

ИССЛЕДОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ САМОТЛОРСКОЙ НЕФТИ

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, Г. Б. НЕМИРОВСКАЯ, В. Д. ПУТИНЦЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр)

С развитием процессов переработки нефти и реактивной техники возросло значение относительно высококипящих (керосино-газойлевых и более высокомолекулярных) фракций нефти. В связи с этим за последнее время повысился интерес к изучению химического состава этих фракций.

Целью данной работы было выделение ароматических углеводородов из керосиновых дистиллятов (200—250°С и 250—300°С) самотлорской нефти и изучение их состава.

Характеристика исследуемых фракций приведена в табл. 1.

Выделение структурных групп ароматических углеводородов из указанных фракций проводилось путем адсорбции на силикагеле по методике ВНИИ НП [1].

Таблица 1

Характеристика керосиновых фракций самотлорской нефти

Показатели	Характеристика фракций, с температурой отбора, °С	
	200—250	250—300
Выход, % вес	9,2	9,2
Удельный вес, d_4^{20}	0,8270	0,8563
Молекулярная масса	178	210
Температура застывания	—38	—20
Вязкость, сст. при 20°С	2,85	6,00
50°С	1,75	2,85
100°С	1,00	1,50
Содержание серы, %	0,17	0,58
Содержание углеводородов, %:		
парафино-нафтеновых	74	71
ароматических	26	29
в том числе: I группы	15	11
II группы	3	5
III группы	8	9
IV группы	—	4
Смол и промежуточных фракций	—	—
Распределение углерода, %		
C _A	13	17
C _H	33	31
C _П	54	52
Число колец в молекуле		
K _A	0,28	0,43
K _H	0,77	0,76
K _{общ}	1,05	1,19

Ароматические углеводороды 1-й группы ($1,49 < n_D^{20} < 1,53$), содержащей преимущественно алкилбензолы, подвергались повторному хроматографированию на мелкопористом силикагеле марки АСМ с целью освобождения их от примеси парафинонафтовых углеводородов и получения более узких фракций по показателю преломления ($\Delta n_D 0,001 \div 0,004$).

Разделение проводилось на колонке длиной 1,5 м при соотношении между продуктом и силикагелем 1 : 20. В каждый приемник отбиралось по 15 мл фракции. Десорбция проводилась петролевым эфиром ($t_{кип} 40-70^\circ\text{C}$) и бензолом.

После удаления растворителя узкие фракции растворялись в изооктане и поступали на анализ методом УФ-спектроскопии. Снятие спектров поглощения производилось на спектрофотометре СФ-4 в ближней ультрафиолетовой области (240—280 мкм), характерной для замещенных бензола. Расшифровка спектрограмм производилась по методу, описанному в работах А. В. Топчиева и др. [2, 3], согласно которому положение максимумов поглощения в спектрах алкилбензолов определенного типа замещения остается постоянным.

Для изучения углеводородов ряда нафталина нами был применен ускоренный пикратный метод, для чего керосиновая фракция предварительно разгонялась с отбором погонов с пределами кипения, $^\circ\text{C}$ [5—9]: 180—210, 210—235, 235—270, 270—310. Каждую из фракций обрабатывали сухой пикриновой кислотой по методике Е. С. Покровской [4].

По точкам плавления полученных пикратов, основываясь дополнительно на их цвете, было сделано заключение о присутствии в керосиновой фракции тех или иных углеводородов ряда нафталина. Идентификация углеводородов производилась на основе обширного литературного материала, касающегося свойств гомологов нафталина.

На рис. 1 и 2 изображены спектры узких фракций.

В табл. 2 представлены результаты расшифровки ультрафиолетовых спектров. Из таблицы видно, что в керосиновой фракции самотлорской

