



УКРАЇНА

(19) UA (11) 6031 (13) U

(51) 7 C10G35/04

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК У СУМІШІ ПРОДУКТІВ КАТАЛІТИЧНОГО РИФОРМІНГУ

1

(21) 20040705678

(22) 12.07.2004

(24) 15.04.2005

(46) 15.04.2005, Бюл. № 4, 2005 р.

(72) Федін Олександр Володимирович

(73) Дніпропетровський національний університет
залізничного транспорту імені академіка
В.Лазаряна

2

(57) Спосіб визначення ароматичних сполук у суміші продуктів каталітичного риформінгу, який полягає в тому, що пробу, яку аналізують, обробляють сумішшю розчинів хімічних реагентів з наступним вимірюванням оптичної густини розчину, що отримують, який відрізняється тим, що як хімічні реагенти використовують суміш п-нітрофенілфлуорону та борної кислоти і обробку ведуть у слабколужному середовищі.

Корисна модель відноситься до технічної хімії органічних сполук і може знайти використання при аналізі складних сумішей, що отримують у ході синтезів органічних сполук, а також природних речовин, близьких по складу, але різних по властивостях, без попереднього поділу при їхній одночасній присутності.

Так при крекінгу нафти здійснюється переробка бензино-лігроїнових фракцій з метою збільшення змісту в них ароматичних сполук (АС) шляхом каталітичного риформінгу. При цьому утворюються похідні бензолу, нафталіну, азулену, пурину, фенатрену, що є сировиною для одержання барвників, ліків, парфумерних композицій і т.д. При цьому в суміші АС присутні залишки аліфатичних продуктів, що забруднюють АС, знижуючи якість останніх. Експресні ж виборчі методи контролю складу названих сумішей, що придатні для використання в заводських лабораторіях, дотепер не розроблені.

Удосконалення способу визначення ароматичних сполук у суміші з аліфатичними обумовлено необхідністю більш ефективного керування каталітичним риформінгом шляхом безперервного контролю змісту в реакційній суміші АС у ході процесу без попереднього поділу.

Відомий спосіб визначення АС за допомогою використання методу ядерного магнітного резонансу (ЯМР) [The way to sniff out aromatic

molecules // New Sci.- 1989.-Т.121.- №1652.-С.32], заснованому та тим, що в ароматичних молекулах у зовнішньому магнітному полі виникають кільцеві струми, що приводять до зрушення частот параманітного резонансу в слабе поле для протонів, що знаходяться у внутрішній області АС, і в сильне поле для протонів, що знаходяться в зовнішній області.

Недоліком способу є складність і дорожнеча приладу для реєстрації ЯМР. Тому спектрометри ЯМР використовуються винятково для дослідницьких цілей і в заводських лабораторіях відсутні.

Найбільш близьким аналогом с спосіб визначення АС, при якому проби обробляють сумішшю розчинів солі заліза і формальдегіду [Коренман И.М. Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.:Химия, 1970, стр.182], після чого вимірюють оптичну густину отриманого розчину та за величиною оптичної густини знаходять концентрацію цільового компоненту.

Недоліком цього способу є необхідність проведення визначень у середовищі концентрованої сульфатної кислоти з використанням екстракції аналітичної форми хлороформом. Для цього потрібно використання спеціального хімічного посуду (ділильні лійки з хімічно стійкого скла на шліфах), спеціальних заходів охорони праці (при-

(13) U

(11) 6031

(19) UA

пливна вентиляція або витяжні шафи з примусовою вентиляцією, протипожежні заходи), виконання заходів екологічної безпеки (утилізація або знищення відпрацьованих проб, що містять суміш концентрованої сульфатної кислоти з хлороформом, скидання яких у міську каналізацію неприпустимо)

Технічною задачею, розв'язуваною корисною моделлю, є більш ефективне керування каталітичним риформінгом шляхом безперервного контролю вмісту в реакційній суміші АС у ході процесу

Суть корисної моделі складається в способі визначення ароматичних сполук у суміші продуктів каталітичного риформінгу, у якому пробу, що аналізують, обробляють хімічними реагентами з наступним виміром оптичної густини отриманого розчину, що відрізняється тим, що у якості хімічного реагенту використовують суміш розчинів п-нітрофенілфлуорона (п-нф) і борної кислоти, а обробку ведуть у лужному середовищі

