

швидкість окислення присутніх у паливі сіркових сполук, то при цьому дещо зростає вихід окислених сіркових сполук.

Отже, виходячи зі ступеня вилучення сірки, якості одержуваного очищеного палива і його виходу можна твердити, що оптимальною температурою процесу окисдаційного знесірчення газових фракцій є температура 160-180 °С.

1. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание / К.М. Бадьштова, Я.А. Берштадт, Ш.К. Богданов и др. Под ред. Школьников. М., 1989. 2. Большаков Г.Ф. Физико-химические основы образования осадков в реактивных топливах. Л., 1972. 3. Большаков Г.Ф. Исследование окисления реактивных топлив при повышенных температурах. Монография. Л., 1966. 4. Шарипов А.Х., Кириченко Ю.Е. Демеркаптанизация керосиновых фракций с помощью полифталоцианинов кобальта. // ХТТМ. 1998. №1. С. 15-18. 5. Антонишин В.И., Гуменецкий В.В. Методика деструктивного окисления высокомолекулярных соединений нефти и анализа полученных продуктов. // Весн. Львов. политехн. ин-та. 1974. № 82. 6. Шарипов А.Х. Окислительное обессеривание меркаптанодержащего сырья. // ХТТМ. 1998. № 4. С. 9-13.

УДК 665

ХРОМАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ НАФТОВИХ ФРАКЦІЙ ПРИ МАЛОМУ ВМІСТІ АРОМАТИЧНИХ І ВЕЛИКОМУ ВМІСТІ НАФТЕНОВИХ СТРУКТУР

©Леонід Квітковський, Євген Дідун,* Ліда Масрчикова

Державний університет "Львівська політехніка", кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

* ВАТ "Львівський дослідний нафтомаслозавод"

Здійснено хроматографічний аналіз нафтових фракцій з малим вмістом ароматичних і великим вмістом нафтенових структур. Наведені експериментальні дані про особливості визначення вмісту ароматичних вуглеводнів у проміжних хроматографічних фракціях УФ-спектральним аналізом. Вивчено вплив кількості н-гексану на кількість та вуглеводневий склад проміжної фракції. Встановлено оптимальну кількість н-гексану, необхідного для промивки фракцій.

The chromatographic analysis of oil-fractions with small content aromatic and large content olefin was carried out. Experimental data about particularities of the determination aromatic hydrocarbons in intermediate chromatographic fractions of IR-spectral analysis have been shown. The influence of quality n-hexane in quality and hydrocarbons contents of intermediate chromatographic fractions was studied. Optimal quality n-hexane, what necessary washing from chromatographic fractions, was researched.

Незважаючи на великий поступ у розвитку інструментальних методів аналізу багатокомпонентних органічних сумішей, одним із основних в дослідженні складу нафт і нафтових фракцій, які википають вище 350 °С, вже

майже століття залишається рідинна хроматографія. Наукові основи і апаратурно-методичну розробку диференційного адсорбційного розділення органічних сумішей здійснив М. Цвет на межі віків [1]. Лише в 1926 р. Б. Тарасовим цей метод з деякою модифікацією був використаний для аналізу бензино-газових фракцій [2]. Тоді як основи сучасного хроматографічного методу для аналізу нафт і високомолекулярних її фракцій були закладені в 1947 р. А. Великовським зі співавторами [3]. Над удосконаленням хроматографічного методу для аналізу високомолекулярних нафтових фракцій працювало багато дослідників. Було виявлено, що на результати аналізу впливає багато чинників як апаратурного оформлення, так і методики проведення аналізу. Тому була опрацьована стандартизована методика рідинної хроматографії для аналізу нафтових фракцій [4]. Ця методика дає змогу визначити груповий хімічний склад нафтових фракцій або нафти, тобто визначити вміст нафтенно-парафінових вуглеводнів, ароматичних вуглеводнів та смол. При цьому до групи вуглеводнів будуть потрапляти органічні сполуки нафти, які утворені від відповідних вуглеводнів, передусім це стосується сполук сірки. Основним апаратом є хроматографічна колонка діаметром 15 мм і заввишки 1,5-2,0 м. Внизу колонки є кран для регулювання швидкості витікання розчину, а у верхній частині резервуар для подачі розчинів і розчинників. Колонка заповнюється 200 мл активованого крупнопористого силікагелю АСК розміром 0,25-0,50 мм, спеціально підготовленого і просушеного при 250-300 °С і охолодженого в герметичній посудині. Особлива увага звертається на заповнення колонки силікагелем. Щільність упаковки зерен силікагелю в колонці повинна бути однаковою як за перерізом, так і за висотою. Для аналізу береться 10 г досліджуваної проби. При такому співвідношенні проба-силікагель адсорбційна здатність останнього приблизно в два рази більша від взятої проби. Це забезпечує багаторазовий процес адсорбції-десорбції, хроматографічна колонка працює подібно ректифікаційній колоні і відбувається розділення багатокomпонентної суміші залежно від адсорбційної здатності окремих компонентів. Повної аналогії між ректифікаційною колоною і хроматографічною колонкою немає, тому що в першій відбувається контакт між двома фазами, які рухаються назустріч, а в хроматографічній колонці рухомою є лише одна фаза і поздовжня дифузія розмиває зони масообміну по кожному компоненту. Тому в стандартизованій методиці і визначається постійним співвідношення проба-силікагель і інші параметри.

