

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра химии нефти и органического катализа

**Утверждено
методической комиссией химического
факультета МГУ**

С.В. Егазьянц

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ГРУППОВОГО И КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА
УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ И
ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ**

*(Методическая разработка к задачам в спецпрактикуме по нефтехимии
и катализу кафедры химии нефти и органического катализа)*

Москва 2020

Настоящая методическая разработка предназначена для аспирантов и студентов IV-VI курсов Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, специализирующихся на кафедре химии нефти и органического катализа.

В разработке подробно рассмотрены теоретические и практические основы применения методов капиллярной газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии для разделения и анализа углеводородных фракций нефти.

Принятые обозначения

- A_k – чувствительность концентрационного детектора
 A_n – чувствительность потокового детектора
 a – величина адсорбции
 V_c – константа
 C – концентрация сорбируемого вещества
 C_n – концентрация сорбата в неподвижной фазе
 C_n – концентрация сорбата в подвижной фазе
 D – коэффициент молекулярной диффузии
 $D_{ж}$ – коэффициент диффузии в жидкой фазе
 $D_{кин}$ – кинетическое размывание
 D_m – размывание за счёт молекулярной диффузии
 $D_{ст}$ – размывание за счёт стеночного эффекта
 $D_{эф}$ – эффективный коэффициент диффузии
 $D_{вихр}$ – вихревая диффузия
 $d_{ж}$ – толщина плёнки жидкой фазы
 $d_{ср}$ – средний диаметр пор
 d_z – диаметр зерна
 F_r – объёмная скорость газа-носителя
 I – индекс удерживания Ковача
 F – скорость движения ленты самописца
 g_c – масса сорбента
 j – поправочный коэффициент на сжимаемость газа-носителя
 H – высота, эквивалентная теоретической тарелке
 K – коэффициент распределения
 K_B – константа вихревой диффузии
 K_C – фактор удерживания (фактор ёмкости)
 L – длина колонки
 N – число теоретических тарелок
 P_1 – давление на входе в колонку
 P_0 – давление на выходе из колонки
 $\Delta(\Delta G)$ – разность свободных энергий сорбции двух соседних компонентов
 Q – теплота сорбции

R – газовая постоянная
 r – радиус капиллярной колонки
 R_s – степень разрешения
 t_R – время удерживания
 t_0 – время удерживания несорбируемого компонента
 t'_R – приведённое время удерживания
 S_K – площадь поверхности адсорбента в колонке
 S – удельная поверхность адсорбента
 $S_{\text{п}}$ – площадь пика
 S_K – сечение колонки
 V_R – объём удерживания
 V'_R – приведённый удерживаемый объём
 V_d – мёртвый объём, объём пустот в колонке
 V_N – чистый объём удерживания
 V_g^T – удельный объём удерживания
 $V_{\text{отн}}$ – относительный объём удерживания
 $V_{\text{пор}}$ – объём пор в адсорбенте
 $V_{\text{под}}$ – объём подвижной фазы
 $V_{\text{неп}}$ – объём неподвижной фазы
 U – линейная скорость газа-носителя
 X – доля свободного сечения
 W_c – ширина пика на слое
 β_1 – коэффициент массопередачи внешней диффузии
 β_2 – коэффициент массопередачи внутренней диффузии
 β – отношение подвижной и неподвижной фаз
 α – фактор разделения
 $W_{1/2}$ – ширина пика на половине высоты
 V – шкала самописца
 δ – уровень шума нулевой линии

АКТУАЛЬНОСТЬ ЗАДАЧИ

Совершенствование существующих процессов нефтепереработки и нефтехимии осуществляется, прежде всего, с целью существенного повышения качества выпускаемых промышленностью моторных топлив и смазочных материалов. Эта задача теснейшим образом связана с проблемой совершенствования технологических процессов на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки, оставшихся в распоряжении народного хозяйства России после распада Советского Союза, когда почти все наиболее современные предприятия нефтехимической промышленности, располагающие передовыми технологиями переработки нефти, оказались за пределами России. Перед нефтеперерабатывающей промышленностью России стоит непростая задача - обеспечить дальнейшее углубление переработки нефти с целью увеличения выработки моторных топлив, расширить выпуск смазочных материалов при одновременном улучшении их качества. Эти проблемы должны быть решены за счет создания технологических процессов, обеспечивающих более высокое качество выпускаемой продукции. Выполнение этих задач, имеющих стратегическое значение для нашей страны, настоятельно требует наличия подробной информации о составе как исходных сырьевых ресурсов, так и технологических продуктов, возникающих на всех стадиях переработки углеводородного сырья. Только при наличии такой информации возникает возможность обоснованно формулировать требования к физико-химическим и эксплуатационным свойствам, обеспечивающим надежность, долговечность и экономичность работы двигателей, машин и механизмов, потребляющих конечные продукты нефтепереработки.

Применяемые в настоящее время методы контроля качества нефтепродуктов вследствие крайней сложности их состава имеют весьма существенные ограничения. Трудности установления прямой корреляции свойств нефтепродуктов с их составом и строением делают аналитический контроль трудоемким, длительным и малоэффективным для оперативного управления технологическими процессами.

Из изложенного следует настоятельная необходимость создания новых методов оценки качества нефтепродуктов, основанных на корреляции их физико-химических

и эксплуатационных свойств с их составом и химической структурой. Такая информация о составе и строении топлив и смазочных материалов может быть получена с помощью современных аналитических методов, в первую очередь, с помощью хроматографии.

ЦЕЛЬ ПРОВЕДЕНИЯ ЗАДАЧИ

Цель текущей методической разработки состоит в отработке хроматографических методов анализа состава и строения нефтепродуктов – моторных и реактивных топлив, смазочных материалов, допускающих уверенные корреляции определяемых параметров с показателями качества исследуемых объектов. Для этого необходимо решить следующие задачи:

- освоить единый комплексный подход к анализу группового и компонентного состава углеводородов нефти, промежуточных и товарных нефтепродуктов с применением капиллярной газовой хроматографии (КГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ);
- освоить комплекс методов хроматографического анализа компонентов моторных топлив и тяжелых нефтяных фракций (в том числе смазочных масел);
- выявить взаимосвязь физико-химических и эксплуатационных свойств изученных нефтепродуктов с их составом и структурой, оцениваемых на основании результатов хроматографического анализа;
- освоить методы модифицирования адсорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (силикагелей) путем изменения ионного состава их поверхности.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Прямогонная бензиновая фракция (БФ-1)	80 – 180°C
2. Риформат – высокооктановый компонент бензинов (БФ-2)	80 – 200°C
3. Бензин каталитического крекинга (БФ-3)	80 – 200°C
4. Реактивное топливо (РТ)	150 – 230°C
5. Дизельное топливо (ДТ)	200 – 320°C
6. Масляный дистиллят	350 – 400°C 400 – 450°C

РАЗДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ БЕНЗИНОВ СОЧЕТАНИЕМ ВЭЖХ И КГХ

Определение ароматических углеводородов в бензинах

Исходной информацией для определения физико-химических и эксплуатационных свойств бензинов являются данные по групповому составу. Сложный состав бензиновых фракций (по данным КГХ порядка 150-250 компонентов) сильно затрудняет экспрессное определение и идентификацию входящих в них ароматических углеводородов (АУ), представляющих собой наиболее жестко контролируруемую часть бензинов. Как правило, не удается достичь полного разделения хроматографических пиков даже на капиллярных колонках, обладающих высокой эффективностью (200 000 – 300 000 теоретических тарелок). Плохая воспроизводимость свойств капиллярных колонок требует большого количества образцов сравнения, что затрудняет идентификацию разделенных компонентов. Упростить методику, повысить точность и экспрессность анализа позволяет сочетание методов ВЭЖХ и КГХ.

В качестве объектов исследования выбраны три бензина - прямогонная бензиновая фракция 80-180°C (БФ-1), платформат - высокооктановый компонент автобензинов, фракция 80-180°C (БФ-2), бензин каталитического крекинга, фракция 80-200°C (БФ-3). В этих фракциях важен аналитический контроль АУ, алкенов.

