

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, И. А. МУСАЕВ, М. В. ШИШКИНА и Г. Д. ГАЛЬПЕРН

**ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ  
БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ ИЗ КРАСНОЦВЕТНОЙ ТОЛЩИ  
НЕБИТ-ДАГА**

Нефти Туркменского месторождения Небит-Даг принадлежат к малоисследованным. Основные нефтеносные горизонты Небит-Дага приурочены к отложениям красноцветной толщи акчагыльского и нижнего апшеронского яруса. Главной задачей начатых нами исследований является детальное изучение состава и свойств небитдагских нефтей, сопоставление их с нефтями других прикаспийских месторождений.

В настоящем сообщении рассматривается индивидуальный состав ароматических углеводородов, кипящих до 175°, выделенных из бензиновой фракции 50—175° нефти центрального Небит-Дага (из верхнего красноцвета). Выделение производилось хроматографическим методом при помощи силикагеля марки КСМ (размер зерна 90—180 меш, активность по бензолу 14,0).

Полученные ароматические углеводороды для удаления следов спирта и полярных компонентов нефти (кислородных и сернистых) нагревались некоторое время с обратным холодильником над металлическим натрием и перегонялись над натрием из колбы Фаворского с малым дефлегматором. Чистые ароматические углеводороды (309 г) подвергались точной фракционировке на колонке с набивкой Левина эффективностью в 45 теоретических тарелок.

Характеристики выделенных узких фракций ароматических углеводородов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Фракция	Т-ра отбора фракций (760 мм) в °	Выхода в % на бензин до 157°	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	$n_C^{20}$	$n_F^{20}$
1	70—100,2	0,01	—	1,4825	—	—
2	100,2—128,7	0,32	0,8654	1,4961	1,49179	1,50749
3	128,7—136,7	0,59	0,8635	1,4952	1,49089	1,50610
4	136,7—146,8	1,47	0,8714	1,5007	1,49629	1,51190
5	146,8—155,2	0,18	0,8601	1,4908	1,48668	1,50098
6	155,2—160,7	0,16	0,8602	1,4917	1,48765	1,50202
7	160,7—166,5	1,38	0,8670	1,4977	1,49349	1,50841
8	166,5—173,2	1,18	0,8748	1,5031	1,49876	1,51403
9	173,2—175,6	0,15	0,8799	1,5041	1,49991	1,51496
10	ост 175,6	1,56	—	—	—	—

Показатели преломления измерялись при помощи рефрактометра Пульфриха. Удельные дисперсии вычислялись по уравнению

Таблица 2

Ароматические углеводороды небитдагского бензина (С-124)  
до 175°

Формула	Углеводород	Выход в %	
		на сумму ароматических	на бензин до 175°
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Бензол . . . . .	3,1	0,01
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Толуол . . . . .	5,8	0,30
C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	Этилбензол . . . . .	14,9	0,75
	<i>m</i> -ксилол . . . . .	9,5	0,48
	<i>p</i> -ксилол . . . . .	4,5	0,23
	<i>o</i> -ксилол . . . . .	11,4	0,59
	Сумма C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> . . . . .	40,3	2,05
C <sub>9</sub> H <sub>12</sub>	Изопропилбензол . . . . .	1,6	0,11
	<i>n</i> -пропилбензол . . . . .	7,1	0,41
	<i>m</i> -этилбензол . . . . .	4,2	0,26
	<i>p</i> -этилтолуол . . . . .	4,8	0,27
	1,3,5-триметилбензол . . . . .	7,1	0,29
	<i>o</i> -этилтолуол . . . . .	2,4	0,14
	1,2,4-триметилбензол . . . . .	16,7	0,96
	1,2,3-триметилбензол . . . . .	3,6	0,20
	Сумма C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> . . . . .	47,5	2,64
C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	Изобутилбензол . . . . .	(3,1)	(0,23)
	Вторичный бутилбензол * . . . . .	?	?
	<i>m</i> -цимол . . . . .	(0,1)	(0,004)
	<i>p</i> -цимол . . . . .	(0,1)	(0,004)
	Сумма C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> . . . . .	3,3	0,24
	В том числе: без заместителей . . . . .	3,1	0,01
	с 1 заместителем . . . . .	32,5	1,80
	с 2 заместителями . . . . .	37,0	1,98
	с 3 заместителями . . . . .	27,4	1,45

\* Эти углеводороды в основном перегоняются выше 175°.