При цьому відбувається зв'язування АС у трикомпонентну аналітичну форму, що має характерну форму смуги поглинання розчину. Аліфатичні ж сполуки утворюють трикомпонентну аналітичну форму, забарвлення якої значно відрізняється від забарвлення розчину в присутності АС

Суть корисної моделі пояснюється на фіг 1-3

На фіг 1 показані молекулярні діаграми аналітичних форм АС на прикладі орто-карбокси-пара-сульфофенола (структура I) і аліфатичної сполуки на прикладі діоксіантарної кислоти (структура II). У випадку утворення останньої π -електронна система молекули обмежена лівої в площині зображення від атома бора частиною сполученої системи. У структурі I можливо допустити пролонгацію π -електронної системи через атом бора до сульфогенного кільця, розташованого праворуч у площині молекули і зображення. Однак ця частина молекули неплотна і зниження енергії переходу між нижчої заповненою і вищої вакантною орбіталами не відбувається. Тому в спектрі поглинання розчину сполуки структури I будуть спостерігатися дві смуги: приналежна "основному" хромофору п-нітрофенілфлуороната бора ($\lambda_{\text{Макс}} \sim 470\text{nm}$) і другої смуги, гіпсохромно здвинутої щодо першої. У спектрі поглинання розчину структури II повинна спостерігатися лише смуга поглинання зазначеного вище основного хромофора трохи більшої інтенсивності, тому що інтегральна площа перетину електронної системи структури II більше, ніж п-нітрофенілфлуороната бора.

На фіг 2 представлені спектри поглинання розчинів трикомпонентних комплексів структури I (кр В), структури II (кр С) і двокомпонентного

комплексу п-нітрофенілфлуоронату бора (кр D). У повній відповідності з квантово-хімічними розрахунками, приведеними на фіг 1, спектр поглинання розчину останнього (кр D) у присутності аліфатичних сполук потерпає лише гіпсохромні зміни (кр С), тоді як у присутності АС відбуваються гіпсохромні зміни спектру поглинання розчину зі значним розширенням в області коротких довжин хвиль (кр В).

На фіг 3 представлений результат розкладання спектра поглинання розчину сполуки структури I (кр 1), на індивідуальні гауссиани кр 2 ($\lambda_{\text{Макс}} 408 \pm 9\text{nm}$) і кр 3 ($\lambda_{\text{Макс}} 472 \pm 7\text{nm}$). Остання відповідає основному хромофору п-нітрофенілфлуоронату бору (фіг 1, структура I), а кр 2 - смуги, що має місце в результаті введення в молекулу не компланарного хромофора орто-карбокси-пара-сульфофенола.

Таким чином, використовуючи інформацію фіг 2, про наявність в аналізованій пробі ароматичної оксисполуки можна судити по збільшенню інтенсивності поглинання при $\sim 400\text{nm}$ і зменшенню поглинання при $\sim 530\text{nm}$ щодо спектра поглинання розчину комплексу бора (кр D). На відміну від АС, поглинання комплексу бора при 400nm не змінюється при наявності в розчині аліфатичної сполуки, що є доказом присутності в суміші, що аналізують, останнього.

