

группового анализа, который явился основой для всех последующих модификаций этого метода. Сущность прямого метода заключалась в том, что соотношение структурных элементов «средней молекулы» исследуемой фракции находили по результатам определения молекулярной массы и элементного состава этой фракции до и после гидрирования ареновых колец. При использовании метода были приняты допущения о том, что все циклы — шестичленные и полициклические системы находятся в катоконденсированном состоянии. Сложность метода состоит в том, что необходимо проводить исчерпывающее гидрирование ареновых колец, не сопровождающееся крекингом и другими побочными превращениями, и очень точно определять элементный состав до и после гидрирования. Обе эти операции сложны и трудоемки. Впоследствии многими исследователями были разработаны менее трудоемкие варианты структурно-группового анализа (кольцевой анализ, метод плотности и др.).

В 1947 г. Тадема предложил наиболее простой и быстрый вариант структурно-группового анализа — метод п-р-М, который до настоящего времени находит широкое использование при исследовании средних и тяжелых фракций нефти. Содержание колец и распределение углерода по отдельным структурным фрагментам «средней молекулы» вычисляют, используя формулы или номограммы на основании экспериментально определенных значений физических величин: показателя преломления, плотности и молекулярной массы исследуемого образца. Установлено существование линейной зависимости между указанными физическими величинами и составом фракций:

$$C = a\Delta\rho + b\Delta n + c/M,$$

где  $C$  - доля атомов углерода, %, в каком-либо структурном фрагменте от общего числа атомов углерода в «средней молекуле» фракции;  $M$  - молекулярная масса;  $\Delta\rho$  - разность между плотностью исследуемого продукта и гипотетического «предельного» алкана, т.е. алкана с цепью бесконечной длины, находящегося в жидком состоянии;  $\Delta n$  — то же для пока-

зателя преломления;  $a$ ,  $b$ ,  $c$  — константы, вычисленные на основании изучения масляных фракций многих нефтей.

Аналогичное уравнение найдено и для расчета числа колец  $K$ :

$$K = a'M\Delta\rho + b'M\Delta n + c'/M,$$

где  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  — константы.

Метод п-р-М предназначен для определения структурно-группового состава фракций, выкипающих при температурах выше 220 °С и содержащих не более 2 % серы, 0,5 % азота и 0,5 % кислорода. В нём приняты те же допущения, что и в прямом методе, при этом погрешность определения относительного содержания углерода составляет 1,5 %, а числа колец — 0,1 ед.; при высоком содержании аренов метод дает большую погрешность.

Для ароматизированных фракций и экстрактов лучшие результаты показывает метод Хезельвуда. Для анализа по этому методу также необходимо знать  $\rho$  и  $M$ , но в основу расчёта положен коэффициент, названный автором «интерцепт плотности», равный произведению  $M\Delta\rho_i$ , где

$$\Delta\rho_i = \rho_4^{20} - n_D^{20}/2 - 0.1135$$

Существуют и другие варианты этого метода.

В соответствии с Единой унифицированной программой исследования нефтей для анализа керосино-газойлевых и масляных фракций используют в сочетании методы группового и структурно-группового анализа, т. е. исследуемую фракцию сначала подвергают адсорбционному разделению на силикагеле на алкано-циклоалкановую часть и 3-4 группы аренов, а затем каждую выделенную группу углеводородов анализируют методом п-р-М или с использованием комплекса инструментальных физико-химических методов.

Разработаны и широко применяются различные схемы так называемого интегрального структурного анализа (ИСА), который дает возможность получить более глубокое представление о строении среднестатистической моле-