

Л. М. РОЗЕНБЕРГ и И. С. ГЕНЕХ

К ВОПРОСУ О ВЫДЕЛЕНИИ *n*-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОМОЩЬЮ МОЧЕВИНЫ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 20 III 1952)

В связи с изучением химического состава керосинов нами были использованы имеющиеся в литературе данные по выделению *n*-парафинов из нефтяных фракций (1-4). Некоторые из них были нами проверены, уточнены и дополнены. Ряд важных и интересных явлений, связанных с комплексобразованием *n*-парафин — мочевины, еще ждет своего освещения.

Нами проверялись: 1) способность ряда индивидуальных углеводородов различного строения к взаимодействию с мочевиной как в чистом виде, так и в смесях; 2) в каких молярных отношениях взаимодействует мочевины с *n*-парафинами различного молекулярного веса; 3) условия количественного выделения *n*-парафинов из искусственных смесей и нефтяных фракций; 4) выделение *n*-парафинов с помощью мочевины из керосинов карачухурского, туймазинского, сураханского и др.

Выясняя влияние температуры и различного количества метилового спирта на выход кристаллических продуктов взаимодействия мочевины с *n*-парафиновыми углеводородами, мы установили, как и другие авторы, что наиболее благоприятными условиями для комплексобразования будет температура 20—22°, а необходимое количество метилового спирта составляет 15—18 вес. % к весу взятой мочевины.

Способность индивидуальных углеводородов и их смесей к взаимодействию с мочевиной. Были приготовлены смеси индивидуальных углеводородов, из которых выделялись *n*-парафины и другие компоненты. Чистота выделенных продуктов проверялась по коэффициентам преломления до и после обработки мочевиной.

Для полного выделения *n*-парафинов из углеводородных смесей важно было проверить и уточнить, в каких молярных отношениях взаимодействует мочевины с *n*-парафинами различного молекулярного веса, для чего были проведены опыты с индивидуальными углеводородами от C₁₂H₂₆ до C₁₆H₃₄, входящими в состав керосиновых фракций. Искусственные смеси составлялись из одного из вышеуказанных соединений и карачухурского керосина, лишенного ароматических и *n*-парафиновых углеводородов.

Количество мочевины устанавливалось путем постепенного прибавления ее к взятой смеси. Полнота взаимодействия мочевины с *n*-парафиновыми углеводородами определялась качественной реакцией. В результате трехкратной проверки были установлены следующие молярные отношения, в которых мочевины взаимодействует с *n*-парафинами: для C₁₂H₂₆ 1 : 9,0 мол. мочевины; для C₁₃H₂₈ 1 : 10,5; для C₁₄H₃₀ 1 : 11,0; для C₁₅H₃₂ 1 : 12,5; для C₁₆H₃₄ 1 : 13,0.

При переходе к керосиновым фракциям было показано, что данные по химическому составу, полученные методом группового анализа, не могут быть использованы для расчета мочевины по следующим причинам:

Во-первых, неточность определения нафтеновых углеводородов анилиновым методом, связанная с применением одного и того же коэффициента 5 для керосиновых фракций, кипящих в температурном интервале 150—300°, не дает правильной характеристики их состава. Последнее обстоятельство остается в силе и в отношении метановых углеводородов, которые определяются по разности из 100.

Во-вторых, при определении метановых углеводородов дается сумма парафинов нормального и изо-строения, и при расчете мочевины всегда берется значительный избыток ее. Так например, для дезароматизированного туймазинского керосина с содержанием метановых углеводородов 79,75% (по анилиновому методу) при среднем молекулярном весе *n*-парафинов 198 (C₁₄H₃₀) по расчетным данным на навеску в 100 г керосина требуется 265,7 г мочевины. Практически для полного выделения *n*-парафинов израсходовано 95,47 г, при этом выделено 39,0% их. Аналогичную картину мы наблюдали и для других керосинов.

Для большинства керосинов советских нефтей, согласно литературным данным (5), среднее содержание метановых углеводородов составляет 20—35%. При работе с дезароматизированными керосинами количество парафинов в них соответственно увеличится, и среднее их содержание может быть принято 40—45%. По нашим наблюдениям для выделения *n*-парафинов из дезароматизированных керосинов количество мочевины, вычисленное по этим данным с учетом среднего молекулярного веса, дает хорошие результаты.

Рекомендуется вначале прибавлять 70% от рассчитанного количества мочевины, при неполноте выделения добавлять остальное. Полноту удаления парафинов следует проверять качественной реакцией.

Выделение *n*-парафинов из керосинов

Карачухурский керосин (нижний отдел). Физико-химическая характеристика исходного керосина: d_4^{20} 0,8483; n_D^{20} 1,4240; т. кип. при 760 мм 200—320°; ароматических 24,0%; нафтенов 33,47%; парафинов 42,53%; анилиновая точка 82,2° (после сульфирования). Тот же керосин после дезароматизации: d_4^{20} 0,8174; n_D^{20} 1,4489; ароматических 0,0%, нафтенов 44,04%, парафинов 55,96%. 600 мл (или 509 г) дезароматизированного продукта было обработано 560 г мочевины в присутствии 100 мл (79 г) метилового спирта и 100 мл (69,2 г) изооктана (в качестве разбавителя). Обратно выделено *n*-парафинов 85 г (16,7%) с n_D^{20} 1,4361 и нафтенов + изопарафинов 415 г (81,5%) с n_D^{20} 1,4516; потери 9 г (1,8%).