$\delta_{FC} = R_F - R_C$ , где  $R = \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{1}{d}$ . Частные дисперсии вычислялись по уравнению  $\Delta_{FC} = n_F - n_C$ .

Для исследования состава фракций ароматических углеводородов применен спектральный метод, разработанный Г. С. Ландсбергом и Б. А. Казанским с сотр. (1), в комбинации с дисперсионметрией. Спектры комбинационного рассеяния были получены на спектрографе ИСП-51 со средней камерой ( $F = 270$  мм). Съемка производилась при ширине щели = 0,04 мм. Спектры возбуждались синей линией ртути (4358 Å).

Для каждой фракции компарировалось не менее трех спектров на горизонтальном компараторе ИЗА-2 (точностью отсчета 0,001 мм). При компарировании интенсивности линии оценивались визуально по 10-балльной шкале. Для количественного определения объемной концентрации отдельных компонентов в качестве стандартной жидкости брался толуол, а фотометрирование линий в спектрограммах и соответствующих марок почернения производилось на экспресс-фотометре и по микрофотограммам, полученным на регистрирующем микрофотометре.

Интенсивности линий ароматических углеводородов, взятых из каталога спектров<sup>(1)</sup> даны в шкале, в которой интенсивность линии толуола  $521 \text{ см}^{-1}$  принята за 100.

Для отдельных вышекипящих углеводородов при расшифровке использованы литературные данные, полученные фотоэлектрическим методом<sup>(2,3)</sup>. В этих случаях мы иногда могли использовать в качестве внутреннего эталона какой-либо из углеводородов, общий для 2—3 сложных фракций, интенсивности линий которого были измерены в фотографической шкале. Такой прием позволял сравнительно точно оценить фотометрическим путем относительное изменение концентрации тех углеводородов, которых нет в нашем атласе.

Дисперсионметрическая характеристика фракций ароматических углеводородов использовалась так же как ранее примененная рефрактометрическая (при изучении нафтенных и парафиновых сураханского бензина<sup>(4)</sup>). По качественному спектральному анализу с приближенной оценкой концентрации компонентов по визуальным оценкам интенсивностям линий вычислялась средняя дисперсия ароматических углеводородов фракций. В тех случаях, когда имеются литературные данные по показателям преломления для  $S$ - и для  $F$ -линий вычислялось значение  $\delta_{FC}$ , в тех же случаях, когда в литературе имеются только значения  $(n_F - n_C)$ , полученные обычно на рефрактометре Аббе с помощью компенсатора, вычислялось значение  $\Delta_{FC}$ . Приближенный процент ароматических во фракции находился по уравнениям

$$A_p = \frac{\delta_a - \delta_n}{\delta_{\text{ф}} - \delta_n} \cdot 100 \quad \text{или} \quad A_p = \frac{\Delta_a - \Delta_n}{\Delta_{\text{ф}} - \Delta_n} \cdot 100,$$

где индексы  $a$  и  $n$  относятся к ароматическим и неароматическим углеводородам по литературным данным, усредненным в соответствии с приближенным составом фракции, а индекс  $\text{ф}$  относится к экспериментальным величинам для исследуемой фракции.

Результаты исследования концентрации индивидуальных ароматических углеводородов в бензине, выкипающем до  $175^\circ$ , приведены в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о большой неравномерности в содержании отдельных индивидуальных ароматических углеводородов нефти. В бензине до  $175^\circ$  52,8% приходится на четыре из них: на 1, 2, 4-триметилбензол, этилбензол,  $o$ - и  $m$ -ксилолы.

Применяя хроматографию, точную фракционировку дисперсионметрию и исследование спектров комбинационного рассеяния удалось полностью установить качественный и количественный индивидуальный состав ароматической части бензина небитдагской нефти из верхов красноватого цвета.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
10 VI 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 400 (1951). <sup>2</sup> M. R. Fenske, W. G. Braun, R. O. Wiegand, D. Quiggle, R. H. McCormick, D. H. Rank, *Analyt. Chem.*, **19**, 700 (1947). <sup>3</sup> M. R. Fenske, W. G. Braun, D. F. Spooner, *ibid.*, **22**, 1074 (1950). <sup>4</sup> Г. Д. Гальперн, М. В. Шишкина, М. И. Щенко, Тр. Всесоюз. совещ. по хим. и переработке нефти (18—24 IX 1951 г.), 123, АзССР, Баку, 1953.