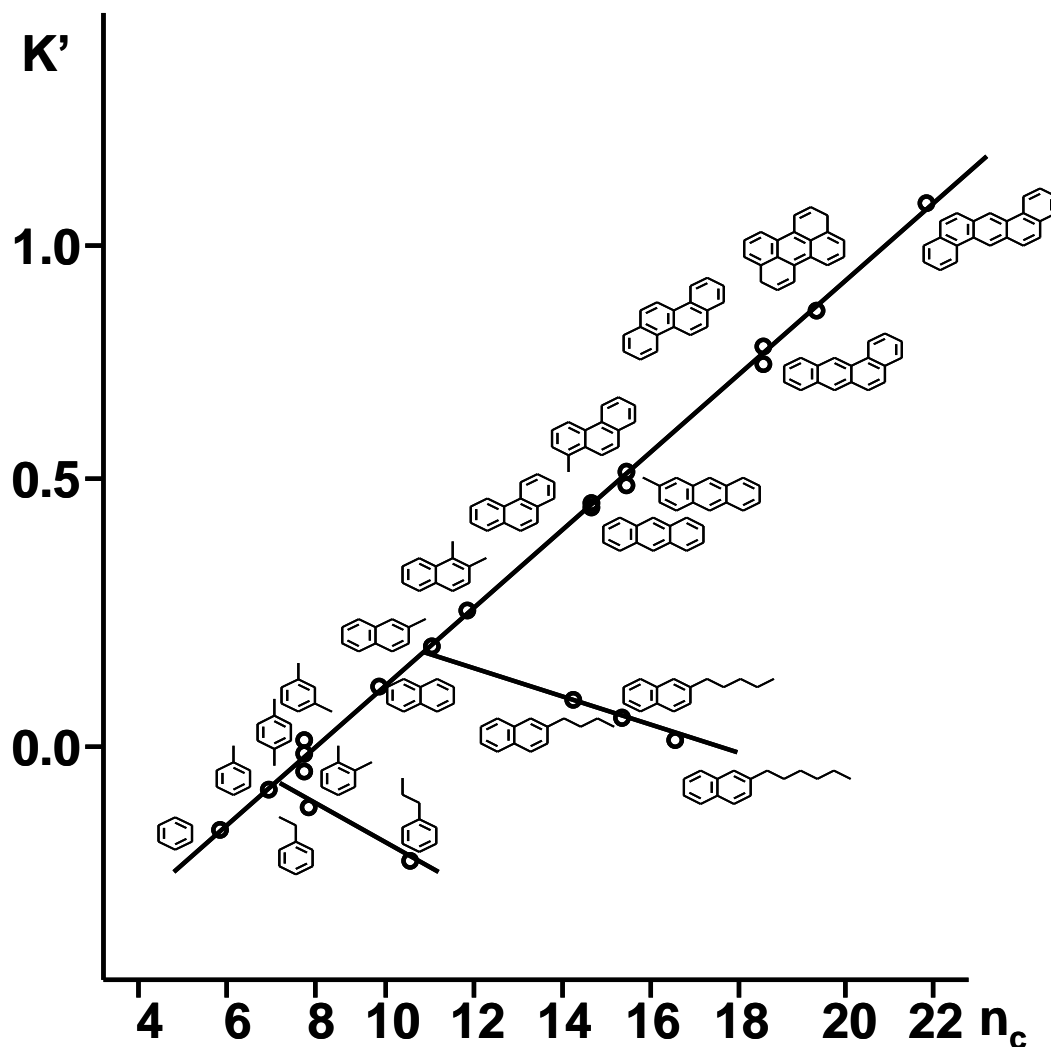


Рис. 1. Зависимость фактора удерживания от числа атомов углерода в молекуле углеводорода

Обычно групповое разделение методом ВЭЖХ проводили на алюмогеле и силикагеле. Однако, на алюмогеле невозможно получить воспроизводимые результаты вследствие сильного влияния влаги на процесс хроматографического разделения. На силикагеле, несмотря на высокую эффективность используемых в работе колонок, не удается достичь полного разделения хроматографических пиков реальных смесей углеводородов (особенно моноциклических АУ от бициклических). Связано это с перекрыванием зон алкил- и полиметилзамещенных АУ. Так, например, алкилнафталины перекрываются с полиметилбензолами, а алкилфенантрены - с полиметилнафталинами и т.д. (рис. 1). Поэтому для увеличения селективности группового разделения этих фракций методом ионного обмена нами проведено

химическое модифицирование поверхности исходного силикагеля КСК катионами алюминия, кальция, железа.

В работе в качестве исходных объектов были выбраны три кремнезема: силикагель КСК-2 ($S = 350 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 100 \text{ \AA}$), силохром С-80 ($S = 65 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 700 \text{ \AA}$) и силохром С-80 ($S = 80 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 500 \text{ \AA}$). Эти адсорбенты выпускаются промышленностью, геометрически однородны, легко подвергаются химическому модифицированию; свойства колонки, заполненной такими сорбентами, довольно легко воспроизводятся.

При прочих равных условиях хорошая эффективность колонки достигается на сорбентах с диаметром пор больше 60 \AA . Химическое модифицирование адсорбентов проводили путем нанесения на их поверхность тонких пленок полимеров, солей и щелочей. Модифицирование проводилось с целью расширения диапазона селективности. В ходе экспериментов были получены более полярные адсорбенты по сравнению с исходными кремнеземами.

Нанесение металлов (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+}) проводили по стандартной методике. Предварительно регидроксилированный и высушенный при 200°C силикагель обрабатывали солью металла (для Fe^{3+} - хлорным железом в этиловом спирте, для Ca^{2+} - гидроксидом кальция в воде, для Al^{3+} - нитратом алюминия в воде). Затем смесь перемешивали в течении 2-3 часов, и растворитель отгоняли при медленном нагревании и перемешивании. Продукт сушили при 150°C в течении 2 часов, а затем прокаливали при 550°C в течение 5 часов. Расчет необходимого количества модификатора проводили исходя из удельной поверхности силикагеля и поверхностной концентрации катионов на его поверхности.

В процессе проведенной оптимизации было подробно изучено влияние модифицирования силикагеля на адсорбцию бензола, α -метилнафталина и фенантрена из гексана. Полученные образцы адсорбентов обладали большими факторами удерживания K' и селективности, чем исходный силикагель КСК с гидроксидированной поверхностью (таблица 1).

Таблица 1. Удерживание бензола, α -метилнафталина и фенантрена на исходных и модифицированных адсорбентах ($\alpha_{\text{бензол}}=1$)

Адсорбент	$K' = (t-t_0)/t_0$			$\alpha_c = K_i/K_{ct(б)}$	
	Бензол	α -Метил-нафталин	Фенантрен	α -Метил-нафталин	Фенантрен
Силикагель КСК	0.30	0.50	0.80	1.70	2.70
Силикагель мод. Ca²⁺	0.35	0.70	1.85	2.00	5.30
Силикагель мод. Al³⁺	0.48	1.00	2.70	2.10	5.70
Силикагель мод. Fe³⁺	0.37	0.62	1.31	1.70	3.50
Силохром С-80	0.17	0.47	0.72	1.70	5.20

K' – фактор удерживания, K_{ct} – фактор удерживания стандарта, t – время выхода ароматического углеводорода, t_0 – время выхода несорбируемого компонента, α_c коэффициент селективности разделения АУ.

Групповое разделение насыщенных углеводородов (НУ) и АУ в исследуемых фракциях осуществляли на жидкостном хроматографе фирмы «Джилсон» с ультрафиолетовым детектором (УФ), с диапазоном длин волн $\lambda = 200-600$ нм. В работе использовали стальные колонки с «зеркальной» внутренней поверхностью длиной 150, 250 мм и внутренним диаметром 4,6 мм. Колонки заполняли 5-микронными частицами адсорбента. Эффективность используемых колонок составила 50 000 – 60 000 теоретических тарелок на 1 метр колонки по бензолу. В работе в качестве элюента использовали абсолютный гексан. На рис.2 приведены хроматограммы разделения искусственной смеси АУ и группового разделения бензинов БФ-1 и БФ-2. Как видно, за счет высокой эффективности и селективности хроматографической колонки произошло хорошее разделение пиков НУ, моноциклических (МАУ) и бициклических АУ (БАУ). В качестве свидетеля фракции НУ использовали четыреххлористый углерод.

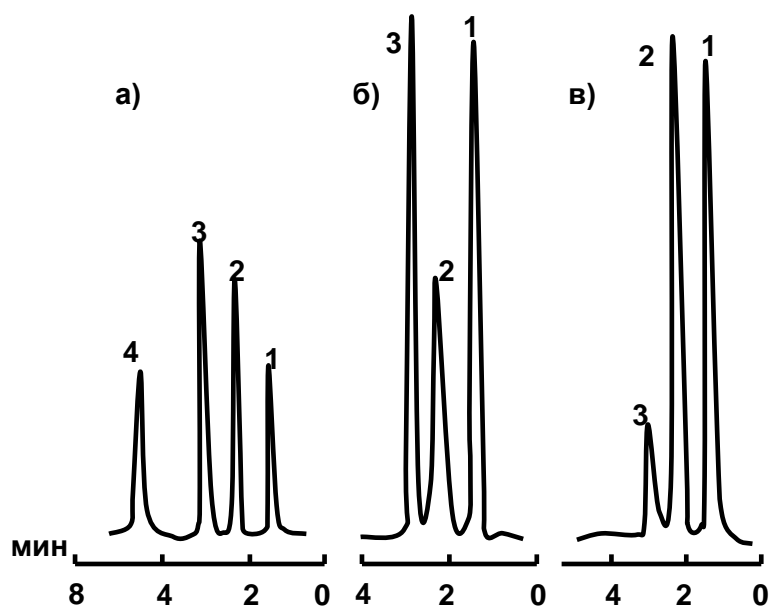


Рис.2. Хроматограммы искусственной смеси (а) и бензиновых фракций БФ-2 (б) и БФ-1 (в); Хроматограмма а: 1 – CCl_4 ; 2 – бензол; 3 – нафталин; 4 – фенантрен; Хроматограммы б, в): 1 – насыщенные углеводороды; 2 – бензольная фракция, 3 – нафталиновая фракция

Спектрофотометрическое исследование выделенных методом препаративной ВЭЖХ узких фракций углеводородов подтвердило отсутствие во фракции НУ моноциклических АУ, а во фракции моноциклических АУ – бициклических АУ.

