

**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

272 Авіаційний транспорт
(Технології робіт та технологічне обладнання аеропортів)

за темою № 7 – Методи дослідження складу бензинових фракцій

Кременчук 2023

ЗАТВЕРДЖЕНО

Науково-методичною радою
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 30.08.2023 № 7

СХВАЛЕНО

Методичною радою
Кременчуцького льотного коледжу
Харківського національного
університету внутрішніх справ
Протокол від 28.08.2023 № 1

ПОГОДЖЕНО

Секцією науково-методичної ради
ХНУВС з технічних дисциплін
Протокол від 29.08.2023 № 7

Розглянуто на засіданні циклової комісії технічного обслуговування авіаційної техніки, протокол від 28.08.2023 № 1

Розробник:

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, к.т.н., доцент Павленко О. В.;*
- 2. Професор навчального відділу КЛК ХНУВС, к.х.н., доцент Козловська Т. Ф.*

План лекції

1. Індивідуальний вуглеводневий склад бензинових фракцій. Аналіз фракції п.к. -125°C . Аналіз фракції $125-150^{\circ}\text{C}$. Аналіз аренів фракції п.к. -200°C . Визначення індивідуального складу бензинової фракції (п.к. -180°C) крекінгу нафтової сировини.
2. Груповий вуглеводневий склад бензинових фракцій.

Рекомендована література:

Основна

1. Братичак М. М., Гунька В. М. Хімія нафти та газу : підручник. Львів : Львівська політехніка, 2020. 448 с. . URL : <https://odnb.odessa.ua/vnn/book/2491> (дата звернення: 19.07.2023).
2. Братичак М. М., Гринишин О. Б. Технологія нафти та газу. навчальний посібник. Львів: Львівська політехніка, 2013. 180 с.
URL :<https://vlp.com.ua/node/10089> (дата звернення: 10.07.2023).

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. URL:http://library.dnu.dp.ua/Metodichki/analit_chimija.pdf (дата звернення: 10.08.2023).
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. URL: https://nmetau.edu.ua/file/analithimiya_i_metodi_analizu.2011.pdf (дата звернення: 10.08.2023).

Текст лекції

Визначення хімічного складу нафтових фракцій та інших нафтових продуктів має велике значення, оскільки їхні експлуатаційні властивості зумовлені хімічним складом.

Визначення індивідуального хімічного складу навіть бензинових фракцій нафти є доволі складним і потребує значного часу, тому такий аналіз проводять в особливих випадках. Зазвичай використовують швидші методи аналізу, за допомогою яких визначають груповий або структурно-груповий склад нафтових фракцій.

Груповий склад нижчих і середніх фракцій нафти показує вміст у цих фракціях вуглеводнів різних груп (аренів, циклоалканів і алканів).

Деталізований груповий склад, окрім вмісту вуглеводнів різних груп, показує вміст підгруп вуглеводнів, що входять до складу кожної групи. Структурно-груповий склад оливних фракцій нафти дає уявлення щодо співвідношення різних структурних груп (аренових і циклоалканових кілець, алканових ланцюгів) у так званій "середній молекулі" певної оливної фракції,

тобто в такій гіпотетичній молекулі, елементний склад якої є однаковим з елементним складом оливної фракції за рівності молекулярних мас. Точно визначити груповий склад оливних фракцій, як це виконують для бензинових фракцій, не можна, оскільки вони містять багато вуглеводнів змішаної будови, які неможливо віднести ні до алканів, ні до аренів, ні до циклоалканів. Тому оливні фракції зазвичай характеризується структурно-груповим складом.

1. Індивідуальний вуглеводневий склад бензинових фракцій .

При аналізі складу бензинових фракцій широко використовують газорідинну хроматографію. Для отримання достовірних результатів хроматографічного поділу нафтових фракцій необхідно правильно підібрати нерухому фазу, яка забезпечила б максимально чітке розподілення компонентів, і правильно вибрати режим поділу (розміри колонки, температуру, швидкість газу-носія, обсяг введеної для аналізу проби і т. д.).

