризувати вмістом н-алканів і вуглеводнів з ароматичними кільцями (моноциклічні, біциклічні і поліциклічні).

Структурно-груповий склад показує співвідношення різних структурних груп, що входять до складу "середньої молекули" фракції. Знаходять  $S_a$  - відсотковий вміст атомів карбону, що складають ароматичні кільця;  $S_n$  і  $S_p$  - відповідно відсотковий вміст атомів карбону, що становлять циклоалканові кільця і алканові ланцюги;  $S_k$  - відсотковий вміст карбону, що входить до складу кілець. Знаходять також  $K_o$  - загальну кількість кілець,  $K_a$  - кількість ароматичних кілець і  $K_n$  - кількість циклоалканових кілець у "середній молекулі" фракції. Молекулярну формулу "середньої молекули"

оливної фракції  $C_xH_y$  знаходять визначенням елементного складу і молекулярної маси фракції. Якби  $x$  і  $y$  в цій формулі були цілими числами і можна було б написати структурну формулу "середньої молекули" фракції, то можна легко розрахувати структурно-груповий склад. Наприклад, молекула 2,3-діоктилтетрагідроантрацену ( $M = 406$ ), яка складається з двох ароматичних кілець ( $Ka = 2$ ), одного циклоалканового кільця ( $Ka = 1$ ) і двох бічних ланцюгів ( $-C_8H_{17}$ )



Розділивши кількість атомів карбону радикалу на їхню кількість у молекулі, можна визначити частку карбону (%), що припадає на ароматичні ( $Ca$ ), циклоалканові ( $Cn$ ) і алканові ( $Cp$ ) структури. Для нашого прикладу:

$$Ca = \frac{10 \cdot 100}{30} = 33,3\%;$$

$$Cn = \frac{4 \cdot 100}{30} = 13,3\%;$$

$$Cp = \frac{16 \cdot 100}{30} = 53,4\%;$$

Однак "середнім молекулам" вищих фракцій відповідають формули з дробовими значеннями  $x$  і  $y$ , тобто неможливо написали структурну формулу "середньої молекули" фракції і розрахувати за нею структурно-груповий склад.

Тому для визначення структурно-групового складу середніх і вищих фракцій нафти є декілька методів. Основою для всіх них є так званий "**прямий метод**" структурно-групового аналізу. Цей метод називають прямим, оскільки структурні групи визначають "безпосередньо", тобто без кореляції між фізичними константами і хімічним складом, за допомогою елементного аналізу і визначення молекулярної маси до і після гідрогенізації оливи. Якщо гідрогенізовано оливу так, що на циклоалканові перетворено лише ароматичні кільця, то кожен ароматичний атом карбону приєднує один атом гідрогену.

Вміст карбону, що складають ароматичні кільця, розраховують за формулою, %

$$Ca = 1191 \cdot \frac{M_1 \cdot H_1 - M \cdot H}{M \cdot (100 - H)};$$

де  $M$ ,  $M_1$  - молекулярна маса до і після гідрування;  $H$ ,  $H_1$  - вміст

гідрогену до і після гідрування, %.

Загальну середню кількість кілець ( $K_0$ ) після гідрування (сума ароматичних і циклоалканових циклів) розраховують за формулою

$$K_0 = 1 + \frac{Mr \cdot (14,37 - Hr)}{172,6};$$

Для встановлення  $C_H$  необхідно спершу визначити відсотковий вміст карбону, що припадає на всі цикли досліджуваної усередненої молекули після гідрування  $C_K$ . Розрахунок проводять за графіками залежності  $C_K$  від молекулярної маси  $M_r$  і вмісту гідрогену  $H_r$ . Ця залежність має лінійний характер у координатах

$$H_r - \frac{10^3}{M_r};$$

$C_H$  і  $C_P$  розраховують за різницею

$$C_H = C_K - C_A \text{ та } C_P = 100 - C_K.$$

Оскільки обидві операції (гідрування та елементний аналіз) на практиці дуже трудомісткі, то згодом від них відмовилися, замінивши визначенням у досліджуваній пробі різних фізичних констант і молекулярної маси. Однак розрахунки сучасних варіантів структурно-групового аналізу ґрунтуються на закономірностях прямого методу.

Наразі поширеним є метод п-р-М (п-d-M). Метод ґрунтується на лінійній залежності між часткою карбону у структурах  $C_A$ ,  $C_H$ ,  $C_K$  і показником заломлення, відносною густиною, молекулярною масою за рівнянням

$$C = \frac{a}{M} = b \cdot \Delta d + c \cdot \Delta n,$$

де  $M$  - молекулярна маса;  $\Delta d$  - різниця між відносними густинами оливи і гіпотетичного "граничного" алкану (алкану з ланцюгом нескінченної довжини, що знаходиться в рідкому стані);  $\Delta n$  - те саме для показника заломлення.