Хроматографічний аналіз можна проводити без розбавлювача, коли в'язкість проби дозволяє з певною швидкістю фільтруватися через шар силікагелю в колонці, і в присутності розбавлювача, коли в'язкість проби велика. Розбавлювач за своєю адсорбційною здатністю повинен бути менший від компоненту проби з найменшою адсорбційною здатністю. Таким розбавлювачем є низькомолекулярний парафіновий вуглеводень або нафтова фракція – н-гексан або петролейний ефір. Адсорбційна здатність компонентів нафтових фракцій визначається, переважно, наявністю в молекулі полярних груп або структур, які здатні до поляризації – ненасичені зв'язки і ароматичні структури. Крім цього на адсорбційну здатність впливає величина молекули та її конфігурація. Парафіно-нафтові вуглеводні і більшість органічних сполук,

що утворилися з них, мають близькі адсорбційні здатності, які дещо збільшуються за наявності подвійного зв'язку в молекулі і ще більші за наявності ароматичних структур. Сполуки, що мають великі молекули та полярні структурні елементи – смоли, асфальтени, мають ще більші адсорбційні здатності. Тому під час хроматографічного аналізу нафтової фракції відбувається досить чітке розділення її на три групи компонентів: парафіно-нафтени, ароматика і смоли. При цьому кожна із груп складається з багатьох компонентів, які відрізняються між собою молекулярною масою і структур. У першій групі компонентів (нафтенно-парафінові вуглеводні) ця різниця мала і суттєвої їх диференціації не зауважується. Зате друга група компонентів (ароматичні вуглеводні) значно відрізняються між собою за адсорбційною здатністю. У третій групі компонентів (смоли) ця різниця існує, але вони здебільшого використовуються без розділення.