На сучасних хроматографах аналіз можна проводити як при постійній температурі (тобто температура колонки, детектор і місця введення проби в час всього аналізу залишається незмінним), так і при змінній температурі. Якщо аналізуюча суміш має широкий інтервал температур кипіння (наприклад, фракція бензину п. к. - 180°C), аналіз проводять при поетапному підвищенні температури, причому зміна температури йде за заданим режимом. Такий метод аналізу називають газовою хроматографією з програмуванням температури. Швидкість підйому температури може змінюватися в широкому інтервалі (від 0, 1 до декількох $^{\circ}\text{C}/\text{хв}$).

Використання хроматографії з програмуванням температури дозволяє отримати чітке розділення компонентів при одночасному скороченні часу аналізу. Ще більше скоротити час аналізу і отримати якісні хроматограми дозволяє одночасне програмування температури і швидкості газу-носія.

Виявлення індивідуального вуглеводневого складу фракції прямого бензину к.п – 150°C .

До теперішнього часу розроблено та використовується не скільки схем хроматографічного аналізу бензинових фракцій з різними межами википання і різного походження. У нашій країні широко використовують схему і методику аналізу прямогонної бензинової фракції п.к - 150°C , опрацьована А. А. Петровим з співробітниками в середині 70-х років. Ця фракція є дуже складною сумішшю, в неї входять алкани нормального і ізобудови, циклоалкани і ацени (гомологи бензолу) всього приблизно 200 різних вуглеводнів. Для аналізу з вхідної нафти відбирають фракцію п.к. - 200°C потім за допомогою рідин адсорбційної хроматографії на силікагелі (марки АСК) відділяють алканоциклоалканові вуглеводні від аренів. Індивідуальний склад останніх визначають методом газорідинної хроматографії на капілярній колонці. Алкано-циклоалканова частина фракції на ректифікаційної колонці ефективністю 25 - 50 теоретичних тарілок розганяють на фракції п.к. 125°C і $125-150^{\circ}\text{C}$, які потім окремо аналізують на капілярній колонці.

Аналіз алкано-циклоалканових вуглеводнів фракції н. к. - 125°C

Визначення індивідуального складу цієї фракції проводять методом газорідинної хроматографії на капілярній колонці. Для аналізу використовують хроматограф з іонізаційним полум'яним детектором. В якості газу-носія можна використати азот, гелій, аргон, водень. Металева колонка (мідна, сталева) має довжину 50 або 100 м і внутрішній діаметр 0,25-0,3 мм. На внутрішню поверхню капіляру наносять не рухому рідку фазу - сквалан (2,6,10, 15, 19,23-гексаметилтетракозан). Сквалан наносять на внутрішню поверхню капіляра у вигляді 20%-го розчину в ацетоні за допомогою спеціального пристрою-наповнювача для капілярних колонок. Потім колонку занурюють в термостат і продувають газом-носієм при температурі, близькій до максимальної температури хроматографічного досвіду.

Для проведення аналізу даної фракції бензину необхідно, щоб капілярна колонка володіла достатньою ефективністю. Ефективність колонки визначається числом теоретичних тарілок (ЧТТ), яке визначають по якому-небудь вуглеводню, наприклад н-гексану, при 70 °С і швидкості газу-носія 1-2 см²/хв. Виявлення числа теоретичних тарілок (ЧТТ) проводять за формулою:

$$\text{ЧТТ} = 5,54(-t_R/b)^2$$

де, t_R - час утримання компонентів, мм або см; b - ширина хроматографічного піку на половині його висоти, мм або см.

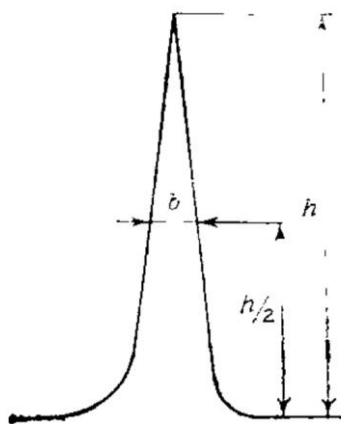


Рис. 1- Хроматографічний пік

Для роботи придатні колонки, ЧТТ які знаходяться в межах 50-70 тис., що вказує на високу ефективність приготовленої капілярної колонки і її придатність для аналізу такої багатокомпонентної суміші, як фракція прямогонного бензину.