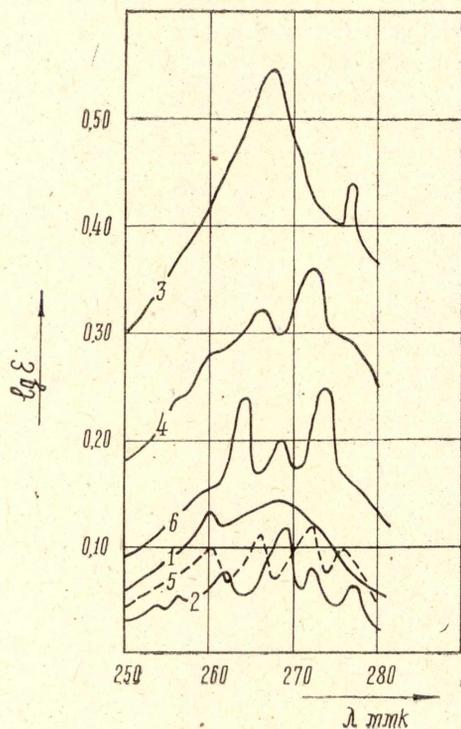


Рис. 1. УФ-спектры узких ароматических фракций погона 200—250 $^\circ\text{C}$

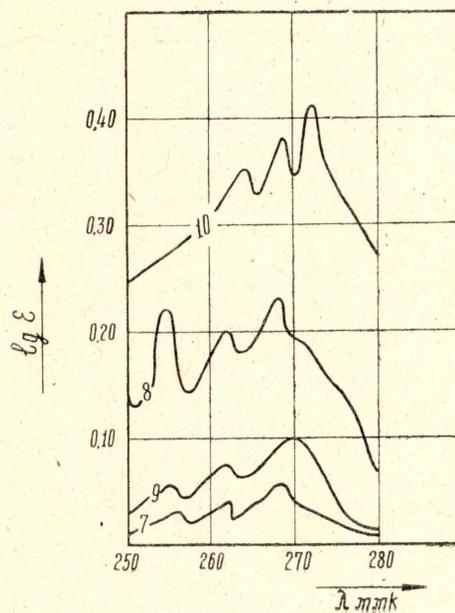


Рис. 2. УФ-спектры узких ароматических фракций погона 250—300 $^\circ\text{C}$

Таблица 2

Состав моноядерной ароматики керосиновых фракций самотлорской нефти

№№ узких фракций	Характеристика фракций					
	показатель преломления	значение максимума поглощения λ мкм			типы структур	
Погон 200—250°С						
1	1,5045	260	268			моноалкилбензолы
2	1,5060	254	256	262	268	моноалкилбензолы; 1, 3, 5-триалкилбензолы;
		272	277			1, 2, 3, 4-тетраалкилбензолы
3	1,5070	268	272	277		1, 2, 3, 4-тетраалкилбензолы
4	1,5085	256	260	266	272	моноалкилбензолы; 1, 3, 5-триалкилбензолы
5	1,5100	260	266	282	276	моноалкилбензолы; 1, 3, 5-триалкилбензолы;
						1, 2, 4-триалкилбензолы
6	1,5220	264	270	274		1, 2, 3-триалкилбензолы; 1, 4-диалкилбензолы
Погон 250—300°С						
7	1,4890	256	262	268		моноалкилбензолы
8	1,5032	256	262	268		моноалкилбензолы
9	1,5070	256	262	270		моноалкилбензолы
						1, 2, 3-триалкилбензолы
10	1,5150	264	268	272		1, 3-диалкилбензолы

нефти в состав моноядерной ароматики входят: моноалкилбензолы — по плечу или максимуму — 256 и 260 мкм; диалкилбензолы — по максимумам — 264 и 272 мкм; триалкилбензолы, преимущественно типа замещения 1, 2, 3 и 1, 3, 5 (максимумы 270 и 272 мкм); тетраалкилбензол 1, 2, 3, 4 (268 и 277 мкм).

Однако следует отметить, что такое определение структурных подгрупп бензольных углеводородов носит весьма приближенный характер.

При сравнении состава алкилбензолов погон 200—250°С и 250—300°С обращает на себя внимание тот факт, что первый содержит моно-, ди-, три- и тетраалкилбензолы, а во втором в основном моноалкилбензолы. Это, по-видимому, связано с увеличением длины углеводородной цепи бокового заместителя в ароматическом ядре с повышением температуры кипения фракции.

Состав бициклических ароматических углеводородов представлен в табл. 3. Можно видеть, что по данным пикратного метода керосиновый

Таблица 3

Состав бициклических ароматических углеводородов по данным пикратного метода

Пределы кипения фракций, °С	$T_{пл}$ пикрата, °С	Цвет пикрата	Углеводороды
180—210	145—147	желтый	нафталин
210—235	116—117	темно-желтый	β -метилнафталин
235—270	113—114	ярко-оранжевый	1,6-диметилнафталин
270—310	124—127	красный	триметилнафталины

погон самотлорской нефти содержит моно-, ди- и триметилпроизводные нафталина.

При сравнении полученных данных по составу моноядерной ароматики с аналогичными работами В. Т. Скляра и А. П. Лизогуба [10], А. В. Топчиева [2], М. М. Кусакова и др. [3], а данных по составу произ-

водных нафталина — с исследованиями Е. С. Покровской и С. С. Наметкина [4—9], можно сделать вывод, что по составу ароматических углеводородов керосиновая фракция самотлорской нефти мало чем отличается от нефтей других месторождений, изученных в этой же области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. Гостоптехиздат, 1955.
2. А. В. Топчиев, Л. М. Розенберг, М. М. Кусаков, Л. В. Шишкина. Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 9, 1109, 1956.
3. М. М. Кусаков, С. С. Нифонтова, Е. С. Покровская, Л. М. Розенберг, А. В. Топчиев, М. В. Шишкина. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. 1, 321. Львов, Изд-во Львовского ун-та, 1957.
4. Е. С. Покровская. Труды ин-та нефти АН СССР, 4, 47, 1954.
5. С. С. Наметкина, Е. С. Покровская, Т. Г. Степанова. ДАН СССР, 73, 715, 1950.
6. С. С. Наметкина, Е. С. Покровская, Т. Г. Степанова. ДАН СССР, 67, 847, 1949.
7. Е. С. Покровская. ДАН СССР, 81, 203, 1951.
8. С. С. Наметкина, Е. С. Покровская, Т. Г. Степанцева. Труды ин-та нефти АН СССР, 2, 10, 1952.
9. С. С. Наметкина, Е. С. Покровская, Т. Г. Степанцева. ДОН СССР, 74, 61, 1950.
10. В. Т. Скляр, А. П. Лизогуб. Изв. АН СССР. Серия физики, 23, 10, 1256, 1959.