

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ НЕФТИ
САМОТЛОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Н. М. СМОЛЪЯНИНОВА, Г. В. ШУМАКОВА, А. А. НОВОВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

С развитием новых способов переработки нефти и повышением требований к качеству дизельных, реактивных топлив и смазочных масел, а также в связи с важностью познания генезиса нефти возникает необходимость расширения научных представлений о химическом составе и физико-химических свойствах средних и тяжелых фракций нефтей.

Состав этих фракций чрезвычайно сложен и с трудом поддается изучению, несмотря на использование самых современных методов исследования.

Настоящая работа посвящена изучению состава ароматических углеводородов 1-й группы (производных бензола), входящих в состав керосино-газойлевой фракции (200—300°C) самотлорской нефти, которая характеризуется следующими показателями: выход на нефть — 18,4%, n_D^{20} — 1,4680; молекулярная масса — 194; содержание серы — 0,37%; количество метано-нафтеновых углеводородов — 72,5%, ароматических 1-й группы — 13%, 2, 3 и 4-й групп — 4,0; 8,5; 2,0 соответственно.

Объект исследования был получен путем элюентно-вытеснительной хроматографии исходного погона на силикагеле марки АСК. Граница между метано-нафтеновыми и ароматическими углеводородами устанавливалась по значению коэффициента преломления (n_D^{20}) и по формалитовой реакции. К моноциклической ароматике относили углеводороды с коэффициентами рефракции (n_D^{20}) от 1,49 до 1,53 [1].

Для облегчения дальнейшего исследования и повышения его точности исходная фракция перед хроматографическим разделением подвергалась очистке от гетероорганических и кислородсодержащих соединений. Сероорганика удалялась путем окисления перекисью водорода в ледяной уксусной кислоте с последующим удалением продуктов окисления адсорбцией на силикагеле [2]. Азотистые основания извлекались с помощью 10%-ного водного раствора сульфосалициловой кислоты [3]. Нафтеновые кислоты удалялись обработкой фракции 5%-ным раствором бикарбоната натрия, насыщенного углекислотой [4].

Выделенная таким образом смесь моноциклических углеводородов ($n_D^{20} = 1,4940 — 1,5380$) подвергалась четкой ректификации под вакуумом на колонке эффективностью 45 тт. при остаточном давлении 7 мм рт. ст. Всего было получено 26 узких фракций с температурами

Характеристика узких фракций моноциклических ароматических углеводородов керосина самотлорской нефти

№ фракции	Температурные пределы кипения при 760 мм рт. ст., °С	Выход фракции, %	$n_{D, 20}^{20}$	Характеристика спектров поглощения	
				в УФ-области	в ИК-области
				Расположение максимума (1) и минимума (2), λ нм	Значение основных максимумов, ν см ⁻¹
1	2	3	4	5	6
1	193—198	2,32	1,4914	1) 264—265; 272. 2) 270; приподнятость коротковолнового крыла	705 (ср.); 745; 770; 785; 890.
2	198—199	2,70	1,4916	1) 266—268; 274. 2) 270—272	— " — " —
3	199—200	1,70	1,4865	1) 266—268; 274. Плечо в области 276—278. 2) 270—272	— " — " —
4	200—201,5	1,06	1,4870	спектр аналогичен предыдущему	705; 755; 785; 820; 860
5	201,5—204	2,53	1,4872	— " — " — " —	705; 755; 815; 820; 890 сл.
6	204—208	2,52	1,4899	— " — " — " —	— " — " —
7	208—210	2,09	1,4930	1) 272—277; 264—268. 2) 270—272	705; 745; 770 плечо; 820; 868; 890 сл.
8	210—212	2,31	1,4970	1) 265; 268; 272; 276—278 2) 270—272	705; 745; 770; 815; 855; 890.
9	212—214,5	3,25	1,5055	1) 272; 268	705; 745; 775; 785; 815; 860; 890.
10	214,5—218	0,95	1,5102	1) 272—274; плечо в области 276—278	— " — " —
11	218—220	2,83	1,5116	1) 265; 266—270; 272	— " — " —
12	220—222	2,52	1,5088	1) 272; 276	— " — " —
13	222—224,5	1,92	1,5032	1) 268; 272—274; 276—277. 2) 275—276	— " — " —
14	224,5—228	0,45	1,5000	1) 265; 266; 268; 272. 2) 269—271	— " — " —
15	228—230	1,95	1,4978	1) 267; 272; 276—278. 2) 270	— " — " —
16	230—232	1,15	1,4988	1) 265; 266—268; 272; плечо в области 276—278	— " — " —
17	232—234	1,24	1,5020	1) 265; 267—268; плечо в области 272 и 276—278	— " — " — полоса 815—830 раздвоена
18	234—238	1,62	1,5065	1) 265; 267—268; 272; плечо в области 276 2) 270—272	— " — " —
19	238—240	3,66	1,5100	1) 272; плечо в области 276—	— " — " —
20	240—241,5	2,32	1,5128	278; спектр аналогичен предыдущему	— " — " —
21	241,5—244	0,81	1,5140	1) 273—274; плечо в области 276—278	— " — " —
22	244—250	2,25	1,5130	1) 272; плечо в области 276—	— " — " —
23	250—252	2,22	1,5102	278; спектр аналогичен предыдущему	— " — " —
24	252—254	1,51	1,5092	то же самое	— " — " —