Отримання калібрувальних сумішей алканів і циклоalkanів. Для якісної розшифрування хроматограм при аналізі бензину необхідний набір індивідуальних вуглеводнів або їх сумішей. Зручним методом отримання суміші відомого складу є ізомеризація вуглеводнів (н-октану, ізооктана, н-нонана). Ізомеризацію проводять в присутності броміду або хлориду алюмінію.

Отримані так звані калібровані суміші є вторинними еталонами, склад яких виявляється з вуглеводнів. Для отримання калібрувальної суміші в колбу вводять 5-10 мл вуглеводню, додають шматочок свіжого бромиду (хлориду) алюмінію (~ 10% по масі) і залишають на 20-24 год при кімнатній температурі. Для ізомеризації ізооктану досить 6-8 год.

Для припинення реакції необхідно злити верхній безбарвний шар ізомеризату, нейтралізувати його 40% розчином КОН, відокремити вуглеводневий шар, промити його водою, висушити і перегнати.

На початкових стадіях ізомеризації в основному відбувається накопичення ізомерів того ж типу заміщення або відмінних на один третинний атом вуглецю, так як реакції, йдучі зі зміною числа теоретичних атомів вуглецю, протікають значно повільніше. Між моно- дізаміщеними ізомерами, незалежно від ступеня перетворення вхідного вуглеводню, встановлюються співвідношення, близькі до рівноваги. Це дозволяє, використовуючи еталонні вуглеводні, розшифрувати склад калібрувальних сумішей алканів.

Внаслідок протікання вторинних процесів (алкілування - деалкілування) в складі ізомеризату виявляються вуглеводні C_4 - C_7 , і C_9 . Ізомеризація циклоalkanів в присутності бромиду алюмінію протікає набагато швидше (5-10 хв). При ізомеризації н-октану в ізомеризаті переважають монозаміщені ізомери, при ізомеризації 2-метилгептана наряду з монозаміщеними ізомерами утворюють багато дизаміщених, а при ізомеризації октану (2,2,4-триметилпентан) отримують як три, так і дизаміщені ізомери.

Аналіз фракції 125-150 ° C

Склад цієї фракції складніший, ніж фракції п.к. - 125 ° C, так як в неї входять майже всі вуглеводні, утримуючи 9 атомів вуглецю. Тому дана методика обмежена виявленням вуглеводнів, що містяться в нафтах в відносно великих кількостях (сума їх становить 95-97% всієї фракції).

Дослідження бензинових фракцій, виконані в лабораторії А.А. Петрова, показали, що в нафтах присутні у великих кількостях термодинамічні стійкі ізомери і що кількісний розподіл вуглеводнів підпорядкований наступним закономірностям: серед алканів переважають нормальні і мало розгалужені ізомери (моно- і дизаміщені алкани); тризаміщені ізомери з третинним вуглецевим атомом знаходяться в не значних кількостях.

Розподіл ізомерних алканів з однаковим числом заступників відповідає рівноважним концентраціям; геометричні ізомери алкоциклоalkanів знаходяться в рівноважних співвідношеннях, тобто переважають найбільш термодинамічні стійкі легко-киплячі ізомери.

Ці закономірності і експериментальні дані по рівномірних співвідношеннях просторових ізомерів циклоalkanів положенні в основу методики визначення вуглеводневого сполучення бензинів прямої гонки, википають в межах 125- 150 ° C.

Відігнану на ректифікаційну колону фракцію аналізують при температурах 80 і 106°C на тій же колонці з нерухомою рідкою фазою - сквалан, на якій

аналізувалась перша фракція. При зазначених температурах знімають хроматограми фракції бензину 125-15 °С і ізомеризату н-нонану.

Ізомеризат н-нонан отримують по методиці, описаної вище. Для визначення області елюювання алканів C_9 на хроматограмі ізомеризату в нього додають н-октан і н-нонан. В алкано-циклоалканову частину бензинової фракції також додають н-октан і н-нонан, знімають хроматограму і, зрівнюють отриману хроматограму з хроматограмою ізомеризату, отриманою в тих умовах, ідентифікують піки алканів. Для визначення піків циклоalkanів використовують данні про порядок виходу вуглеводнів.