На рис. 3 приведена хроматограмма наиболее сложного по составу бензина каталитического крекинга. Он представлен на хроматограмме 223 пиками, определяющими, по крайней мере, 223 компонента. Разделение проводили на капиллярной стеклянной колонке (эффективность порядка 250 тыс. теоретических тарелок по н-гептану). Оптимальные условия разделения бензинов приведены в таблице 2.

Для расчета индексов удерживания бензин анализировался в изотермических условиях при температурах 30, 80 и 100 °С. При 30 °С анализировались фракции до н-гептана включительно, при 80 °С – от н-гептана до н-нонана и при 100 °С от н-октана и выше. Время выхода несорбирующегося компонента определялось по пику метана. Рассчитанные индексы удерживания сравнивались с литературными данными.

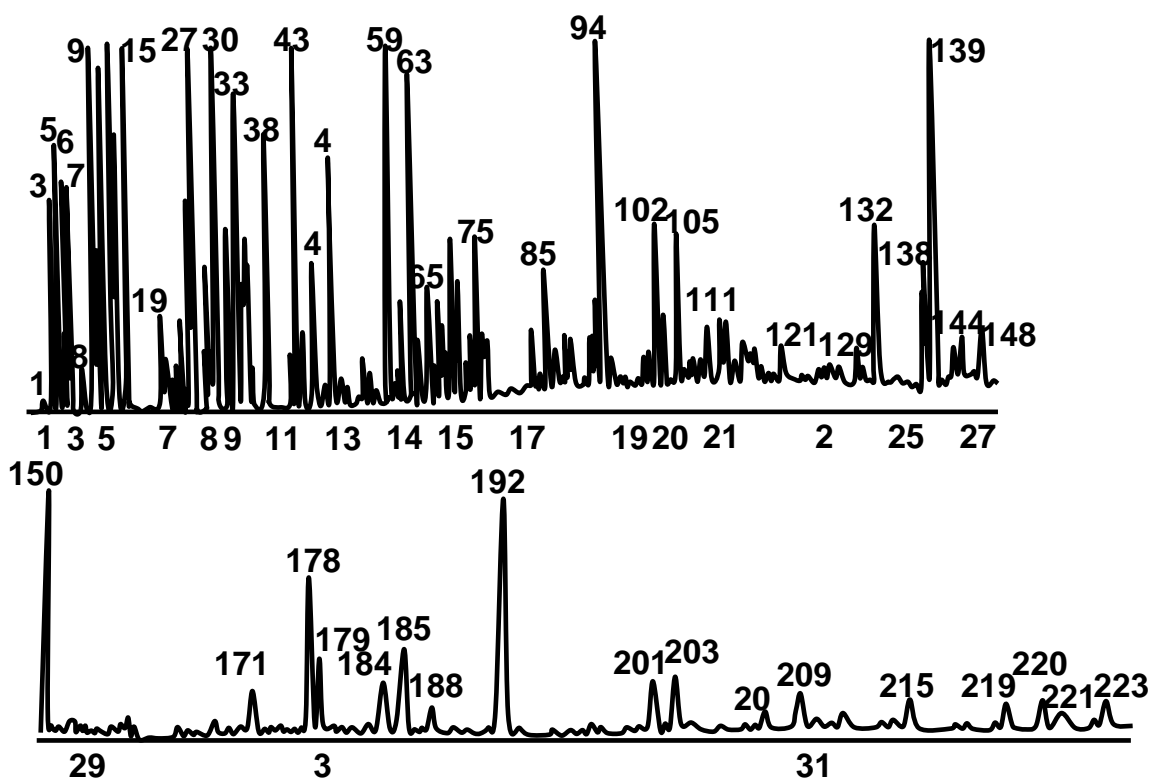


Рис. 3. Хроматограмма бензина каталитического крекинга

Таблица 2. Оптимальные условия разделения компонентов бензина на капиллярной колонке

Длина колонки	100 м
Диаметр колонки	0,25 мм
Неподвижная жидкая фаза	Сквалан
Расход газа-носителя (гелия)	1 мл/мин
Начальная температура	30°C
Конечная температура	100°C
Скорость программирования температуры	1 град/мин
Объем пробы	0,3 мл
Детектор	ПИД

Таблица 3. Оптимальные условия разделения компонентов бензина на капиллярной колонке на хроматографах Цвет-100 и

Хроматограф	Цвет-100	ПеркинЭлмер 910
Длина колонки	100 м	15 м
Диаметр колонки	0,25 мм	0,5 мм
Неподвижная жидкая фаза	OV-17	Карбовакс 20М
Расход газа-носителя (гелия)	2 мл/мин	1 мл/мин
Температура испарителя	250°С	250°С
Температура колонки	100°С (для НУ) 150°С (для АУ)	100°С (для НУ); 150°С (для АУ)
Скорость программирования температуры	1 град/мин	1 град/мин
Детектор	ПИД	ПИД

Исследование индивидуального состава предварительно выделенных узких фракций АУ проводили методом КГХ. Данные по этим разделениям приведены в таблице 3.

АУ идентифицировали по линейным и логарифмическим индексам удерживания и дополнительно графическим методом по линейной зависимости между логарифмом удерживаемого объема ($\lg V_a$) или времени удерживания членов гомологического ряда и каким-либо свойством, закономерно изменяющимся в пределах этого ряда, например, числом углеродных атомов (n_c), температурой кипения и т.д.

На рис.4 и 5 приведены полученные на капиллярной колонке с Карбовакс 20 М хроматограммы узких фракций МАУ и БАУ, выделенные методом ВЭЖХ из БФ-2 на препаративной колонке размером $l \times d = 300 \times 15$ мм, заполненной силикагелем КСК. Аналогичные результаты получены и для БФ-1. Фаза Карбовакс 20 М оказалась селективной к моноароматическим углеводородам, что особенно ценно, поскольку целью исследования являлась идентификация моноароматической фракции углеводородов, составляющей 90-95 % всех АУ.

Таблица 4. Времена удерживания (t), относительные (бензол) удерживаемые объемы ($V_R^{отн}$) и линейные индексы удерживания (I_L) АУ бензиновых фракций БФ-1 и БФ-2

БФ-2			БФ-1			
t, с	$V_R^{отн}$	I_L	t, с	$V_R^{отн}$	I_L	lg $V_R^{отн}$
330	1.72	10.20	261	1.00	9.35	0
428	2.75	11.00	335	1.77	10.26	0.248
446	2.95	11.08	446	3.14	11.08	0.497
468	3.17	11.18	465	3.14	11.18	0.497
			526	3.78	11.44	0.578
580	3.36	11.67	558	4.12	11.59	0.616
624	4.82	11.87	610	4.67	11.82	0.669
660	5.20	12.01	652	5.11	12.00	0.708
726	5.89	12.15	709	5.71	12.12	0.756
785	6.51	12.27	770	6.35	12.24	0.803
850	7.20	12.41	780	6.46	12.26	0.810
942	8.16	12.60	840	7.09	12.39	0.851
1062	9.43	12.85	929	8.03	12.57	0.904
1104	9.87	12.94	974	8.50	12.67	0.929
1286	11.78	13.23	1025	9.04	12.77	0.956
1758	16.75	13.93	1078	9.60	12.88	0.982
			1157	10.43	13.03	
			1205	10.93	13.11	
			1254	11.45	13.18	
			1321	12.15	13.28	
			1469	13.71	13.50	1.136
			1548	14.54	13.62	1.163
			1638	15.49	13.75	1.191
			1742	16.58	13.91	1.220

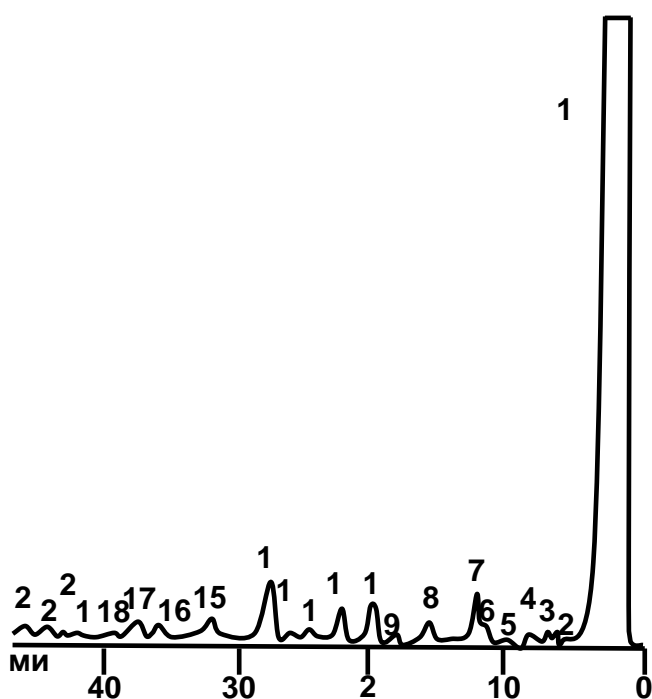


Рис. 4. Хроматограмма бензольной фракции бензинового топлива БФ-2 на капиллярной колонке с неподвижной фазой Карбовакс 20М