Для граничного алкану взяли такі фізичні константи:  $n_D^{20} = 1,4750$ ,  $n_D^{70} = 1,4600$ ,  $\rho_4^{20} = 0,8510$ ,  $\rho_4^{70} = 0,8280$ .  $a$ ,  $b$ ,  $c$  - константи, отримані вивченням оливних фракцій різних нафт.

Для кількості кілець  $K_A$ ,  $K_H$ ,  $K_0$  виведено аналогічне рівняння

$$C = a' + b' \cdot M \Delta d + c' \cdot M \cdot \Delta n,$$

де  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  - константи, що мають числові значення, які залежать від значень  $a$ ,  $b$ ,  $c$ .

На підставі багатьох експериментальних і розрахункових даних складено формули для обробки результатів аналізу (табл.1).



Таблиця 1

## Розрахункові формули для методу п-р-М

Показники, визначені за 20 °С		Показники, визначені за 70 °С	
$v = 2,51 \cdot (n_D^{20} - 1,4750) - (\rho_4^{20} - 0,8510);$ $w = (\rho_4^{20} - 0,8510) - 1,11 \cdot (n_D^{20} - 1,4750)$		$x = 2,42 \cdot (n_D^{70} - 1,4600) - (\rho_4^{70} - 0,8280);$ $y = (\rho_4^{70} - 0,8280) - 1,11 \cdot (n_D^{70} - 1,4600)$	
$C_a, \%$	якщо $v > 0, C_a = 430 \cdot v + \frac{3660}{M};$ якщо $v < 0, C_a = 670 \cdot v + \frac{3660}{M}$	$C_a, \%$	якщо $x > 0, C_a = 410 \cdot x + \frac{3660}{M};$ якщо $x < 0, C_a = 720 \cdot x + \frac{3660}{M}$
$C_k, \%$	якщо $w > 0, C_k = 820 \cdot w - 3 \cdot S + \frac{10000}{M};$ якщо $w < 0, C_k = 1440 \cdot w - 3 \cdot S + \frac{10600}{M}$	$C_k, \%$	якщо $\bar{w} > 0, C_k = 775 \cdot \bar{w} - 3 \cdot S + \frac{11500}{M};$ якщо $\bar{w} < 0, C_k = 1400 \cdot \bar{w} - 3 \cdot S + \frac{12100}{M}$
$C_n, \%$	$C_n = C_k - C_a$		
$C_p, \%$	$C_p = 100 - C_k$		
$K_a$	якщо $v > 0, K_a = 0,44 + 0,055 \cdot v \cdot M;$ якщо $v < 0, K_a = 0,44 + 0,080 \cdot v \cdot M$	$K_a$	якщо $x > 0, K_a = 0,41 + 0,055 \cdot x \cdot M;$ якщо $x < 0, K_a = 0,41 + 0,080 \cdot x \cdot M$
$K_o$	якщо $w > 0,$ $K_o = 1,33 + 0,146 \cdot M \cdot (w - 0,005 \cdot S);$ якщо $w < 0,$ $K_o = 1,33 + 0,180 \cdot M \cdot (w - 0,005 \cdot S)$	$K_o$	якщо $\bar{w} > 0,$ $K_o = 1,55 + 0,146 \cdot M \cdot (\bar{w} - 0,005 \cdot S);$ якщо $\bar{w} < 0,$ $K_o = 1,55 + 0,180 \cdot M \cdot (\bar{w} - 0,005 \cdot S)$
$K_n$	$K_n = K_o - K_a$		

Оскільки визначити фізичні константи для в'язких олив за 20 °С доволі важко, то всі формули дублюються для констант, визначених за 70 °С. Водночас з'ясували, що залежно від значень  $C_a$ ,  $K_a$  та інших величин необхідно застосовувати два ряди формул: для низького і високого вмісту того чи іншого структурного елементу. Для спрощення розрахунків спершу необхідно розрахувати чинники  $V$ ,  $W$ ,  $X$ , а надалі, залежно від їхніх значень, застосовувати ту чи іншу формулу. Визначаючи  $C_k$ , вводять поправку на вміст сульфуру  $S$ .

Отже, для виконання аналізу необхідно експериментально визначити молекулярну масу, відносну густину і показник заломлення і виконати всі розрахунки або скористатися номограмами. Метод п-р-М не рекомендують застосовувати для фракцій, які багаті на арени та містять сульфур у кількості понад 2 % і оксиген - понад 0,5 %.