Знаючи зміст 1,2,3,4-транс, транс, транс-тетраметилніклопентана, який виходить окремим піком, можна розрахувати зміст інших його ізомерів, що виходять спільно з другими вуглеводнями. Присутність в нафтах цис, транс, цис-і цис, цис, цис-ізомерів через їх термодинамічної не стійкості мало можливо, і їх кількістю можна знехтувати.

Аналіз аренів фракції п.к. - 200° С

Арени з фракції п.к. - 200°С виділяють методом рідинної адсорбційної хроматографії на силікагелі марки АСМ. Активність силікагелю виявляємо по бензолу, повинна складати 10-12 од. Поділ проводять витискаючим методом, застосовуючи в якості десорбента етиловий спирт.

Аналіз аренів проводять на капілярній колонці вказаного вище розміру, швидкість газу-носія 3-3,5 см³/хв. При визначенні складу ароматичних вуглеводнів широкої фракції п.к.- 200°С в якості нерухомих рідких фаз використовують полярні речовини, наприклад полі етиленгліколь (ПЕГ), дибутилтетрахлорфталат (ДБТХФ), трикрезилфосфат. Ідентифікацію хроматографічних піків проводять за допомогою індивідуальних аренів. Температура хроматографічної колонки під час аналізу 100 ° С.

Визначення індивідуального складу бензинової фракції (н.к. -180° С) крекінгу нафтової сировини.

Бензини каталітичного і термічного крекінгу різняться від бензинів прямої перегонки нафти значно складнішим складом. Вони містять вуглеводні майже всіх відомих класів, в тому числі алкани, циклоалкани, арени і алкени різної хімічної структури.

У ВНИИНП розроблена схема аналізу, що включає попередню ректифікацію зразка на кілька фракцій, поділ цих фракцій на насичену і ароматичну частини за допомогою методу ФІА і аналіз виділених фракцій методом капілярної ГРХ.

Досліджуваний зразок бензину попередньо поділяють ректифікацією на чотири фракції: п. к.- 100 °С (I), 100- 120 °С (II), 120-150 °С (III), 150 °С - к. к. (IV).

Фракцію I аналізують методом капілярної ГРХ. Аналіз можна проводити на будь-якому хроматографі, що має капілярну колонку і іонізаційно-полум'яний детектор.

Так як у міру збільшення молекулярної маси вуглеводнів зростає число їх ізомерів, для визначення складу індивідуальних вуглеводнів фракцій II і III

необхідно препаративний поділ фракцій на насичену, олефінову і ароматичну частини методом ФІА. Виділені фракції потім аналізують із застосуванням капілярної ГРХ в тих же умовах, що і для фракції I, за винятком температури і тиску, які підвищують.

Для фракції IV, що википає вище 150 °С, визначають тільки груповий склад методом ФІА.

2. Групової вуглеводневих склад бензинових фракцій .

При визначенні групового хімічного складу визначають кількісний вміст в нафтових фракціях аренів, циклоалканів, алканів і алкенів. Він визначається простіше, ніж індивідуальний склад. При детальному вивченні групового складу бензину знаходять окремо зміст алканів нормального і ізо- будови. При аналізі циклоалканів визначають також вміст п'яти- і шестичленних циклів, а в сумарної кількості алкенів виділяють вуглеводні різної будови (з різним положенням подвійного зв'язку, ступенем розгалуження вуглеводневого скелета п т. п.).

Для визначення групового хімічного складу використовують відмінності в фізичних і хімічних властивостях вуглеводнів, що належать до різних класів. Для цього використовують як інструментальні, так і неінструментальні методи аналізу. В основі неінструментальних методів лежить визначення найбільш легко визначаємих властивостей нафтопродуктів, таких, як показник заломлення, густина, критична температура розчинення в аніліні (анілінова точка), адсорбуємість, взаємодія з сірчаною кислотою і ін.

Визначення групового складу ґрунтується на відмінності фізико-хімічних констант різних класів вуглеводнів. Оскільки ці константи є адитивними величинами, можна розрахувати груповий склад, знаючи константи вуглеводнів кожної групи і константи досліджуваної фракції.