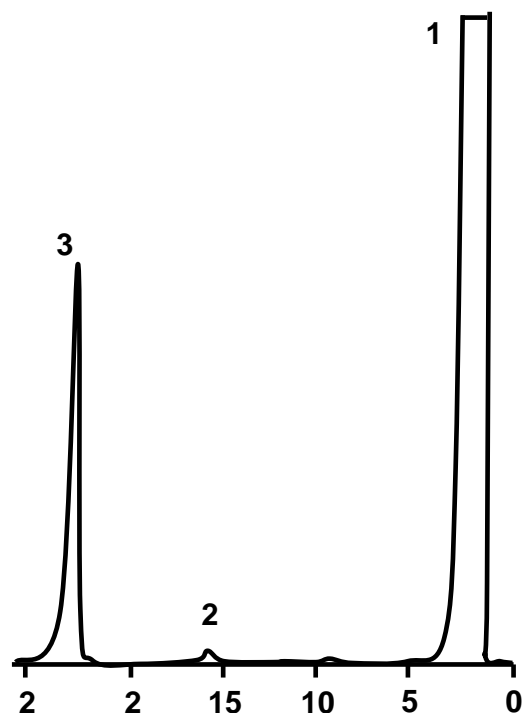


Рис. 5. Хроматограмма нафталиновой фракции бензинового топлива БФ-2 на капиллярной колонке с неподвижной фазой Карбовакс 20М (1-растворитель, 2-нафталин, 3 - метилнафталин)

На рис. 4 и 5 показано, что на хроматограмме моноароматической фракции наблюдается 22 пика, а для биароматической – два пика, что хорошо согласуется с температурными пределами кипения этих фракций. В таблицах 4 и 5 приведены рассчитанные из хроматограмм параметры удерживания веществ, содержащихся в исследуемых фракциях. Сравнивая полученные значения индексов удерживания и относительных удерживаемых объемов с литературными данными для фазы, мы идентифицировали компоненты моноароматической фракции в БФ-1 и БФ-2 (таблица 5). Полученные результаты удовлетворительно согласуются с литературными данными. Для подтверждения надежности идентификации строили графики зависимости $\lg V_a$ от n_c в молекуле углеводорода для гомологических рядов (рис. 6). Как видно, логарифмы удерживаемых объемов АУ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, ложатся на прямую линию, что подтверждает правильность и надежность идентификации.

Таблица 5. Идентификация компонентов бензольных фракций БФ-1 и БФ-2 по рассчитанным логарифмическим индексам удерживания I на стационарной фазе Карбовакс20М

Идентифицированный компонент	БФ-1		БФ-2	
	t, c	I	t, c	I
Бензол	261	971	262	971
Толуол	335	1035	330	1026
Этилбензол	446	1111	428	1101
<i>m</i> - + <i>n</i> -Ксилолы	465	1122	468	1123
Изопропилбензол	526	1151		
<i>o</i> -Ксилол	558	1169	580	1174
<i>n</i> -пропилбензол	610	1186	624	1180
1-Метил-3-этилбензол+ 1-Метил-4-этилбензол	652	1200	660	1202
1,3,5-Триметилбензол+ изобутилбензол	709	1216	726	1220
1-Метил-2-этилбензол	770	1231		
1-Метил-изопропилбензол	780	1234	785	1235
1,2,4-Триметилбензол	840	1248	850	1249
1-Метил-4пропилбензол+ 1-метил-3-пропилбензол	929	1265	942	1262
<i>n</i> -Бутилбензол	974	1274		
1,2-Диэтилбензол	1025	1283	1062	1289
1,2,3 – Триметилбензол	1078	1291	1104	1295
1,4-Диметил-2-этилбензол	1157	1304		
1,3-Диметил-4-этилбензол	1205	1314		
1,3-Диметил-2-этилбензол	1469	1357		
1,2-Диметил-3-этилбензол	1548	1368		
1,2,4,5-Тетраметилбензол	1638	1380		
1,2,3,5-Тетраметилбензол	1742	1393	1758	1395
Метки алканов				
Метан	149		149	
Нонан	237		237	
Декан	305		305	
Ундекан	427		427	
Додекан	651		651	
Тридекан	1133		1131	
Тетрадекан	1801		1801	

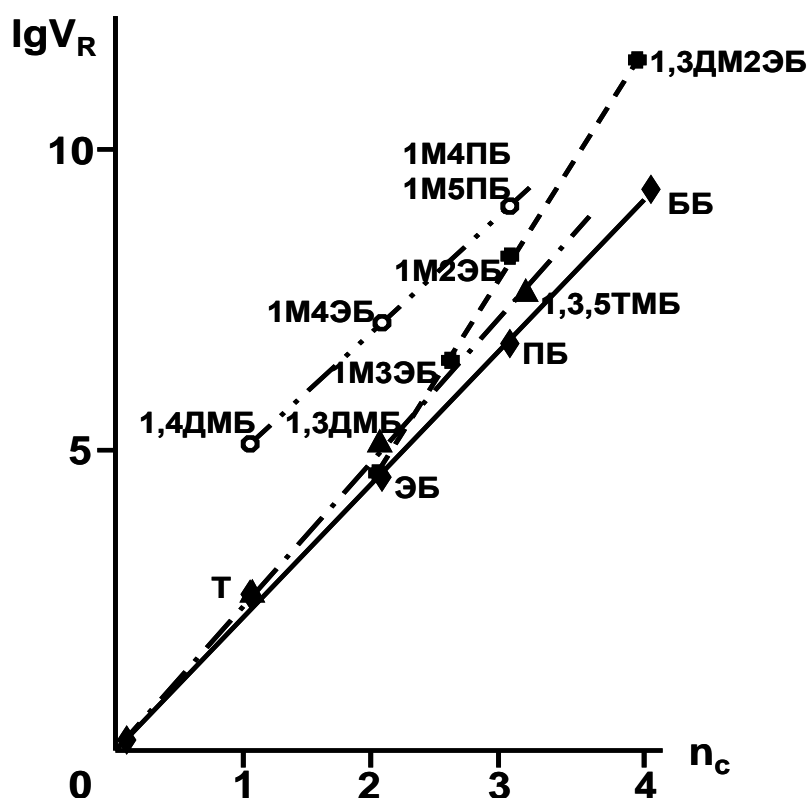


Рис. 6. Зависимость логарифма удерживаемого объема ($\lg V_R$) от числа углеродных атомов в молекуле ароматических углеводородов: Б – бензол; ДМБ – диметилбензол; МПБ – метилпропилбензол; ББ – бутилбензол; Т – толуол; ЭБ – этилбензол; ПБ – пропилбензол; ТМБ – триметилбензол.

$$I = 100 \cdot \frac{\lg V_{g,x}^0 - \lg V_{g,n}^0}{\lg V_{g,n+1}^0 - \lg V_{g,n}^0} + 100n \quad (1)$$

где V_g^0 - удельный объем удерживания, x , n и $(n+1)$ – индексы неизвестного соединения и двух алкановых углеводородов, располагающихся друг за другом в одном гомологическом ряду.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКЕНОВ В БЕНЗИНОВЫХ ТОПЛИВАХ

Ужесточение экологических требований к качеству нефтяных топлив ограничивает содержание в бензинах АУ, сернистых соединений, а в последние несколько лет и алкенов. Следует отметить, что в нефтях алкены присутствуют в незначительных количествах. Большое количество их появляется в продуктах деструктивной переработки нефти. Непредельные углеводороды отличаются

высокой реакционной способностью и поэтому легко полимеризуются и осмоляются, что приводит к снижению срока службы двигателей. В настоящее время в состав товарных бензинов все больше вовлекаются в качестве компонентов бензины каталитического крекинга, содержание алкенов в которых может достигать 30-40%. Вовлечение этих компонентов не только расширяет сырьевую базу, но и позволяет увеличивать их октановые числа. Поэтому в бензинах марки Евро-3 и Евро-4 рекомендуется контролировать содержание алкенов. Сравнительные данные приведены в таблице 6.