Основний інтерес звернений на диференціювання групи ароматичних вуглеводнів і відповідних гетероорганічних похідних, яких в сіркових нафтах є багато. Перш ніж з'ясувати це питання, звернемося до стандартизованої методики хроматографічного аналізу. Досліджувана проба нафтопродукту в кількості 10 г залежно від її в'язкості розчиняється в 10-30 мл розбавлювача (н-гексан, петролейний ефір). У колонку, заповнену силікагелем, подається 50-70 мл розбавлювача. Потім послідовно подається розчинена проба, 150 мл розбавлювача, 150 мл бензолу, 100 мл спиртобензолу і на завершення вода. Призначення такої послідовності таке: перша подача стабілізує гідродинаміку рідинного потоку, із розчину проби на поверхні адсорбенту адсорбуються компоненти проби відповідно до своєї адсорбційної здатності і їх кількості; подача після того розбавлювача пересуває вниз по колонці через акт адсорбції і десорбції компоненти проби з різною швидкістю залежно від їх адсорбційних здатностей так, що першими знизу колонки виходять парафіно-нафтенні вуглеводні. Бензол має адсорбційну здатність більшу, ніж будь-який ароматичний вуглеводень нафтової фракції, але меншу, ніж смоли. Тому під час подачі бензолу відбувається витіснення ароматичних вуглеводнів і перед фронтом бензолу відбувається адсорбційна диференціація залежно від їх адсорбційних здатностей за схемою багатоступеневої адсорбції-десорбції так, що з початку виходять компоненти з меншою адсорбційною здатністю, а потім з більшою. У колонці залишаються смоли, які десорбуються спиртобензольною сумішшю. Наперед визначити, коли будуть виходити з колонки окремі групи компонентів неможливо, тому рідину, яка виходить з колонки, відбирають багатьма (20-30) рівними порціями. Потім від розчинів відганяють розчинники, визначають вихід окремої фракції, показник заломлення (n_D^{20}), за яким визначається до якої групи компонентів належить кожна з фракцій. Р. Кларк, досліджуючи бензино-газойлеві фракції, запропонував такі показники групування окремих хроматографічних фракцій по n_D^{20} : парафіно-нафтенні – до 1,48; моноциклічні ароматичні вуглеводні – 1,48-1,55; біциклічні ароматичні вуглеводні – 1,55-1,59; поліциклічні ароматичні вуглеводні – > 1,59 [5]. Подальші дослідження показали, що при аналізі олійних фракцій чіткого поділу ароматичних вуглеводнів на похідні бензолу, нафталіну і більш конденсованих структур немає. Фракціонування відбувається залежно від процентного вмісту вуглецю в ароматичній структурі

молекули [6]. Крім цього, ароматичні вуглеводні з малим процентним вмістом вуглецю в ароматичних структурах вимиваються з колонки н-гексаном разом із високомолекулярними парафіно-нафтовими вуглеводнями в проміжних фракціях (рис. 1). Як бачимо, починаючи з 12 фракції до 19 n_D^{20} монотонно зростає і на 20 фракції різкий стрибок в область групи ароматичних вуглеводнів. Між двома піками на хроматограмі, а властиво фракції 12-19 належать до проміжної, яка складається з парафіно-нафтових і ароматичних вуглеводнів. Частка проміжної фракції складає декілька процентів і при вмісті ароматичних вуглеводнів у нафтовій фракції до 20-40 % похибка аналізу по ароматичних вуглеводнях не перевищує 5 %. Але при малому вмісті ароматичних вуглеводнів в оливних фракціях помилка може доходити до 50 %, особливо тоді, коли в них є великий вміст нафтових структур, у яких показник заломлення вищий, ніж у парафінів. Тому необхідно уточнити методику хроматографічного аналізу саме для таких нафтових сумішей.

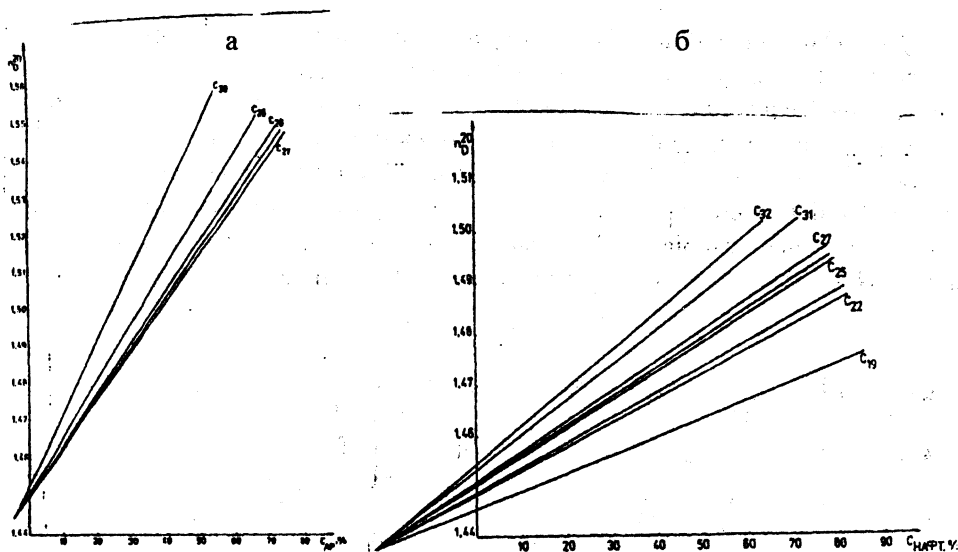


Рис 1. Номограма залежності показників заломлення від процентного вмісту нафтового вуглеводню для індивідуальних вуглеводнів : а – C_{25-30} ; б – C_{19-22} .