Аніліновий метод

Серед неінструментальних методів визначення групового хімічного складу бензинових фракцій найбільш широке поширення отримав аніліновий метод, заснований на неоднаковій розчинності вуглеводнів різних класів в аніліні. При змішуванні нафтової фракції з аніліном при кімнатній температурі зазвичай утворюються два шари, тобто не відбувається повного розчинення нафтопродукту в аніліні. Якщо цю суміш нагрівати, постійно перемішуючи, то при досягненні певної температури відбудеться повне взаємне розчинення аніліну і нафтопродукту, шари зникнуть, і рідина стане однорідною. Температуру, відповідну повному взаємному розчиненню аніліну і нафтопродукту, називають аніліновою точкою або критичною температурою розчинення (КТР) даного нафтопродукту в аніліні. Найнижчими аніліновими точками серед вуглеводнів характеризуються арени, найбільш високими - алкани; циклоалкани займають проміжне положення. Алкени і циклоалкени мають дещо нижчі анілінові точки в порівнянні з циклоалканами близької молекулярної маси. В межах одного гомологічного ряду анілінові точки, як правило, зростають зі збільшенням маси і температури кипіння вуглеводню.

Така ж закономірність спостерігається і для фракцій, виділених з однієї і тієї ж нафти.

Найпростішим методом визначення групового складу бензинових фракцій нафти є метод анілінових точок.

Існують два методи визначення анілінових точок: метод рівних об'ємів і метод максимальних анілінових точок. У першому випадку беруть рівні об'єми аніліну і досліджуваної фракції і визначають температуру їх повного змішання. Отриману температуру називають аніліновою точкою. У другому випадку знаходять температуру, звану максимальною аніліновою точкою або істинною критичною температурою розчинення в аніліні. Її отримують після декількох визначень температур розчинення продукту в зростаючих кількостях аніліна.

При збільшенні кількості аніліну температура повного розчинення спочатку підвищується і при деякому співвідношенні фракції і аніліну досягає максимуму, після чого при подальшому збільшенні кількості аніліну починає падати. Максимальну температуру повного розчинення приймають за максимальну анілінову точку (справжню КТР в аніліні). Зазвичай різниця між аніліновими точками фракцій та їх максимальними аніліновими точками невелика, причому вона збільшується зі збільшенням температур кипіння фракцій і збільшенням вмісту в них аренів.

При аналізі групового хімічного складу прямогонного бензину його спочатку розганяють в колбі з дефлегматором (кульковим або ялинковим) або на невеликій колонці на вузькі стандартні фракції, межі википання яких відповідають межі википання аренів в суміші з іншими вуглеводнями.

Для кожної фракції визначають максимальну анілінову точку (Т), після чого з фракцій видаляють арени і для деароматизованих фракцій знову визначають анілінові точки (Т) методом рівних об'ємів.

Анілінова точка (АТ) - це температура, за якої відбувається взаємне розчинення суміші однакових об'ємів аніліну і вуглеводню. Що легше вуглеводень розчиняється в аніліні, то нижча його анілінова точка. Анілінова точка збільшується при переході від аренів ($\sim 20^\circ\text{C}$) до циклоалканів ($\sim 60^\circ\text{C}$) і до алканів ($70-80^\circ\text{C}$). Алкени і циклоалкени мають нижчі АТ, ніж відповідні насичені вуглеводні.

Одним з методів визначення АТ є метод однакових об'ємів. За цим методом беруть однакові об'єми аніліну і вуглеводнів (по 2 мл) і, перемішуючи, нагрівають до повного розчинення. За АТ приймають температуру початку помутніння розчину під час його охолодження. Анілін має бути свіжоперегнаним і висušеним, його чистоту перевіряють визначенням АТ гептану ($70,1^\circ\text{C}$).

Для аналізу бензину методом анілінових точок його ділять на ректифікаційній колонці на фракції. $60-95^\circ\text{C}$ - бензенна (бензольна); $95-122^\circ\text{C}$ - толуенна (толуольна); $122-150^\circ\text{C}$ містить етилбензен, ксилени; $150-175^\circ\text{C}$ - арени C_9 ; $175-200^\circ\text{C}$ - арени C_{10} .