1	2	3	4	5	6
25	254—256	1,96	1,5100	1) плечо в области 267—268 и в 276—278; пик 271—272	—” —” —
26	256—260	4,33	1,5110	спектр аналогичен предыдущему	—” —” —
	Куб. остат.	37,70	—	—	
	Потери	8,13	—	—	

кипения от 193 до 260°C и показателями преломления от 1,4865 до 1,5140.

Ультрафиолетовые спектры узких фракций снимались в области 240—300 нм на спектрофотометре «Specord». Расшифровка спектров производилась на основании литературных данных и атласов спектров индивидуальных ароматических углеводородов [5—8].

Инфракрасные спектры указанных фракций получены на приборе «UR-20» в интервале частот 1300—600 см⁻¹. Расшифровка спектров производилась также на основании литературных данных и с использованием таблиц характеристических частот поглощения [9—11].

В таблице представлены основные результаты исследования.

На основании расшифровки спектров поглощения в ближней ультрафиолетовой области установлено, что почти во всех фракциях присутствуют тетразамещенные бензола, на что указывает плечо в области 246—278 нм [12, 13]. В первых погонах, очевидно, преобладают 1, 2, 3, 5- и 1, 2, 4, 5-тетраметилбензолы. Начиная с 6-й фракции (204—208°C) и выше присутствуют 1, 2, 3, 4-тетраметилбензол, а также тетразамещенные с более длинными цепочками. Максимальное количество тетразамещенных бензолов с преобладанием в их составе изомера 1, 2, 4, 5-наблюдается в 13-й фракции, на что указывает ярко выраженный максимум на длине волны 276—277 нм.

Второй структурной подгруппой, присутствующей в значительных количествах почти во всех фракциях, являются 1, 3-дизамещенные алкилбензолы, о чем свидетельствует ярко выраженный максимум на длине волны 272 нм, несмотря на относительно малую интенсивность поглощения подобных углеводородов [13].

Максимум на $\lambda = 267—268$ нм, по-видимому, связан с наложением соответствующих максимумов тетра- и 1, 3-замещенных бензолов.

В некоторых фракциях (11, 13, 16 и др.) обнаружены 1, 2, 4-, а также паразамещенные алкилбензолы ($\lambda = 274; 265—266$ нм).

В первых погонах заметно присутствие моноалкилзамещенных бензола, что проявляется в некоторой приподнятости коротковолнового крыла их спектров [14].

Во многих фракциях (8—13, 16, 17, 19 и др.) отсутствует минимум в области 270—272 нм. Очевидно, его маскируют максимумы поглощения тетра- и 1, 2, 3-замещенных алкилбензолов. А во фракциях с температурой кипения выше 230°C могут значительно поглощать пента- и даже, возможно, гекса-замещенные бензола.

Данные ИК-спектроскопии показали, что на всех спектрах узких фракций ароматики присутствует полоса с максимумом при частоте 745 10 см⁻¹, характерным для монозамещенных бензола. Верхняя часть интервала частот этой полосы может перекрываться интервалом, типичным для полос ортозамещенных. Однако монозамещенные сильно

поглощают также вблизи 690 см^{-1} , где ортозамещенные практически не поглощают [9]. Отсутствие полосы в интервале 710 см^{-1} служит доказательством отсутствия монозамещенного. По данным, приведенным в таблице, можно видеть, что на спектрах всех фракций присутствует указанная полоса поглощения (обычно 705 см^{-1}), что определенно свидетельствует о наличии в их составе монозамещенных алкилбензолов.

Максимум поглощения $815\text{—}825\text{ см}^{-1}$ средней интенсивности у фракций от I до 7-й и сильно интенсивный у последующих погонов говорит о присутствии *n*-замещенных.

Интенсивные полосы поглощения при $785, 770\text{ см}^{-1}$, средней или слабой интенсивности при 890 см^{-1} , а также плечо в интервале частот $725\text{—}680\text{ см}^{-1}$ характерны для 1, 3- и 1, 2, 3-замещенных бензола.

Обнаружено также присутствие 1, 3, 5- (максимумы $890, 815, 820\text{—}825\text{ см}^{-1}$), 1, 2, 4- (интервалы частот $815\text{—}825\text{ см}^{-1}$)-замещенных, а также тетра- и пентазамещенных (полосы в интервалах $900\text{—}860$ и 890 см^{-1}).

Таким образом, результаты спектрального анализа ароматических углеводородов в ИК-области позволили подтвердить и уточнить данные, полученные при расшифровке УФ-спектров; так, по спектрам поглощения в ультрафиолетовой области трудно судить о присутствии 1, 2, 3- и ортозамещенных [5], ИК-спектры однозначно подтверждают наличие одного из них (1, 2, 3-замещенного).

В итоге можно констатировать, что в составе моноциклических ароматических углеводородов средних фракций самотлорской нефти преобладающими компонентами являются двух-, трех- и четырехзамещенные алкилбензолы ряда $C_9\text{—}C_{11}$. Все узкие ароматические фракции исследованного керосина близки по своему структурно-групповому составу и отдельные их компоненты отличаются по длине цепочки и по степени разветвленности.

Выводы

1. Проведено исследование состава моноароматических углеводородов фракции $200\text{—}300^\circ\text{C}$ самотлорской нефти методами жидкостной хроматографии, четкой ректификации и УФ- и ИК-спектроскопии.

2. По спектрам поглощения в ближней УФ-области и в ИК-области в интервале частот $1300\text{—}600\text{ см}^{-1}$ установлено, что в состав ароматики 1-й группы входят моно-, ди- (*p*- и *m*-изомеры), три- (1, 2, 3-, 1, 2, 4- и 1, 3, 5), тетра- (возможно, всех трех типов замещения), а также пентазамещенные бензола.

3. Показано, что узкие 2—4-градусные погоны, полученные из ароматической фракции с $n_D^{20} 1,49\text{—}1,53$, близки по своему структурно-групповому составу, отличаясь лишь длиной цепочки и степенью разветвленности входящих в них углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных. Под ред. Г. Д. Гальперна. М., «Наука», 1969.
2. Химия сера- и азоторганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. Уфа, Изд. Башкирского филиала АН СССР, 1960.
3. Л. Н. Токарева. «Химия и технология топлив и масел», 1969, № 6, стр. 17.
4. В. Н. Эрих. Химия нефти и газа. Л., «Химия», 1969.
5. М. М. Кусаков, Н. А. Шиманко, М. В. Шишкина. УФ-спектры поглощения ароматических углеводородов. М., Изд-во АН СССР, 1963.
6. А. Г. Сирюк, К. И. Зими́на. «Химия и технология топлив и масел», 1962, № 5, стр. 7.
7. Л. Ф. Гладченко, Л. Г. Пикулина, Н. М. Белозаревич. «Оптика и спектроскопия», 1964, № 17, стр. 209.

8. А. Г. Сирюк, К. И. Зимина. «Химия и технология топлив и масел», 1963, № 2, стр. 52.
 9. Л. Беллами. Инфракрасные спектры молекул. М., ИЛ., 1965.
 10. Л. А. Казицина, Н. Б. Куллетская. Применение УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., «Наука», 1971.
 11. К. Наканиси. ИК-спектры и строение органических соединений. М., «Мир», 1965.
 12. В. Г. Скляр, А. П. Лизогуб. Украинский химический журнал, вып. 2. 1960, стр. 260.
 13. Г. В. Севастьянова, Е. Г. Ивченко. Труды Башкирского НИИ НП, Вып. 7, 1964, стр. 9.
 14. Д. В. Топчиев, С. С. Нифонтова, А. И. Мусаев и др. Труды института нефти АН СССР. Т. 6, 1960, стр. 74.
-