В литературе практически отсутствуют работы по определению группового состава алкенов в бензинах. В настоящее время для определения суммарного содержания алкенов используется стандартный метод ASTM D1315, так называемый метод ФИА. Метод основан на селективном разделении НУ, алкенов и АУ на колонке с силикагелем. Флюоресцентный индикатор, добавленный в исследуемую пробу, также селективно разделяется

Таблица 6. Сравнительные данные требований стандартов Евро-2, Евро-3, Евро-4, Евро-5 и Евро-6 для автомобильных бензинов

Показатели	Требования				
	Евро-2	Евро-3	Евро-4	Евро-5	Евро-6
Бензол, % масс., не более	5,0	1,0	1,0	1,0	0,8
Сера, не более	0,05 %	150 ppm	30 ppm	10 ppm	10 ppm
Ароматические компоненты, % масс., не более	–	42	35	35	24
Олефиновые компоненты, % масс., не более	–	18	18	18	11
Кислород, не более%	–	2,7	2,7	2,7	2,7
Фракционный состав, % масс					
до 100°С перегоняется, не менее	–	46	46	46	46
до 150°С перегоняется, не менее	–	75	75	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не менее	–	60	60	35-80	35-80
Наличие моющих присадок	–	Обяз.	Обяз.	Обяз.	Обяз.

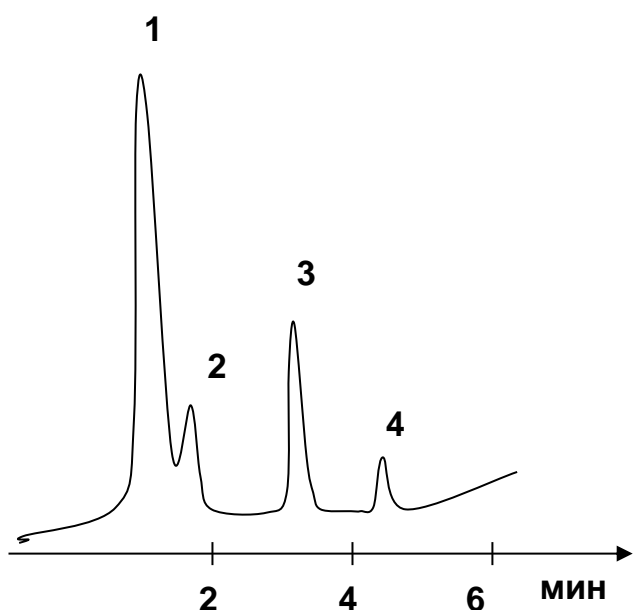


Рис. 7. Групповое разделение бензина стандарта Евро 4 на силикагеле КСК, модифицированном катионом алюминия из гексана. Детектор – рефрактометр. (1. Насыщенные углеводороды 2. Алкены 3. Моноциклические ароматические углеводороды 4. Бициклические ароматические углеводороды

программирование температуры до 270 °С. До 50 °С программирование осуществлялось в 1 град/мин, с 50°С до 130°С – 2 град/мин, после 130°С – 4 град/мин. В результате все данные суммировались для определения количества алкенов. Методика получилась очень сложной, длительной и трудоемкой. Для определения алкенов в бензинах нами впервые применен метод ВЭЖХ с использованием рефрактометрического детектора.

На рис. 7 приведена хроматограмма разделения товарного бензина стандарта Евро-4 на колонке, заполненной алюминированным силикагелем КСК с применением рефрактометрического детектора. За счет высокой эффективности и селективности хроматографической колонки удалось разделить НУ, алкены и АУ. Методом «абсолютной» калибровки провели

на силикагеле, обозначая границы раздела вышеуказанных групп. Метод ФИА имеет плохую воспроизводимость. Ошибка при определении алкенов в разных лабораториях может достигать 30-40% отн.

Нами совместно с ВНИИП проведен индивидуальный анализ алкенов методом КГХ на хроматографе фирмы «Вариан» с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали гелий с расходом 80 мл/мин с делителем потока 1/100. В работе применяли 100 метровую колонку с внутренним диаметром 0.25 мм, заполненную силоксановой фазой. При разделении использовали

Таблица 7. Сравнительные результаты определения алкенов в бензинах методами КГХ и ВЭЖХ

№ п/п	Углеводороды	КГХ		ВЭЖХ		
		объем., %	масс., %		объем., %	масс., %
1	Ароматика	37,807	38,611		40,012	41,214
2	Изо-парафины	30,868	29,119	} Суммарные насыщенные углеводороды	44,121	43,754
3	Нафтены	4,866	4,895			
4	н-Парафины	15,089	15,852			
5	Алкены	9,705	10,450		10,262	11,041
6	Неизвестные углеводороды	1,665	1,075		5,595	4,991
	Всего:	100,00	100,00		100,00	100,00

количественное определение суммарного содержания алкенов в бензинах стандартов Евро 4. Для подтверждения правильности полученных нами результатов было проведено сравнение с данными КГХ (таблица 7). Удовлетворительное совпадение результатов двух методов подтверждает правильность предложенной нами методики.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО И ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ

Наиболее сильное влияние на химическую и термическую стабильность реактивных топлив (РТ) оказывают АУ. Эти топлива представляют собой сложные многокомпонентные смеси соединений различной структуры. Такие смеси кипят в температурных пределах от 150 до 230 °С. Прямое определение АУ без их предварительного выделения является крайне затруднительным.

В настоящее время в России и за рубежом предъявляются особые условия к показателям качеств РТ. Жестко контролируются такие показатели как содержание АУ, серы и др (таблица 8).

Таблица 8. Требования к качеству реативных топлив

Показатель	Марка топлива			
	ГОСТ 10227-86		ГОСТ 12308-89	
	ТС-1	РТ	Т-8В	Т-6
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не менее	775	775	800	840
Фракционный состав: начало кипения, °С				
не выше	150	-	-	-
не ниже	-	135	165	195
10% (об.), °С, не выше	165	175	185	220
90% (об.), °С, не выше	250	280	280	315
Высота некопящего пламени, мм, не менее	25	25	20	20
Температура начала кристаллизации, °С, не более	-60 (-55)	-55	-50	-60
Содержание ароматических углеводородов, %(масс), не более	22	22	22	10
Содержание общей серы, %(масс), не более	0.2	0.1	0.1	0.05
Содержание меркаптановой серы, %(масс), не более	0.003	0.001	0.001	отс.
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	28	28	40	60

В связи с этим возникла необходимость в разработке современных методик разделения и анализа РТ из нефти различными аналитическими методами. Нами разработан комплексный подход для получения этой ценной информации, который включает использование методов КГХ и ВЭЖХ с применением высокоэффективных катионированных силикагелей. Метод ВЭЖХ использовался для группового разделения РТ с целью выделения узких фракций моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов (МАУ, БАУ и ТАУ). Последние фракции ТАУ обнаружены в следовых количествах, что хорошо коррелирует с температурными пределами выкипания этой фракции (рис.8).

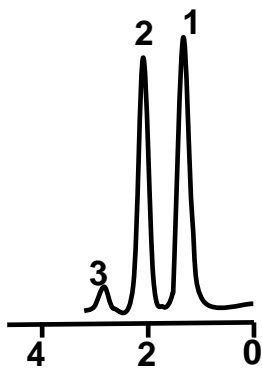


Рис. 8. Хроматограмма группового разделения реактивного топлива

(1-насыщенные углеводороды, 2- моноциклические АУ, 3 – бициклические АУ).

Адсорбент: алюминированный силикагель, элюент гексан

Полученные узкие фракции проанализированы методом КГХ с применением высокоэффективных капиллярных колонок с полисилоксаном OV-17 в качестве стационарной фазы. Условия разделения АУ в РТ представлены в таблице 9. На рис. 9 приведены хроматограммы индивидуального разделения АУ РТ из которой видно, что на приборе регистрируется порядка 100 пиков. Поэтому идентификация пиков на такой хроматограмме требует применения весьма сложных методов и приемов. Полная схема идентификации приведена на рис.10.