Образец № 1. Керосин, выделенный из индивидуальной нефти,

Таблица 1

Количество *n*-парафинов в керосинах, установленное с помощью мочевины (в %)

Керосин	Ароматика	Нафтены + изопарафины	<i>n</i> -парафины	Потери
Карачухурский дезароматизир.	—	81,5	16,7	1,8
" целый	24,0	62,0	13,0	1,0
Туймазинский (девонский) дезарома- тизир.	—	60,0	39,0	1,0
Туймазинский целый	27,2	43,0	28,7	1,1
Образец № 1 дезароматизир.	—	34,5	64,5	1,0
" целый	7,3	31,5	60,3	0,9

Таблица 2

Определение группового состава керосинов (в %)

Керосин	Анилиновым методом				Мочевинной				Уточненный групповой хим. состав			
	ароматика	нафтены	н- и изо- парафины	анилин. точка, °	ароматика	нафтены и изопара- фины	н-пара- фины	анилин. точка, нафт. и изопа- раф. °	ароматика	н-пара- фины	нафтены	изопара- фины
Туймазинский (левоинский)	27,2	14,74	58,08	86,0	27,2	43,0	28,7	83,0	27,2	28,7	17,66	26,54
Карачухурский (нижний отдел)	24,0	33,47	42,53	82,2	24,0	62,0	13,0	82,8	24,0	43,0	25,40	37,60
Образец № 4	7,3	0,0	92,7	91,0	7,3	31,5	60,3	87,9	7,3	60,3	3,10	29,3
Сураханский (легкой масляной нефти)	29,9	58,0	14,0	72,8	не дает кристаллич. продуктов				29,9	0,0	58,0	14,0

имел следующие физико-химические константы; d_4^{20} 0,7712; n_D^{20} 1,4332; непредельных 1,3 % ароматических 6,0 %, нафтенов 0,0 %, парафинов 92,7%; анилиновая точка 91° (после сульфирования). Ароматические и непредельные углеводороды были удалены методом адсорбционной хроматографии. В результате обработки 100 г дезароматизированного керосина 300 г мочевины было выделено 64,5 г (64,5%) *n*-парафинов с n_D^{20} 1,4289, d_4^{20} 0,7608 и 34,5 г (34,5%) смеси нафтенов и изопарафинов с n_D^{20} 1,4369, d_4^{20} 0,7818; потери 1%.

Высокая анилиновая точка керосина ($87,9^\circ$) после удаления из него *n*-парафинов, низкий, характерный для метановых углеводородов коэффициент преломления 1,4369 указывают на присутствие в исследуемом образце большого количества изопарафинов.

Туймазинский керосин (левоинский). Характеристика исходного продукта: d_4^{20} 0,8310; n_D^{20} 1,4650; т. кип. $180-310^\circ$; серы 0,9%, ароматических 27,2 %, нафтенов 14,74 %, парафинов 58,06%; анилиновая точка 86° (после сульфирования). После дезароматизации керосин имел следующие константы: d_4^{20} 0,7899; n_D^{20} 1,4418, ароматических 0,0%, нафтенов 20,25%, парафинов 79,75%, серы 0,0008%.

586 г керосина было обработано в два приема 560 г мочевины в присутствии 84 г метилового спирта. Из взятого количества продукта выделено *n*-парафинов 228,6 г (39%) с n_D^{20} 1,4312, d_4^{20} 0,7784; смеси нафтенов и изопарафинов 351,8 г (60%) с n_D^{20} 1,4445, d_4^{20} 0,8038; потери 5,6 г (1,0%).

В отличие от туймазинского, карачухурского и образца № 1, керосин из сураханской масляной нефти не содержит парафиновых углеводородов нормального строения. Метановые углеводороды, установленные в нем групповым анализом, следует отнести за счет изопарафинов.

Сураханский керосин (исходный). d_4^{20} 0,8434; n_D^{20} 1,4692; т. кип. $150-310^\circ$; непредельных 1,9%, ароматических 28,0%, нафтенов 58,0%, парафинов 14,0%. После дезароматизации: d_4^{20} 0,8148; n_D^{20} 1,4495; нафтенов 70,57%, парафинов 29,49%.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные о содержании *n*-парафиновых углеводородов в керосинах, установленные прямым путем. Как видно, точность метода лежит в пределах 1—2%.

Используя данные, полученные нами по прямому определению *n*-парафинов в керосинах, мы получили возможность уточнить групповой химический состав исследуемых образцов (см. табл. 2).

Применение мочевины для определения и выделения парафинов является весьма перспективным методом, помогающим уточнить состав сложных углеводородных смесей.

Считаем своим приятным долгом выразить благодарность акад. А. В. Топчиеву за содействие и постоянное внимание к настоящей работе.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
14 II 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ F. Bengen и W. Schlenck, *Experientia*, **5**, 200 (1949). ² W. Schlenck, *Ann. d. Chem.*, **565**, 204 (1949). ³ W. J. Zimmerschied et al., *Journ. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2947 (1949); *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 7 (1950). ⁴ W. J. Zimmerschied, W. S. Higley and A. P. Lien, *Petroleum Engin.*, **22**, 7 (1950). ⁵ Советские нефти, 2-е изд., 1946.