Кожну фракцію досліджують окремо. Спершу визначають АТ кожної фракції; потім вилучають з кожної фракції арени (сульфуванням або адсорбцією) і визначають АТ деароматизованих фракцій. Вміст аренів у

відсотках розраховують за формулою

$$A = K(T_2 - T_1),$$

де K - аніліновий коефіцієнт, що дорівнює масовому відсотковому вмісту аренів, за якого різниця ΔT дорівнює 1°C ; T_1 - ΔT вихідної фракції, $^\circ\text{C}$; T_2 - ΔT фракції після видалення аренів, $^\circ\text{C}$.

Величини K знайдено для будь-якої з названих фракцій приготуванням штучних сумішей вуглеводнів, що википають у межах кипіння цих фракцій, і занесено в таблиці:

$$K = \frac{A}{(T_2 - T_1)}$$

Коефіцієнт K для кожної фракції знаходять у таблицях залежно від вмісту (у % об.) аренів, який можна визначити сульфуванням. Після визначення вмісту аренів на основі значення T_2 за допомогою спеціальних таблиць знаходять вміст циклоалканів у деароматизованих фракціях. Надалі за різницею знаходять процентний вміст алканів.

Значення коефіцієнта K залежать від природи аренів, присутніх у вузькій фракції і їх кількості.

Масову частку циклоалканів H , %, знаходять за формулою

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

де H_1 - зміст циклоалканів в деароматизованій фракції, %,

Так як після видалення аренів у фракціях залишаються вуглеводні лише двох класів - алкани і циклоалкани, анілінова точка T_1 відповідає певному співвідношенню цих вуглеводнів в алкано-циклоалкановій частині фракції.

Масову частку алканів Π , %, визначають за формулою:

$$\Pi = 100 (A + H),$$

де A - масова частка аренів, %; H - масова частка циклоалканів, %.

У фракції н. к. - 60°C через менш складний компонентний склад (арени в ній відсутні) визначення циклоалканів проводять в залежності від густини фракції.

Масову частку аренів в бензині розраховують за формулою:

$$A = (A_1 B_1 + A_2 B_2 + \dots + A_n B_n) / 100,$$

де A_1, A_2, \dots, A_n - масова частка аренів в стандартних вузьких фракціях, %;

B_1, B_2, \dots, B_n масова частка вузьких фракцій в бензині, %.

Наприклад, анілінові точки фракції 60-95 $^\circ\text{C}$ бензину до і після видалення аренів $T_1 = 48^\circ\text{C}$ і $T_2 = 59^\circ\text{C}$.

Наближена концентрація аренів у цій фракції (метод сульфування) - 12 % об. Тоді K за таблицею дорівнює 1,15.

$$A = 1,15 (59 - 48) = 12,65\% \text{ об.}$$

За іншою таблицею для $T_2 = 59^\circ\text{C}$ знаходимо, що концентрація цикло-

алканів в деароматизованій фракції 60-95 °С дорівнює 36 % об. Тоді у вихідній фракції вміст циклоалканів становить

$$H = \frac{100 - 12,65}{100} \cdot 36 = 31,45 \% \text{ об.}$$

Вміст алканів

$$П = 100 - 12,65 - 31,45 = 55,9 \% \text{ об.}$$

Для визначення деталізованого групового складу бензинових фракцій, окрім вмісту аренів (А), циклоалканів (Н) і алканів (П), знаходять відсотковий вміст циклопентану (НС₅) і циклогексану (НС₆) вуглеводнів, алканів нормальної будови (н-П) та ізоалканів (ізо-П).

Окреме визначення циклогексанових і циклопентанових вуглеводнів оснований на реакції Н. Д. Зелінського. Для цього деароматизовану фракцію дегідрують над платиновим каталізатором за 300-320 °С і отримують каталіза. Якщо вуглеводень є похідним циклопентану, то він не зазнаватиме помітних перетворень у цій реакції. Тобто каталіза містить неперетворені циклопентани і перетворені в арени циклогексани. Надалі визначають відсотковий вміст утворених в каталізаті аренів, що дорівнює вмісту циклогексанових вуглеводнів у деароматизованій фракції.