Таблица 9. Оптимальные условия разделения ароматических углеводородов реактивных топлив

Длина колонки	100 м
Диаметр колонки	0,25 мм
Неподвижная жидкая фаза	Полисилоксан OV-101
Расход газа-носителя (гелия)	1,5 мл/мин
Начальная температура	105°С
Конечная температура	200°С
Скорость программирования температуры	1 град/мин
Температура испарителя	370°С
Величина пробы	0,2—0,3 мкл
Детектор	ПИД

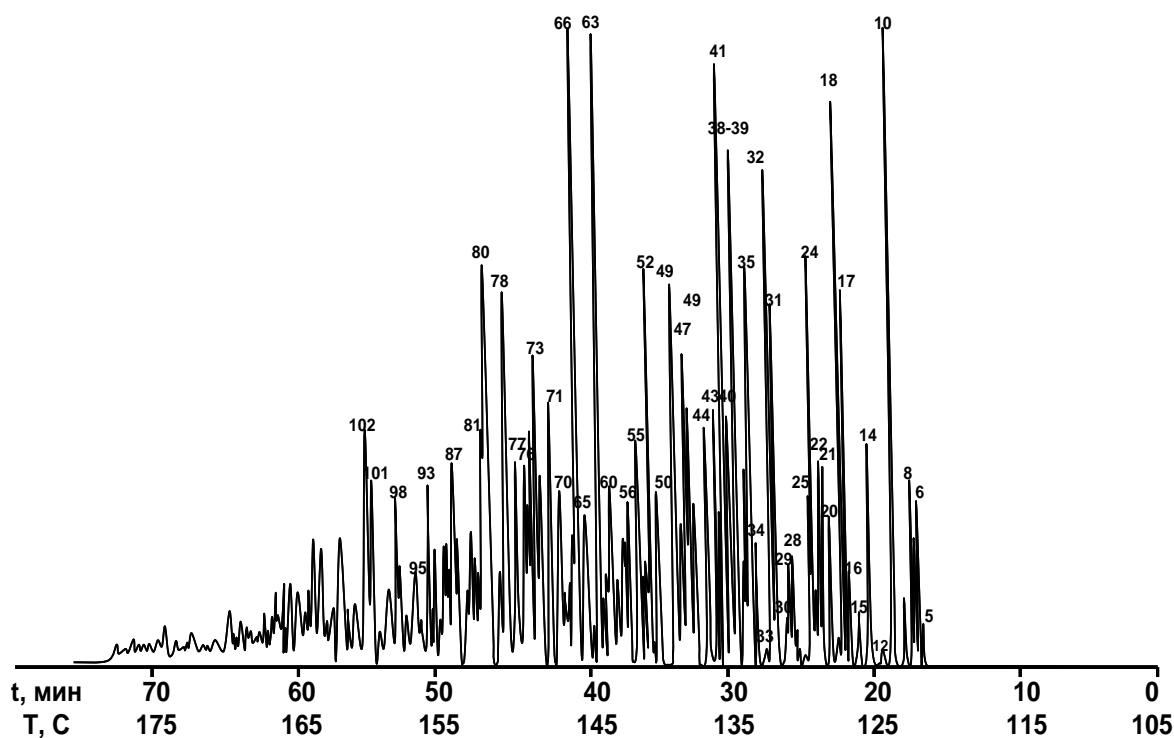


Рис. 9. Хроматограмма ароматических углеводородов реактивного топлива

Первоначально РТ подвергалось дистилляции с отделением фракции, выкипающей в пределах 20 °С. Из этих фракций выделялись АУ при помощи ВЭЖХ. Выделенные АУ далее анализировали методом КГХ как с программированием температуры, так и в изотермических условиях при различных температурах. На основании полученных данных рассчитывали температурные коэффициенты индексов удерживания и коэффициенты экстинкции. Полученные величины были использованы для определения структур определенных соединений. В тех случаях, когда определялись гомологические ряды тех или иных углеводородов, их идентификацию проводили с применением опубликованных данных об индексах удерживания, а также с применением стандартных соединений.

Поскольку метод ФИА, как указывалось ранее, не очень точен и экспрессен, для группового разделения и количественного анализа мы использовали метод ВЭЖХ. Селективность метода была очень высока. Увеличение числа заместителей или удлинение алкильной цепи не влияло на



Рис. 10. Схема идентификации ароматических УВ реактивных топлив

удерживание МАУ и БАУ, также как и структура заместителя. Столь высокая селективность колонки объясняется тем, что на поверхности алюминированного силикагеля адсорбируются преимущественно ароматические ядра, а адсорбция алкильных заместителей практически отсутствует.

Детектирование АУ обычно осуществляется с помощью ультрафиолетового детектора (УФ), имеющего высокую чувствительность по отношению к ним. Однако, коэффициенты экстинкции УФ-детектора по отношению к углеводородам разных гомологических рядов, элюирующихся одним пиком, отличаются довольно значительно. В связи с этим калибровка УФ-детектора по коэффициентам экстинкции индивидуальных компонентов нецелесообразна.

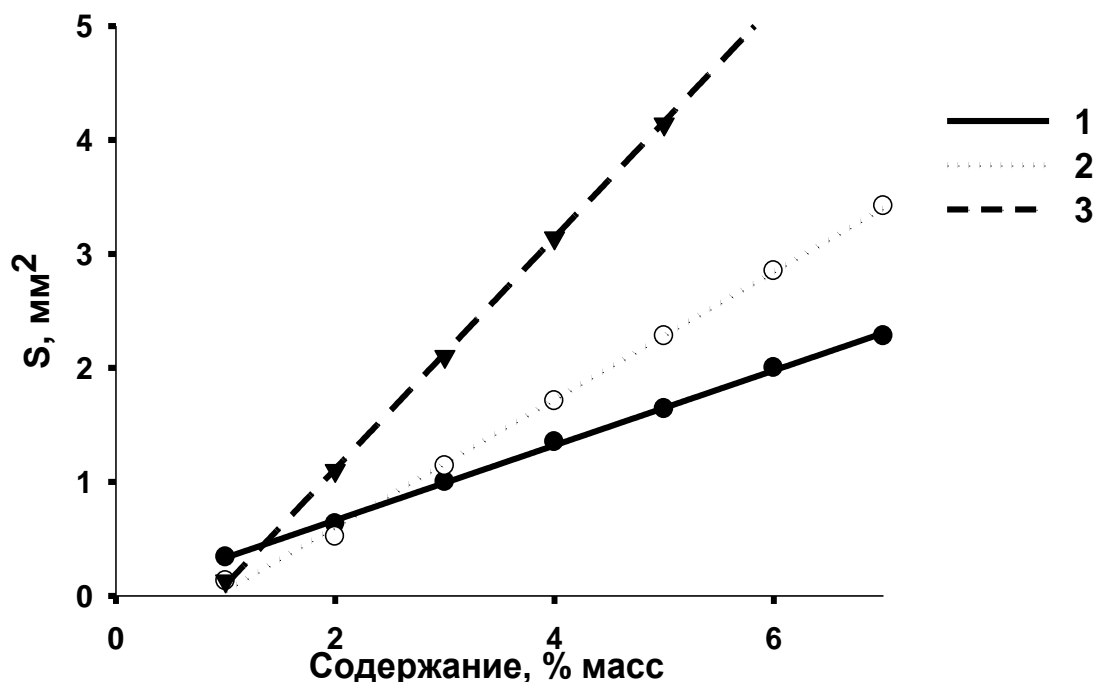


Рис. 11. График зависимости площади пиков ароматических углеводородов от их содержания в анализируемой пробе (1. тетралин, 2. искусственная смесь: бензол, толуол, тетралин; 3. фракция моноциклических ароматических углеводородов, выделенных из реактивного топлива)

Поэтому более правильной и надежной является калибровка УФ-детектора по группам углеводородов, препаративно выделенных из аналогичных РТ. Эти фракции выделяли на колонке 500 мм и диаметром 15 мм, заполненной алюминированным силикагелем КСК, после чего строились калибровочные графики зависимости площади пика от содержания МАУ и БАУ. Для сравнения были получены калибровочные графики, построенные на основании данных индивидуальных АУ. На рис. 11 приведен один из таких графиков. Из рис. 11 следует, что калибровка по индивидуальным АУ приводит к большим ошибкам количественного определения в РТ.

Для количественного определения АУ были подобраны такие длины волн снятия УФ-спектров, при которых значение молярных коэффициентов экстинкции АУ различной структуры имели бы минимальные отличия. Расчетная формула для

определения молярных коэффициентов экстинкции и концентрации вещества выглядит следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{A_{\max} \cdot M \cdot v \cdot \Delta t \cdot 100}{p \cdot l \cdot \rho_A^{20} \cdot V}, \quad (2)$$

$$p = \frac{A_{\max} \cdot M \cdot v \cdot \Delta t \cdot 100}{\varepsilon \cdot l \cdot \rho_A^{20} \cdot V} \quad (3)$$

где ε – молярный коэффициент экстинкции, м³/моль·м;

p – содержание анализируемого вещества в образце, %масс;

A_{\max} – оптическая плотность в точке отвечающей максимуму высоты хроматографического пика;

M – молекулярная масса исследуемого вещества, кг/моль;

v – объемная скорость элюента, м³/с;

Δt – ширина хроматографического пика на середине его высоты, с;

l – толщина слоя, м;

ρ_A^{20} – плотность образца, кг/м³;

V – объем пробы, м³.

В результате выбраны следующие длины волн при определении АУ:

для моноциклических - $\lambda = 218$ нм;

для бициклических - $\lambda = 230$ нм.