Першим етапом в цьому напрямку була необхідність встановлення меж n_D^{20} , в яких можуть бути нафто-парафінові і ароматичні вуглеводні оливних фракцій. Для цього було проаналізовано більше 200 індивідуальних вуглеводнів, які википають у межах википання оливних фракцій з вмістом вуглецевих атомів від 19 до 32. Відклавши на графіку залежність n_D^{20} від процентного вмісту вуглецю в нафтових і ароматичних структурах, одержали практично прямі лінії (рис 1). Для оливної фракції з молекулярною масою приблизно 350 в інтервалі n_D^{20} 1,4735–1,4850 можуть бути як алкілнафтові, так і алкілароматичні вуглеводні. Для визначення вмісту ароматичних вуглеводнів в проміжних хроматографічних фракціях використовуємо УФ-спектральний аналіз (табл. 1).

Спектральні характеристики хроматографічних фракцій

№ фракції	Коефіцієнт заломлення	Концентрація проби, моль/л	λ_{\max} , нм	$A_{\lambda_{\max}}$	A/C	ϵ , л/моль·см	% ароматичних вуглеводнів
I	1,4655-1,4665	0,0829	—	—	—	—	—
II	1,4691-1,4715	0,0773	—	—	—	—	—
III	1,4743-1,4782	0,0554	269,1	0,6656	12,02	120	8,0
IV	1,4841	0,0266	262,1	0,6678	25,07	251	16,0
V	1,5099	0,0109	264,6	0,6995	64,17	642	44,0
VI	1,5126	0,0058	261,5	0,9055	156,12	1561	100,0

Примітка. λ_{\max} – довжина хвилі в максимумі поглинання, нм; $A_{\lambda_{\max}}$ – оптична густина в максимумі поглинання; A/C – оптична густина на одиницю концентрації спектральної проби; ϵ – мольний коефіцієнт поглинання, л/моль·см.

На вихід і склад проміжної фракції впливає кількість поданого на промивання н-гексану. Тому було проведено хроматографічне розділення проби оливної фракції в стандартних умовах, тільки за різною кількістю н-гексану, поданого на відмивку парафіно-нафтових вуглеводнів: 50, 100, 150 і 200 мл (рис. 2). Як бачимо, при цьому змінюється кількість проміжної фракції. Провівши спектральне дослідження проміжних хроматографічних фракцій і склавши матеріальний баланс по ароматичних вуглеводнях, можна визначити оптимальну кількість необхідного для промивання н-гексану.