Окремо визначають алкани з прямим ланцюгом та ізоалкани за допомогою цеоліту типу 5А, який вибірково поглинає алкани з прямим ланцюгом. На рис.1 наведено схему визначення детального групового складу бензинів прямої перегонки.

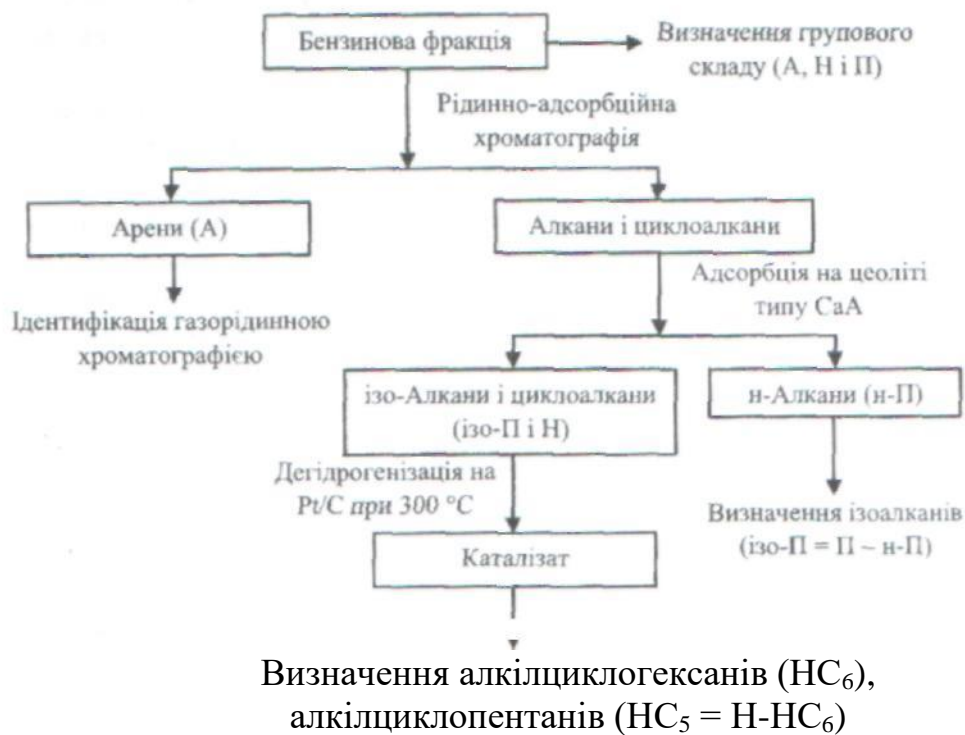


Рис. 1. Схема визначення деталізованого групового складу бензинових фракцій прямої перегонки

Після визначення групового складу бензинову фракцію розділяють на

аренову і алкан-циклоалканову частини за допомогою рідинно-адсорбційної хроматографії. Одну частину суміші алканів і циклоалканів пропускають над Pt/C при 300 °C; будь-яким методом у каталізаті визначають вміст аренів, яке чисельно дорівнює вмісту шестичленних циклоалканів у алкан-циклоалкановій частині бензину. В іншій частині суміші алканів і циклоалканів за допомогою цеолітів визначають вміст н-алканів.

Груповий склад алкан-циклоалканової частини (вміст циклоалканів, н-алканів, ізоалканів) можна визначити методом газо-адсорбційної хроматографії зі застосуванням цеолітів.

Для визначення групового складу крекінг-бензинів або рідких продуктів т.ролізу аналіз проводять за такою схемою:

- 1) визначення та відокремлення дієнів від всієї маси бензину, який аналізують за допомогою малеїнового ангідриду;
- 2) визначення ненасичених вуглеводнів у бензині після видалення дієнів (метод бромних або йодних чисел);
- 3) відокремлення і повторне визначення ненасичених вуглеводнів за допомогою 80 % сульфатної кислоти і отримання суміші аренів, цикло-алканів і алканів;
- 4) подальший аналіз проводять за схемою для бензинів прямої перегонки.

