

С. Р. СЕРГИЕНКО и А. А. МИХНОВСКАЯ

**О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ**

(Представлено академиком А. В. Топчевым 26 II 1953)

Полное использование нефти требует вовлечения в переработку высокомолекулярной части ее. Ранее уже обращалось внимание на необходимость изучения состава и свойств высокомолекулярных соединений нефтей и на целесообразность отдельной переработки углеводородной и смолисто-асфальтеновой частей нефтей.

В настоящем исследовании изучалась химическая природа углеводородной части ромашкинской нефти девонских отложений, выкипающей выше 200°. Керосиновая фракция (200—325°) отбиралась из нефти при перегонке в вакууме (8 мм), а вышекипящий остаток разделялся при помощи силикагеля (АСК) на светлое масло, в котором преобладали парафино-нафтеновые углеводороды, темное масло, представляющее собой смесь высокомолекулярных ароматических углеводородов, и асфальтено-смолистую часть. Отношение светлого масла к темному равно 4:1. Светлое масло извлекалось из силикагеля изопентаном при комнатной температуре, а темное масло — горячим петролейным эфиром. Растворители отгонялись от масел на водяной бане в токе азота. Полученные таким образом прямогонный керосин, светлое и темное масла, а также фракция ст. кип. 200—370°, полученная при крекинге светлого масла над алюмосиликатным катализатором при 400° (табл. 1), подвергались адсорбционному анализу по следующей методике*.

Таблица 1

Свойства продуктов ромашкинской нефти

	d_4^{20}	Т. заст. в °	Иодное число	n_D^{20}	Мол. вес	Сера, %
Керосин	0,8339	—26	19	1,4653	215	0,82
Светлое масло из остатка	0,9034	+22	29	1,5063	453	2,29
Темное масло из остатка	0,9565	—	56	1,5600	480	3,49
Фр. катализата 200—370°	0,8942	0	46	1,5130	222	0,86

10 г исследуемой углеводородной смеси растворяют в 30 мл деароматизированного петролейного эфира с т. кип. 60—80° и фильтруют через стеклянную колонку (диаметром 17 мм и длиной 900 мм) с электрообогревом, заполненную силикагелем марки АСК в количестве 100 г (около 200 мл). Высокозаствывающие продукты исследуются при температуре 35°, легкоподвижные жидкости — при комнатной температуре. Чтобы снять

* Авторы выражают благодарность С. Н. Павловой за ценные практические советы по методике исследования.

теплоту смачивания, силикагель предварительно смачивается петролейным эфиром (150 мл), а затем уже через него пропускают раствор исследуемой смеси.

После того как исследуемая смесь адсорбируется силикагелем, в колонку подается 200 мл петролейного эфира, затем 100 мл бензола, и, наконец, 100 мл спирто-бензольной смеси (1 : 1, спирт абсолютный) для последовательного вытеснения соответствующих углеводородов исследуемой смеси. Фильтрат отбирается с низа колонки в градуированные пробирки равными порциями (по 15 мл каждая). После отгонки растворителя на водяной бане в токе азота пробирки доводятся до постоянного веса и определяются показатель преломления, удельный вес и удельная дисперсия содержащихся в них остатков. По величине этих показателей судят о наличии в исследуемом продукте различных классов углеводородов. При установлении границ раздела различных классов углеводородов на графике мы воспользовались литературными данными (табл. 2).

Таблица 2
Физические константы углеводородов⁽¹⁾

Группы углеводородов	n_D^{20}	Уд. дисперсия	Интерцепт рефракции
Метано-нафтеновые	1,43—1,48	—	1,03—1,04
Легкая ароматика	1,48*—1,53	120—160	1,05—1,06
Средняя ароматика	1,53—1,59	160—250	1,06—1,07
Тяжелая ароматика	1,59	250	1,08

* С учетом величины дисперсии, которая не должна превышать 80.

На основании выходов фракции в граммах и показателей преломления строятся графики, по которым устанавливается количественное распределение различных классов углеводородов в исследуемых продуктах (табл. 3 и рис. 1).

Таблица 3
Данные адсорбционного анализа

Группы углеводородов	Керосин			Светлое масло			Фракция катализата 200—370°					
	содерж. в вес. %	d_4^{20}	n_D^{20}	уд. дисперсия	содерж. в вес. %	d_4^{20}	n_D^{20}	уд. дисперсия	содерж. в вес. %	d_4^{20}	n_D^{20}	уд. дисперсия
Метано-нафтеновые	75,3	0,8031	1,4465	97	46,1	0,8422	1,4737	106	49,1	0,8086	1,4502	106
Моноцикл. ароматика	11,2	0,9087	1,5160	164	19,0	0,9192	1,5205	125	13,8	0,9083	1,5172	169
Бицикл. ароматика	40,5	0,9761	1,5619	210	27,7	0,9873	1,5688	198	17,1	0,9689	1,5658	227
Трицикл. ароматика	нет	—	—	—	нет	—	—	—	17,4	1,0564	1,6332	296
Смолы и потери	3,0	—	—	—	7,2	—	—	—	2,6	—	—	—

После вытеснения продукта спирто-бензольной смесью колонка с силикагелем продувается азотом в течение 3 час. при нагревании до 150°. После такой обработки силикагель готов для следующего анализа.

Из данных, приведенных на графиках (см. рис. 1) и в табл. 3, видно, что керосин прямой гонки содержит около 75% парафино-нафтеновых углеводородов, около 11% фракции, в которой преобладают моноциклические ароматические углеводороды, около 10% бициклических, 0,8% смол и не содержит трициклических ароматических углеводородов.