Известно, что температура удерживания в режиме линейного программирования возрастает линейно с увеличением числа углеродных атомов в молекуле или по мере повышения температуры кипения. Однако, для низших гомологов эта зависимость значительно отличается от линейной, в связи с чем нами была использована зависимость логарифма относительного времени удерживания от температуры. На основе этой зависимости была предложена формула для определения температуры кипения в изотермическом режиме:

$$\frac{\lg t_x^{омн} - \lg t_1^{омн}}{T_{кип}^x - T_{кип}^1} = \frac{\lg t_2^{омн} - \lg t_1^{омн}}{T_{кип}^2 - T_{кип}^1} \quad (4)$$

где $\lg t_x^{омн}$ - логарифм относительного времени удерживания компонента x;

$\lg t_1^{омн} - \lg t_2^{омн}$ - логарифмы относительных времен удерживания компонентов 1 и 2, температуры кипения которых известны;

$T_{кип}^x$ - температура кипения компонента x;

$T_{кип}^1, T_{кип}^2$ - температуры кипения компонентов 1 и 2.

Из формулы (3) следует:

$$T_{кип}^x = T_{кип}^1 + \frac{\lg t_x^{омн} - \lg t_1^{омн}}{\lg t_2^{омн} - \lg t_1^{омн}} (T_{кип}^2 - T_{кип}^1) \quad (5)$$

Для повышения точности расчета температуры кипения в качестве стандартов применялись углеводороды того же гомологического ряда. Рассчитанные по формуле (4) температуры кипения АУ сравнивались с табличными данными.

Сходным образом была решена достаточно трудная задача определения в РТ углеводородов нафталинового ряда, содержание которых колеблется в зависимости от марки топлива от 1,0% до 3,0%. В настоящей работе предложен метод определения нафталинов в РТ с помощью КГХ с селективным детектированием по поглощению в УФ-области спектра.

Высокая селективность метода обусловлена тем, что НУ не поглощают в этой области спектра, а коэффициенты экстинкции нафталинов на порядок выше, чем у бензолов. Поэтому был подобран такой объем пробы, при котором регистрируются только углеводороды нафталинового ряда Их идентификацию проводили по эталонам. Содержание определяли методом абсолютной калибровки, принимая нафталин с известной концентрацией за внутренний стандарт.

Для построения калибровочного графика зависимости площади пика нафталина от концентрации в колонку вводили 1 мкл искусственной смеси с различным содержанием нафталина в гептане. Сходимость абсолютных значений площадей пиков оценивали по относительной погрешности среднего результата, которая

составляла 4-10%. Площадь пиков на хроматограмме была пропорциональна оптической плотности:

$$S = k \cdot D \quad (6),$$

где D – оптическая плотность;
 k – коэффициент пропорциональности;
 S – площадь хроматографического пика.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Использование моторных топлив утяжеленного фракционного состава предъявляет особые требования к их химическому составу, который должен обеспечивать требуемые показатели их качества.

По данным стандартов Евро-3 и Евро-4 особое внимание уделяется таким показателям дизельного топлива (ДТ), как цетановое число, вязкость, содержание серы, АУ и др. При определении АУ в ДТ важен групповой состав этих фракций, позволяющий определять содержание МАУ, БАУ, ТАУ и сумму насыщенных углеводородов (н-алканы, изо-алканы и нафтеновые углеводороды). Работ в этой области очень мало ввиду сложности анализа этих фракций. Нами для определения химического группового состава ДТ разработана методика разделения различных углеводородов на колонках, заполненных катионированными силикагелями методом ВЭЖХ с использованием спектро-фотометрического детектора.

В работе использовали хроматографические колонки эффективностью 50 000 – 60 000 теоретических тарелок на 1 метр колонки по бензолу. В качестве элюента использовали абсолютный гексан с расходом 1,0 мл/мин.

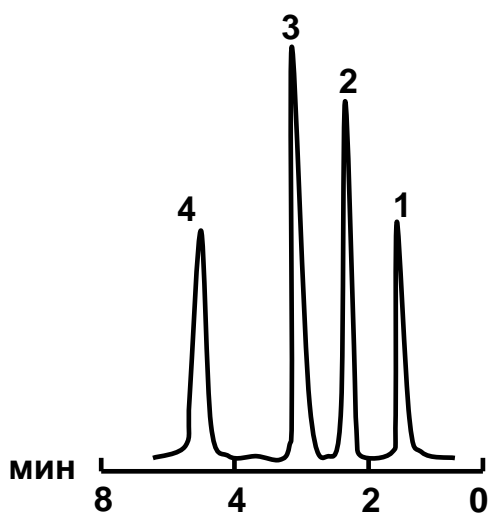


Рис. 12. Хроматограммы искусственной смеси (1 – CCl_4 ; 2 – бензол; 3 – нафталин; 4 – фенантрен)

При анализе искусственной смеси было достигнуто хорошее разделение (рис.12). Учитывая большое различие в чувствительности УФ-детектора по отношению к АУ различной структуры, были выбраны такие длины волн снятия УФ-спектров, при которых значения молярных коэффициентов экстинкции углеводородов определенной структуры имеют минимальные отличия. Исследования проводили по УФ-спектрам как индивидуальных АУ, так и по фракциям, препаративно выделенным из дизельного топлива.

Фракции МАУ, БАУ и ТАУ выделяли методом препаративной ВЭЖХ из образцов ДТ. Препаративное разделение проводили на колонке длиной 500 мм и диаметром 15 мм, заполненной силикагелем КСК, модифицированным катионом кальция. В результате проведенных исследований были выбраны следующие длины волн: для МАУ – 218 нм, для БАУ – 230 нм, для ТАУ – 255 нм.

На рис. 13 представлены хроматограммы группового разделения ДТ при

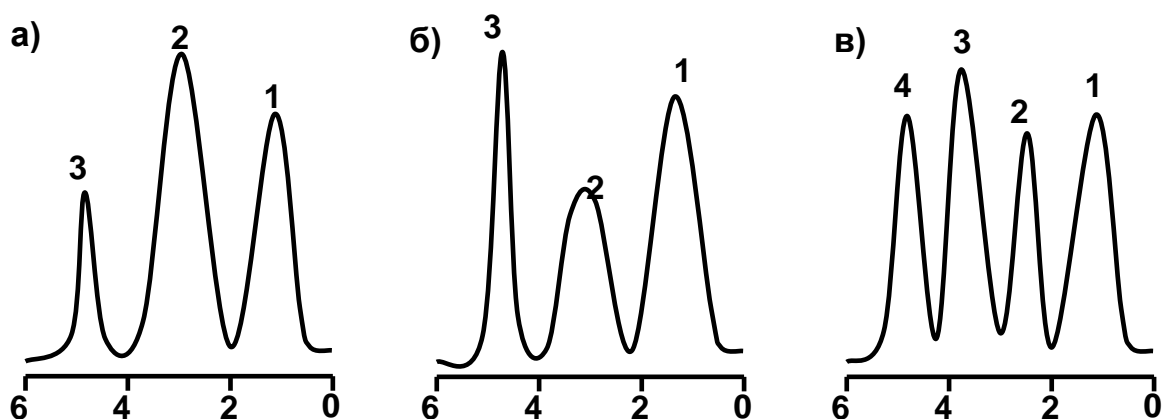


Рис. 13. Хроматограммы дизельного топлива при различных длинах волн УФ-детектора: а) 218 нм, б) 230 нм, в) 255 нм (1-насыщенные углеводороды, 2 – МАУ, 3 – БАУ, 4 – ТАУ) В качестве свидетеля НУ выступал CCl_4

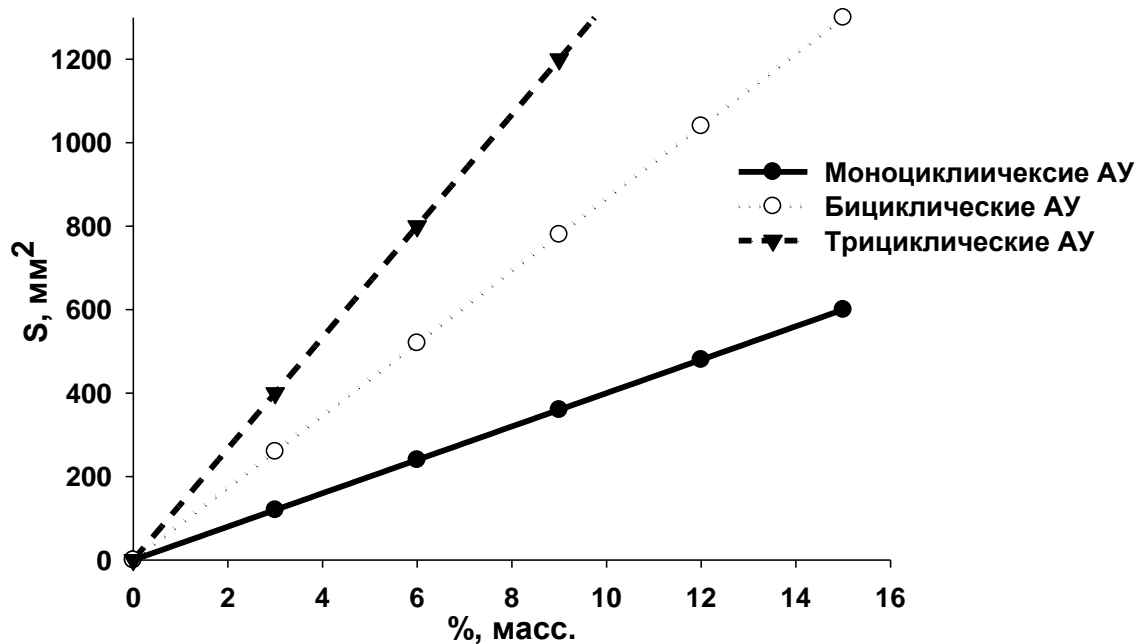


Рис.14. Зависимость площади хроматографического пика от содержания определяемых групп АУ

различных длинах волн, свидетельствующие о полном групповом разделении этой фракции. Следует отметить, что при выбранных длинах волн были определены молярные коэффициенты экстинкции препаративно выделенных фракций АУ. Эти величины отличались незначительно, что позволило провести количественный анализ по методу «абсолютной» калибровки.