Груповий склад алкенів крекінг-бензинів або рідких продуктів піролізу можна визначити так:

- 1) після відокремлення дієнів від крекінг-бензину або від фракції смоли піролізу нагріванням наважки з малеїновим ангідридом вилучають алкени за допомогою ацетату ртуті (II);
- 2) гідрують вилучені алкени над Ni при 150 °C. При цьому алкени перетворюються на алкани, циклоалкени - циклоалкани, а алкенілбензени - на алкілбензени;
- 3) визначають груповий склад продукту гідрування методом анілінових точок.

Знаходять відсотковий вміст алканів, що дорівнює вмісту алкенів, циклоалканів - циклоалкенів і алкілбензенів - алкенілбензенів.

Швидким методом визначення групового складу бензинів крекінгу і риформінгу (визначення алкенів, циклоалканів, суми циклоалканів і алканів) є метод рідинно-адсорбційної хроматографії в присутності флуоресцентних речовин.

До досліджуваного бензину додають у невеликій кількості суміш флуоресцентних речовин (поліциклічні сполуки, виділені з нафтових смол, разом з жиром барвником Судан III - оранжево-червоного кольору). Отриманий розчин заливають до скляної колонки зі силікагелем, після його вбирання заливають носій (етанол). За висотою колонки відбувається розподіл вуглеводнів разом з відповідними барвниками. Барвник Судан концентрується на межі розділу спирт-арени. Колонку освітлюють ультрафіолетовим світлом; кожна зона в ультрафіолетовому світлі має певне забарвлення, окрім зони

циклоалканів і алканів, яка не забарвлена. Вимірюють довжину кожної зони і розраховують об'ємний вміст кожної групи вуглеводнів, припускаючи, що довжина кожної зони пропорційна до об'єму вуглеводнів.

Груповий та одночасно індивідуальний склад бензинових фракцій успішно визначають методом газорідинної хроматографії зі застосуванням капілярних колонок. В такий спосіб можна визначити груповий та індивідуальний склад легких бензинових фракцій з температурою кипіння до 150-180 °С. Для цього зразок бензину розділяють методом рідинно-адсорбційної хроматографії на арену і алкан-циклоалканову частини, кожну з яких аналізують на хроматографі зі застосуванням капілярної колонки і отримують доволі складні хроматограми. Кожен пік ідентифікують за допомогою модельних вуглеводнів. Надалі визначають концентрацію кожного вуглеводню і розраховують груповий і деталізований груповий склади.

Видалити ацени з вузьких фракцій можна різними методами. Відповідно до Єдиної уніфікованої програми дослідження нафт ацени видаляють методом рідинної адсорбційної хроматографії (РАХ) на силікагелі. Інший метод видалення аренів - обробка досліджуваного зразка концентрованою (98-100% - й) сірчаною кислотою. Однак цей метод має ряд недоліків: по-перше, концентрована сірчана кислота реагує не тільки з аренами, а й з ізоалканами; по-друге, робота з концентрованою кислотою становить певну небезпеку; по-третє, цей метод більш трудомісткий.

Бензини, отримані в результаті термічних або термо-каталітичних процесів переробки нафтової сировини, крім аренів, алканів і циклоалканів містять ще ненасичені вуглеводні (алкени, циклоалкени, алкадієни і т.п.). Для дослідження хімічного складу цих бензинів також іноді використовують метод анілінових точок. В цьому випадку зниження анілінової точки фракції після обробки її сірчаною кислотою буде обумовлюватися сумарним видаленням аренів і ненасичених вуглеводнів.

Масову частку ненасичених вуглеводнів в бензині $Z, \%$, знаходять за формулою:

$$Z = K_1 (S - \Delta t) / (K_1 - K),$$

де S - сумарний вміст в бензині аренів і ненасичених вуглеводнів; K_1 - аніліновий коефіцієнт ненасичених вуглеводнів; Δt - підвищення анілінової точки фракції після видалення з неї аренів і ненасичених вуглеводнів.

Значення S визначають в результаті обробки бензинової фракції 98% -ю сірчаною кислотою (по різниці мас вихідної фракції і фракції після кислотної обробки).

При необхідності більш точних визначень складу бензину в вихідній фракції спочатку знаходять зміст ненасичених вуглеводнів (по йодним або бромним числам), а потім їх видаляють бромуванням або за допомогою полу хлористої сірки, після чого визначають груповий хімічний склад залишку, як у випадку дослідження прямогонного бензину.