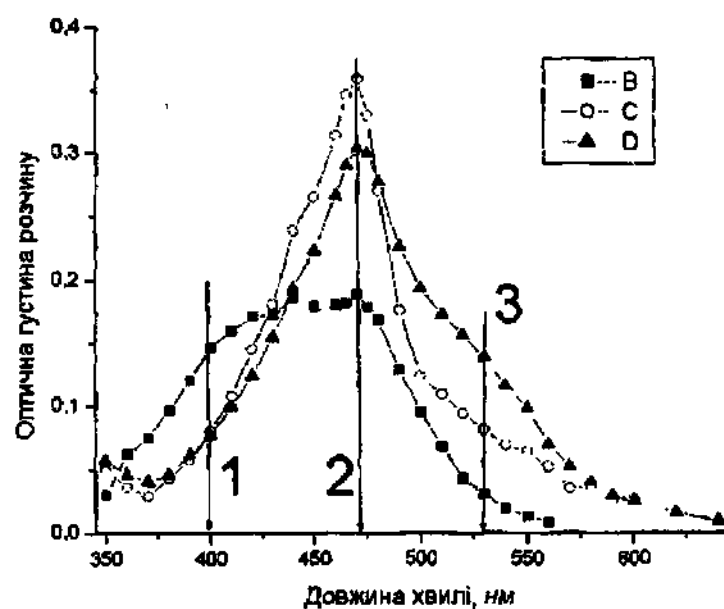
Приклад. Для якісного визначення орто-карбокси-пара-сульфофенолу 1-2мл 0,005-0,01%-ного розчину, що аналізується, поміщають у мірну колбу ємністю 25мл, у яку попередньо додають 10-15мл аміачно-ацетатного буферного розчину з рН 9, 1,0мл $1,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ розчину п-нітрофенілфлуорону, 1,0мл 4%-ного розчину борної кислоти і доводять тім же буферним розчином до мітки. Вимірювання оптичної густини отриманої суміші проводять через 10-15 хвилин на фотоелектроколориметрі з використанням світлофільтрів з $\lambda_{\text{эф}} \sim 400, \sim 470, \sim 530\text{nm}$ у кюветі з товщиною шару рідини 3-5см відносно розчину порівняння. Останній готується аналогічно, але без додавання розчину, що аналізується. Статистична значущість різниці в забарвленнях розчину, що аналізується, і розчину порівняння вказує на наявність у зразку цільової сполуки. Кількість останньої може бути визначено за допомогою каліброваного графіка або функції. Результати визначень приведені нижче у вигляді таблиці.

З приведеної таблиці видно, що при використанні способу, що пропонується, мають місце значно менші похибки визначень. Це збільшує правильність і точність результатів аналізів.

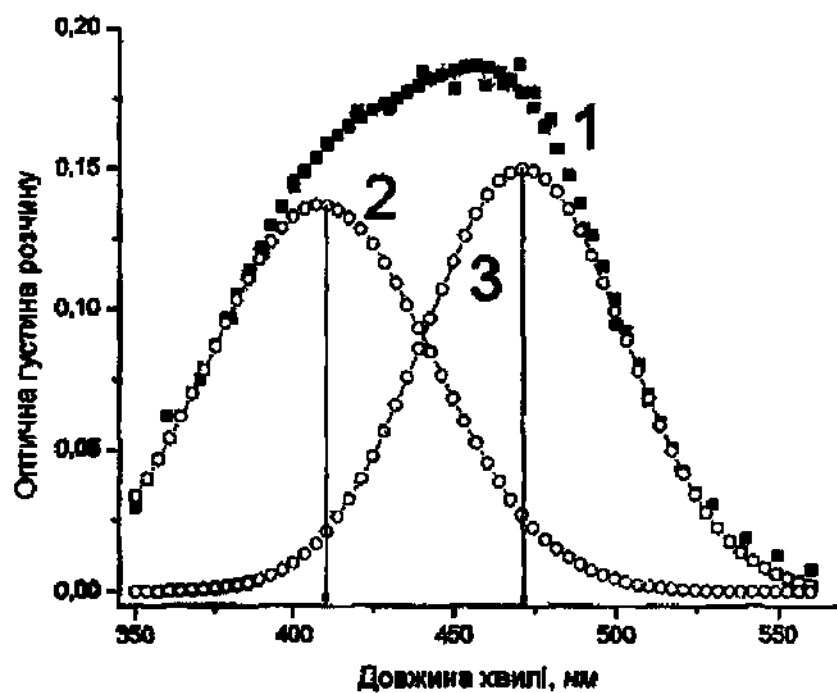
Таблиця

Результати визначення вмісту орто-карбокси-пара-сульфофенолу в штучних сумішах. Узято орто-карбокси-пара-сульфофенолу 10,0мг

Статистична характеристика	Отримано способом що пропонується	Отримано відомим способом
Середнє значення з 10 визначень, мг	9,98	12,95
Вибіркова дисперсія	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$18,7 \cdot 10^{-3}$
Вибіркове стандартне відхилення	$7,77 \cdot 10^{-2}$	$10,03 \cdot 10^{-2}$
Коефіцієнт варіації	5,11	5,41
Вибіркова дисперсія середнього значення	$7,02 \cdot 10^{-4}$	$11,67 \cdot 10^{-4}$
Стандартне відхилення середнього результату	$3,58 \cdot 10^{-2}$	$12,32 \cdot 10^{-2}$
Точність прямого вимірювання, мг	0,312	0,551



Фіг. 2



Фіг. 3