На рис. 14 приведены калибровочные графики зависимости площади хроматографического пика АУ при различных длинах волн от содержания каждой группы АУ (МАУ, БАУ, ТАУ). С их помощью определяли содержание МАУ, БАУ и ТАУ в ДТ нефти. Для оценки правильности и надежности количественного определения АУ в этих фракциях был проведен анализ искусственных смесей, моделирующих реальное ДТ: бензола, \square -метилнафталина и фенантрена в гексане. Результаты, полученные в обоих случаях, удовлетворительно совпадают.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТАХ НЕФТИ МЕТОДОМ ВЭЖХ НА КАТИОНИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ

Изменение состава перерабатываемой нефти и мазута, поступающего на комбинированный масляный комплекс (КМ-2), а также отсутствие на заводах точных и экспрессных методов определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел в нефти и мазуте не позволяет правильно оценить эффективность работы комплекса КМ-2.

Поскольку идентификация отдельных компонентов пробы в настоящее время осуществляется методом ИК-спектроскопии, где наложение спектров сильно препятствует точному определению АУ и др., то необходимо применять более высокочувствительные методы, такие как ВЭЖХ, экстракция, диализ.

Для решения этой проблемы необходимо было освоить «метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел» в соответствии с ГОСТ 11244-76, который позволяет определять состав масляных дистиллятов. В основе метода лежит ректификация нефти на фракции, отделение фракций, выкипающих до 350°C, депарафинизация фракции с температурой кипения выше 350°C, содержащих большое количество твердых парафинов, деасфальтизация остатка с температурой кипения выше 490°C, разделение полученных фракций адсорбционным методом на группы углеводородов. Однако, этот метод длителен (35-40 часов) и требует для анализа не менее 50-100 г исследуемого нефтяного остатка.

Основными факторами, влияющими на адсорбционную очистку, является природа исходного сырья, то есть его структурно-групповой состав, вид растворителя, применяющегося для снижения вязкости масла, химическая природа адсорбата и его активность, температура процесса, скорость прохождения анализируемого образца и растворителя при десорбции отдельных углеводородов через колонку.

Для четкого группового разделения анализируемого образца на группы углеводородов анализу необходимо подвергать нефтепродукты узкого фракционного

состава. В противном случае могут одновременно адсорбироваться высокомолекулярные парафино-нафтеновые и низкомолекулярные АУ.

До настоящего времени наиболее распространенными адсорбентами были силикагели АСК и КСК. Однако, селективность разделения АУ на этих адсорбентах недостаточна при анализе таких сложных нефтяных фракций. Несмотря на высокую эффективность используемых в работе колонок, не удается достичь полного группового разделения хроматографических пиков реальных смесей АУ на этих адсорбентах.

Поэтому нами была разработана методика определения АУ в масляных дистиллятах методом ВЭЖХ на катионированных силикагелях. При анализе масляных дистиллятов важна пробоподготовка. При адсорбционной очистке полярным адсорбентом для понижения вязкости среды и улучшения диффузии адсорбированных веществ в поры адсорбента необходимо применять растворитель. Следует отметить, однако, что растворитель в большей или меньшей степени адсорбируется на поверхности адсорбента, уменьшая тем самым степень извлечения растворенного вещества, поэтому в качестве растворителя анализируемого продукта нами были использованы неполярные вещества, такие как изо-октан, н-пентан, н-гексан.

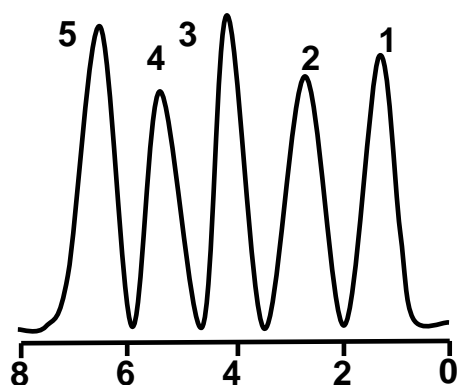
Как правило, в качестве растворителя для выделения и определения содержания в пробе АУ предполагается использовать бензол, который является вредным и токсичным веществом. С целью замены бензола на менее токсичный растворитель нами был выбран толуол (таблица 10).

Как следует из таблицы 10, замена бензола на толуол не снижает точность анализа. В связи с этим, в дальнейших исследованиях в качестве адсорбента АУ использовался толуол. Нами была проведена оптимизация процесса хроматографического разделения масляного дистиллята. Подробно изучалось влияние температуры, соотношение адсорбент-дистиллят, влияние

Таблица 10. Влияние растворителя на выход отдельных углеводородных групп (%масс) в расчете на дистиллят.

№ п/п	Наименование выделенных углеводородных групп	Растворитель	
		Бензол	Толуол
1	Парафино-нафтеновые	43.60	45.80
2	Ароматические группы 1	23.50	23.46
3	Сумма парафино-нафтеновых и ароматической группы 1	67.10	69.26
4	Ароматические группы 2	3.73	4.34
5	Сумма ароматических групп 3 и 4	19.29	15.94
6	Смолы	1.11	1.65
7	Потери	8.78	8.80

скорости пропускания растворителя через колонку. В результате установлено, что для разделения дистиллята на отдельные углеводородные фракции оптимальной температурой является 25°C, а соотношение адсорбент: дистиллят = 10:1. Скорость пропускания растворителя не должна превышать 3,5 мл /мин. Выше этой величины процесс хроматографического разделения резко ухудшается.



На рис.15 приведена хроматограмма группового разделения очищенной пробы масляного дистиллята на алюминированном силикагеле из гексана. Рис. 15 свидетельствует о хорошем групповом разделении сложной фракции масляного дистиллята.

Рис.15. Хроматограммы масляного дистиллята при длине волны УФ-детектора 255 нм (1- насыщенные углеводороды, 2- МАУ, 3-БАУ, 4-ТАУ, 5- тетрациклические АУ)

Таким образом, в результате разработанных методик освоен экспресс-метод определения содержания АУ в масляном дистилляте на термостатируемой колонке и найдены оптимальные условия разделения дистиллятов на углеводородные группы, по четкости деления превышающие ГОСТ 11244-76. При этом, что очень важно, время общего анализа сократилось с 40 до 8 часов. Разброс полученных результатов не превышал величины 0,5% масс

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Киселёв, Я.И. Яшин. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. Москва, изд. «Химия», 1979 г.
2. А.В. Киселёв, В.П. Древинг. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Москва, изд. Московского университета, 1973 г.
3. К.А. Гольдберг, М.С. Вигдергауз. Курс газовой хроматографии. Москва, изд. «Химия», 1974 г.
4. Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Изд. Ленинградского университета, изд. «Химия», 1973, переработанное издание, Ленинград, изд. «Химия», 1978.
5. К.И. Сакодинский, В.В. Бражников, С.А. Волков, В.Ю. Зельвенский, Э.С. Галкина, В.Д. Шатц. Аналитическая хроматография. Москва, 1993 г.
6. Б.А. Руденко, Г.И. Руденко. Высокоэффективные хроматографические процессы. Москва, 2002 г.
7. С.В. Егазьянц. Хроматографические методы анализа нефтепродуктов (обзор). Вестник МГУ, серия 2 «Химия». 2009 г. Т.50., №2, С. 75-99

ОГЛАВЛЕНИЕ

АКТУАЛЬНОСТЬ ЗАДАЧИ	5
ЦЕЛЬ ПРОВЕДЕНИЯ ЗАДАЧИ	6
ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	7
РАЗДЕЛЕНИЕ И АНАЛИЗ БЕНЗИНОВ СОЧЕТАНИЕМ ВЭЖХ И КГХ.....	7
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛКЕНОВ В БЕНЗИНОВЫХ ТОПЛИВАХ	17
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО И ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ.....	20
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ.....	28
ОПРЕДЕЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТАХ НЕФТИ МЕТОДОМ ВЭЖХ НА КАТИОНИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ	31
ЛИТЕРАТУРА	34

Подписано в печать _____ года. Заказ № _____

Формат 60x90/16. Усл. печ. листов ____ . Тираж ____ экз.

Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации

Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова