

Е. А. РОБИНЗОН и А. П. ЯКУШЕВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЬЦЕВОГО СОСТАВА КЕРОСИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 11 XI 1950)

Метод кольцевого анализа в применении к исследованию химического состава высококипящих фракций дает наиболее правильную характеристику химической природы углеводородов — составной части этих фракций (¹, ²). Однако чрезвычайная сложность метода является серьезным препятствием для его применения.

Предметом настоящего исследования является разработка нового метода кольцевого анализа применительно к керосиновым фракциям с температурой кипения 200—300° (760 мм) *.

Новая методика включает в себя основы известного до сих пор кольцевого метода анализа, который дает характеристику химического состава нефтяных фракций на основании процентного соотношения между содержанием ароматических и нафтеновых колец и парафиновых цепей. Однако один из наиболее трудных этапов этого метода, гидрирование ароматических углеводородов в соответствующие нафтеновые углеводороды, был нами заменен значительно более простой в экспериментальном отношении операцией, благодаря которой ароматические углеводороды удаляются из керосиновых фракций путем их сульфирования. Кольцевой состав, установленный новым методом, складывается из кольцевого состава ароматической и нафтенно-парафиновой частей, которые определяются каждая в отдельности.

Экспериментальная часть

Исследование проводилось на узких фракциях двух различных по химическому составу нефтей. Была проведена предварительная перегонка широких керосиновых фракций (с т. кип. 200—300°) на узкие фракции. Перегонка проводилась на колонке типа Фенске с применением вакуума.

Определение кольцевого состава керосиновых фракций по новому методу (I метод)

Для разделения полученных фракций на ароматическую и нафтенно-парафиновую части проводилось сульфирование узких фракций керосина серной кислотой по ранее описанному (⁴) методу. Обработка велась четырехкратным количеством 100—100,8% кислоты в два приема; продолжительность взбалтывания 30 минут, температура сульфирования около 0°.

* Возможность упрощения метода кольцевого анализа намечалась в более ранних работах одного из нас (³).

С целью определения кольцевого состава ароматической части фракций в узких фракциях керосина устанавливались типы ароматических углеводородов, отвечающие среднему составу ароматической части фракций. Эта часть исследования сводится к рассмотрению различных ароматических углеводородов и выбора из них таких, которые по своим константам наиболее близко подходят к ароматическим углеводородам исследуемых фракций. Для этой цели применялась методика «смешанных проб» в той ее упрощенной ранее описанной модификации, которая давала возможность судить о характере ароматических углеводородов керосиновых фракций на основании большого и разнообразного синтетического материала, известного из литературы, без составления соответствующих смесей — путем простого расчета по правилу смешения ⁽³⁾. Помощью правила смешения вычислялись константы искусственных смесей индивидуальных углеводородов с дезароматизированными фракциями.

На основании сопоставления констант искусственных смесей с константами исходных фракций судили о типах ароматических углеводородов, соответствующих среднему составу ароматической части керосиновых фракций.

В исследованных нефтях средний состав ароматической части керосиновых фракций соответствует в основном гомологам тетралина, фенилциклопентана и гидриндена. В низких керосиновых фракциях эта часть представлена также гомологами бензола.

На основе полученного представления о химической природе ароматической части фракций в них был определен кольцевой состав.

Таблица 1

Кольцевой состав ароматических углеводородов, соответствующих среднему составу ароматической части фракций (на основании метода смешанных проб)

Температура кипения	Наименование ароматических углеводородов	Кольцевой состав (пересч. на исход. фр.)		
		Аромат. колец	Нафтен. колец	Парафин. цепей

Образец № 1

221—226	Гексилбензол 50%, 1 метил-3-фенил-циклопентан 50%	9,0	4,1	5,9
231—240	Изоамилгидринден	10,0	5,6	9,5
262—267	Гексилгидринден и бутил-1, 2, 3, 4-тетрагидронафталин	10,7	6,0	12,2
		11,5	8,6	8,8
268—292	Гексилгидринден	10,0	5,6	13,7
	Фенилциклопентилбутан	10,9	9,9	8,1
	Гексилтетралин	10,0	7,5	11,4

Образец № 2

210—228	Гексилбензол 50%, метил-3-фенилциклопентан 50%	18,9	6,3	9,1
	Гексилбензол 70%, изоамилгидринден 30%	14,3	3,4	11,7
230—245	Изоамилгидринден	12,3	6,8	11,6
	Гексилбензол 25%, изоамилгидринден 75%	12,5	5,1	13,1
258—267	Гексилгидринден	11,2	6,3	12,7
280—297	Гексилтетралин	9,2	6,8	10,3
	1, 4-фенилциклопентилбутан	9,9	9,0	7,5
	Гексилгидринден	9,2	5,1	12,1

Данные кольцевого состава этих углеводородов, пересчитанные на исходную фракцию, соответствуют количеству ароматических, нафтеновых колец и парафиновых цепей ароматической части фракций (см. табл. 1).

Как видно из данных табл. 1, ароматические углеводороды керосиновых фракций изученных нефтей представлены ароматическими и нафтеновыми циклами, а также парафиновыми цепями.

В керосиновых фракциях, освобожденных от ароматических углеводородов методом сульфирования, определялся кольцевой состав. Определение нафтеновых циклов производилось по формуле, рекомендованной авторами метода кольцевого анализа для гидрированных фракций (1).

Определение парафиновых цепей, входящих в состав нафтенопарафиновой части фракций, производилось по разности от ста.

Кольцевой состав нафтенопарафиновой части керосиновых фракций, пересчитанный на исходную фракцию, приведен в табл. 2.

Таблица 2

Кольцевой состав ароматической части фракций, нафтенопарафиновой части фракций и исходных фракций (I метод)

Температура кипения	Ароматическая часть			Нафтенопараф.		Исходная фракция		
	Аром. кольц	Нафтен. кольц	Параф. цепей	Нафтен. кольц	Параф. цепей	Аром. кольц	Нафтен. кольц	Параф. цепей
Образец № 1								
221—226	9,0	4,1	5,9	4,9	76,0	9,0	9,0	81,9
231—240	10,0	5,6	9,5	9,2	65,7	10,0	14,8	75,2
262—267	11,1	7,3	10,5	8,7	62,3	11,1	16,0	72,8
286—292	10,3	7,7	10,9	5,4	65,7	10,3	13,1	76,6
Образец № 2								
210—223	14,1	14,9	10,4	12,9	57,8	14,1	17,8	68,2
230—245	12,4	5,5	12,3	11,7	57,6	12,4	17,2	69,9
258—267	11,2	6,3	12,7	11,9	57,9	11,2	18,2	70,6
280—297	9,2	6,0	11,2	8,5	65,1	9,2	14,2	76,3

Данные табл. 2 указывают на состав нафтенопарафиновой части керосиновых фракций. В последних наблюдается резкое преобладание алканов над цикланами.

Располагая значениями кольцевого состава как ароматической, так и нафтенопарафиновой части фракций, можно было путем их суммирования перейти к кольцевому составу исходных фракций (после соответствующего пересчета на исходную фракцию).

Результаты кольцевого состава керосиновых фракций сведены в табл. 2.

Как видим из табл. 2, кольцевой состав керосиновых фракций представлен в основном парафиновыми углеводородами (ок. 68—70%). Суммарное же содержание ароматических и нафтеновых колец составляет меньшую часть фракций.

Определение кольцевого состава керосиновых фракций (II метод)

Узкие керосиновые фракции подвергались гидрированию в присутствии катализатора никеля, высаженного на окиси алюминия (2).

На основании физико-химических констант исходных и гидрированных фракций определялся кольцевой состав этих фракций, т. е. содержание в них ароматических и нафтеновых колец.

Расчет кольцевого состава — количества ароматических и нафтеновых циклов — производился по формулам с помощью коэффициентов, рекомендованных авторами метода.

Процент парафиновых цепей, в том числе и свободных парафинов, находили на основании разности между 100 и общим количеством нафтеновых колец (после гидрирования).

Результаты кольцевого анализа узких керосиновых фракций, полученных с помощью II метода, приведены в табл. 3.

Таблица 3

Кольцевой состав керосиновых фракций, установленный I и II методами

Температура кипения	I метод			II метод		
	Аромат. колец	Нафтен. колец	Параф. цепей	Аромат. колец	Нафтен. колец	Параф. цепей
221—226	6,0	12,8	81,2	9,0	9,0	81,9
231—240	9,4	16,6	74,0	10,0	14,8	75,2
262—267	12,6	13,8	73,6	11,1	16,0	75,8
286—292	11,7	12,4	75,9	10,3	13,1	76,6
210—223	13,4	17,9	68,7	14,1	17,8	68,2
230—245	13,2	17,4	69,4	12,4	17,2	69,9
258—267	10,4	17,3	72,3	11,2	18,2	70,6
280—297	11,6	14,4	74,0	9,2	14,5	76,3

Итак, результаты, полученные при определении кольцевого состава керосиновых фракций двумя методами, полностью между собою совпали.

Проведенное исследование показало несомненное преимущество нового метода кольцевого анализа. При работе по этому методу нет необходимости проводить каталитическое гидрирование ароматических углеводородов, требующее дорогостоящей автоклавной аппаратуры, продолжительности опыта, а также сложного экспериментирования.

Нисколько не уступая по точности иностранному методу, новый метод дает в то же время более глубокую характеристику химической природы высококипящих фракций нефтей, позволяет судить о структуре углеводородов, соответствующих среднему составу ароматической части фракций, что может иметь как теоретическое, так и некоторое практическое значение при выборе сырья с целью химической переработки нефтей.

В заключение приносим благодарность за ценные указания члену-корреспонденту Академии наук СССР Б. А. Арбузову.

Поступило
29 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. C. Vlughter, H. J. Waterman and H. A. van Westen, Journ. Inst. Petrol. Techn., 21, № 14, 661 (1935); 18, 735 (1932). ² И. А. Мусаев и Г. Д. Гальперин, ЖПХ, 12, № 4, 572 (1939). ³ Е. А. Робинзон, ЖПХ, 13, 812 (1940). ⁴ С. С. Наметкин и Е. А. Робинзон, ЖПХ, 12, 1378 (1939). ⁵ Beilstein, Handb. d. organ. Chem., V. ⁶ G. Egloff, Phys. Const. of Hydrocarbons, 3 (1943); 4 (1947). ⁷ М. Д. Тиличев, Химия тверд. топлива, 8, 2 (1933). ⁸ Е. С. Покровская и Р. Я. Сутик, ЖОХ, 3, 170 (1941). ⁹ Е. С. Покровская, ЖОХ, 15, 7—8 (1943); ДАН, 39, № 1 (1943). ¹⁰ А. Д. Петров и Д. Н. Андреев, ЖОХ, 12, 1—2 (1945). ¹¹ Я. И. Денисенко и А. Д. Навер, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3—6, 1015 (1938). ¹² Е. С. Покровская и Т. Г. Степанова, ЖОХ, 9, 24, 2991 (1939). ¹³ Г. С. Павлов, ЖРФХО, 58, 1309 (1926). ¹⁴ А. М. Рубинштейн, ЖРФХО, 5, 12 (1934). ¹⁵ А. В. Лозовой, М. К. Дьякова и Т. Г. Степанова, ЖОХ, 9, 540 (1949).