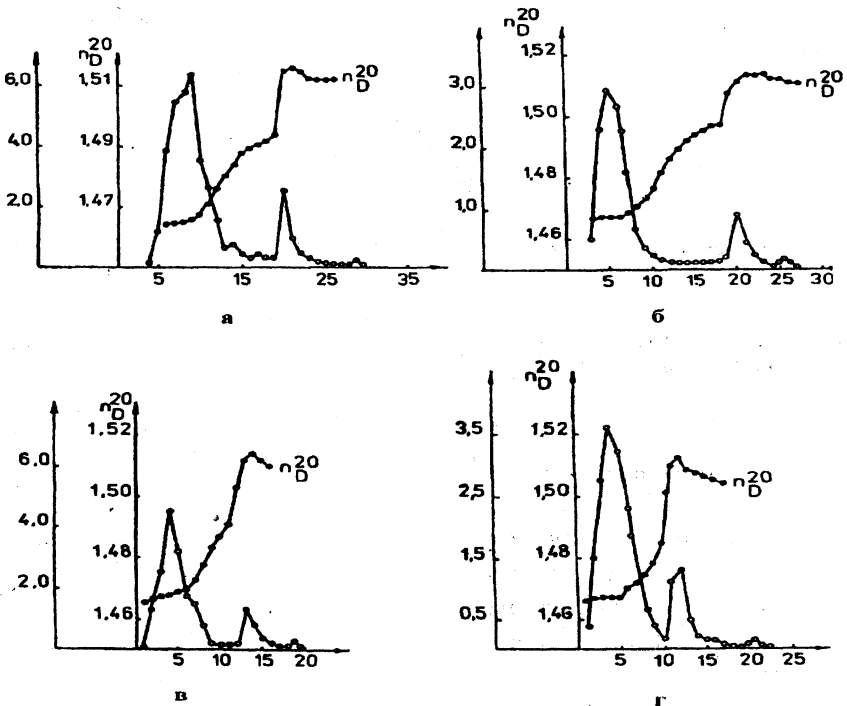


Рис. 2. Хроматограма гідроочищеної оливної сировини при різних кількостях н-гексану: а – 200 мл; б – 150 мл; в – 100 мл; г – 50 мл.

Промиванням 200 мл н-гексану (рис. 2а) збираємо фракції 1-10, які мають n_D^{20} 1,4629-1,4667 і за даними УФ-спектроскопії в них відсутні ароматичні вуглеводні. Фракції 11-19 знаходяться між максимумом виходу нафтенно-парафінових (НП) і ароматичних вуглеводнів (АрВВ) – проміжна фракція, в якій поряд з нафтенно-парафінами присутні ароматичні структури. Ці фракції характеризуються поступовим підвищенням n_D^{20} в межах 1,4706-1,4943. За даними УФ-аналізу у фракціях 11-12 є 28 % АрВВ, 13 і 14 – 36 %, 15-19 – 75 %, 20-28 – 100 % АрВВ. При цьому проміжна фракція становить 14 % від взятої для аналізу проби, і в ній є 5,6 % АрВВ від їх вмісту в пробі.

Промиванням 150 мл н-гексану (рис. 2б) одержуємо перші сім фракцій – нафтенно-парафіни. Відповідно у проміжних фракціях 8-13 є 11 %, а 14-18 – 31 % АрВВ. Подаючи 100 мл н-гексану (рис. 2в) одержуються сім проміжних фракцій, в перших трьох (6-8) є 16 % АрВВ і в наступних чотирьох (8-12) – 42 % АрВВ. Зменшуючи подачу на промивання н-гексану до 50 мл (рис. 2г) втрачається чіткість розділення нафтенно-парафінових та ароматичних вуглеводнів: збільшується кількість проміжної фракції і, відповідно, кількість в ній АрВВ. Отже, оптимальна кількість поданого на промивку н-гексану буде 100 мл, що забезпечує найбільшу чіткість відділення нафтенно-парафінових вуглеводнів від ароматичних (табл. 2).

Таблиця 2

Вплив кількості н-гексану на кількість та вуглеводневий склад проміжної фракції

Кількість н-гексану	Нафтенно-парафінова фракція		Проміжна фракція			Ароматична фракція		Сумарний вміст аром. ВВ, %	Поярні сполуки, %	Втра-ти, %
	n_D^{20}	Вихід, %	n_D^{20}	Вихід, %	Вміст аром. ВВ, %	n_D^{20}	Вихід, %			
200	1,4629-1,4667	79,71	1,4706-1,4943	14,04	5,58	1,5153-1,5104	11,14	16,72	0,32	3,25
150	1,4669-1,4688	79,25	1,4710-1,4877	6,40	1,20	1,5076-1,5106	14,89	16,09	0,46	4,20
100	1,4651-1,4692	79,21	1,4721-1,5031	3,91	1,10	1,5114-1,5099	15,73	16,83	0,58	3,38
50	1,4655-1,4841	79,83	1,5099	5,70	3,59	1,5126-1,5040	12,75	16,34	0,22	3,61

1. М. Цвет. Хроматографический адсорбционный анализ. М., 1946.
2. Б. Тарасов. // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1926. №10.
3. А. Великовский, С. Павлова, П. Гофман, З. Дриацкая. // Нефтяное хозяйство. 1947, №9. С.30.
4. С. Павлова, З. Дриацкая, П. Гофман. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. М., 1955.
5. Clerc P.J., Kincannon C.B. Chromatographic analysis of Gas Oils for Hydrocarbon Types // Exam. Chem. 1950, N 4. P.65-69.
6. Квитковский Л., Петров Ал. // Журнал прикладной химии. 1961. Т. 34. С. 613.