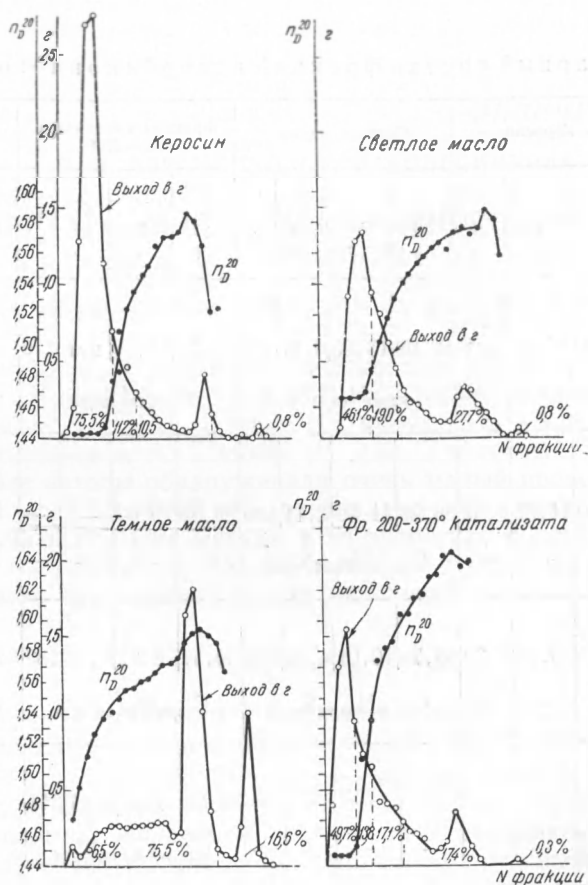


Рис. 1. Распределение углеводородов в продуктах

Светлое масло остатка ромашкинской нефти содержит около 46,0% парафино-нафтеновых углеводородов (из них около 13% твердых парафинов — определено вымораживанием из спирто-эфирной смеси), 19% моноциклических, 28% бициклических ароматических углеводородов, 0,8% смол и не содержит трициклических ароматических углеводородов.

Темное масло содержит около 1% парафино-нафтеновых углеводородов, около 6% моноциклических, 76% бициклических ароматических углеводородов, около 17% смол и также не содержит трициклической ароматики. Элементарный состав смол следующий: С 81,40%, Н 9,79%, S 4,19%, О 4,62%; мол. вес 780.

Фракция 200—370° катализата крекинга содержит около 49% парафино-нафтеновых углеводородов, около 14% моноциклических, 17% бициклических ароматических углеводородов и 17,4% полициклической ароматики. Аналогичные результаты для прямогонного газойля нефти Восточного Тексаса и газойля каталитического крекинга получили Клерк, Кинкантон и Вайер (1). Появление полициклической ароматики в продуктах каталитического крекинга подтверждает наличие реакций конден-

сации ароматических (моно- и бициклических) углеводородов в присутствии алюмосиликатных катализаторов в полициклические системы.

Высокомолекулярная углеводородная часть ромашкинской нефти, выкипающая в пределах 325—630°, содержит 41% парафино-нафтеновых углеводородов, 18% моноциклических и 41% бициклических ароматических углеводородов.

Таблица 4

Элементарный состав фракций адсорбционного анализа

Группы углеводородов	Керосин			Светлое масло				Фракция катализата 200—270°				Темное масло			
	С, %	Н, %	S, %	С, %	Н, %	S, %	мол. вес	С, %	Н, %	S, %	мол. вес	С, %	Н, %	S, %	мол. вес
Метано-нафтеновые Брутто-формула . .	85,20	14,88	нет	86,09	13,05	0,27	450	85,31	14,29	нет	276	—	—	—	—
	—	—	—	$C_{32,40}H_{59,11}S_{0,04}$				$C_{19,66}H_{39,60}$				—	—	—	—
Моноциклич. ароматика Брутто-формула . .	87,30	11,22	1,42	86,23	11,59	2,11	435	89,89	9,67	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	$C_{31,30}H_{50,45}S_{0,29}$				—	—	—	—	—	—	—	—
Бициклич. ароматика Брутто-формула . .	86,47	9,45	4,32	85,73	10,01	4,35	386	89,57	8,32	2,07	183	84,97	9,39	4,42	542
	—	—	—	$C_{27,26}H_{38,92}S_{0,53}$				$C_{13,71}H_{15,23}S_{0,12}$				$C_{38,85}H_{51,53}S_{0,75}$			
Трициклич. ароматика Брутто-формула . .	—	—	—	—	—	—	—	89,33	7,44	3,07	211	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	$C_{18,48}H_{17,48}S_{0,24}$				—	—	—	—

В продуктах прямой перегонки ромашкинской нефти наибольшее количество сернистых соединений (содержание серы 4,3%) находится во фракциях, содержащих бициклическую ароматику (табл. 4). Это согласуется с данными С. С. Наметкина, Е. С. Покровской и Т. Г. Степанцовой, полученными ими при исследовании керосина туймазинской девонской нефти (2). В продуктах же каталитического крекинга максимальное содержание серы (3,07%) падает на фракцию с преобладанием полициклической ароматики.

Поступило
25 II 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. J. Clerc, C. V. Kinsannon, T. P. Wier, *Am. Chem.*, **22**, 7, 864 (1950).
² С. С. Наметкин, Е. С. Покровская, Т. Г. Степанцова, *Тр. Ин-та нефти АН СССР*, **2**, 10 (1952).