Доклады Академии наук СССР
1955. Том 104, № 1

ХИМИЯ

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, И. А. МУСАЕВ, А. Н. КИСЛИНСКИЙ и Г. Д. ГАЛЬПЕРН

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ И ГЕКСАГИДРОАРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ РОМАШКИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Комбинированным методом Б. А. Казанского и Г. С. Ландсберга [1] определено содержание ароматических и гексагидроароматических углеводородов в бензине до 175°, полученном из нефти Ромашкинского месторождения (из присводовой части Миненбаевской структуры).

Ароматические углеводороды выделялись из фракции 50—175° хроматографическим методом при помощи силикагеля КСМ с размером зерна 90—180 меш. и с активностью 14,0 по бензолу. Выделенная смесь доочищалась от полярных компонентов нагревом и перегонкой над металлическим натрием и затем подвергалась точной фракционировке на колонке в 45 теоретических тарелок (на ректификацию взято 504, 8 г). Характеристика полученных узких фракций ароматических углеводородов приведена в табл. 1.

Таблица 1

Узкие фракции ароматических углеводородов

№ фракций	Т-ра отбора в °С (при 760 мм)	n_D^{20}	ρ_4^{20}	Выходы фракций в %		
				на сумму ароматич.	на бензин	на нефть
А. Первичные, из фракции 50—175°						
					до 175°	
	до 72,9	1,3644	0,6379	3,29	0,205	0,041
1	72,9—100,3	1,4940	0,8666	5,00	0,320	0,064
2	100,0—128,2	1,4939	0,8618	15,34	0,990	0,198
3	128,2—137,5	1,4910	0,8515	2,20	0,140	0,028
4	137,5—146,2	1,4978	0,8669	24,15	1,520	0,304
5	146,2—155,2	1,4897	0,8578	1,15	0,075	0,015
6	155,2—162,5	1,4931	0,8614	5,50	0,350	0,070
7	162,5—166,6	1,4965	0,8618	7,54	0,485	0,097
8	166,6—173,6	1,5026	0,8738	18,50	1,200	0,240
9	173,6—176,0	1,5057	0,8819	3,73	0,240	0,048
10	Остаток выше 176°	—	—	13,69	0,875	0,175
Б. Из катализата фракции 50—150°						
					до 150°	
1	75,0—90,0	1,4885	0,8584	10,70	0,992	0,1498
2	100,0—115,1	1,4902	0,8572	32,13	2,979	0,4498
3	125,0—140,0	1,4928	0,8595	27,10	2,512	0,3794
4	140,0—155,1	1,5020	0,8758	8,19	0,759	0,1147
5	155,1—165,1	1,4961	0,8647	8,04	0,745	0,1126
6	165,1—169,0	1,5030	0,8737	3,98	0,363	0,0558
7	Остаток выше 169° и промежуточн. фракции	—	—	9,85	0,914	0,0479
В. Из катализата фракции 150—175°						
					до 175°	
1	100,0—157,1	1,4795	0,8454	7,15	1,35	0,0093
2	157,1—163,2	1,4913	0,8593	28,36	5,37	0,0369
3	163,2—174,4	1,4947	0,8656	9,43	1,78	0,0123
4	174,4—179,1	1,4940	0,8661	8,63	1,64	0,0112
5	179,1—185,3	1,4970	0,8715	24,15	4,58	0,0314
6	185,3—196,2	1,5013	0,8813	8,50	1,61	0,0111
7	Остаток выше 196,2° и пентановая головка	—	—	13,80	2,61	0,0179

Примечание. Б и В — вторичные ароматические углеводороды, выделенные из нафтено-парафиновой фракции после дегидрогенизации гексагидроароматических углеводородов.

Приближенная оценка относительной концентрации индивидуальных ароматических углеводородов во фракциях производилась на основании визуально определенных интенсивностей неперекрывающихся линий в спектрах комбинационного рассеяния, снятых при возбуждении 4038 и 4047 Å. Компарировалось не меньше трех снимков. Концентрация неароматических примесей оценивалась по рефрактометрическим данным.

Установлено, что бензиновый погон Ромашкинской нефти, отобранный до 175°, содержит всего 5,46% ароматических углеводородов. В максимальной концентрации присутствуют толуол, псевдокумол и метаксилол.

Таблица 2

Ароматические углеводороды бензина до 175° ромашкинской (миненбаевской) нефти

Формула	Углеводороды	Выходы в вес. %	
		на сумму ароматич.	на бензин до 175°
C_6H_6	Бензол	5,2	0,28
C_7H_8	Толуол	17,9	0,98
C_8H_{10}	Этилбензол	7,3	0,40
	м-ксилол	15,0	0,82
	п-ксилол	5,4	0,30
	о-ксилол	7,6	0,40
	Сумма C_8H_{10}	35,3	1,92
C_9H_{12}	Кумол	1,3	0,07
	н-пропилбензол	4,0	0,22
	м-этилтолуол	6,3	0,34
	п-этилтолуол	2,8	0,15
	о-этилтолуол	следы	следы
	Мезитилен	3,2	0,18
	Псевдокумол	17,0	0,94
	Гемимеллитол	4,6	0,25
	Сумма C_9H_{12}	39,2	2,15
$C_{10}H_{14}$	Изобутилбензол	1,8	0,10
	Втор. бутилбензол	следы	следы
	Трет. бутилбензол		
	м-цимол	0,6	0,03
	п-цимол	следы	следы
	Сумма $C_{10}H_{14}$	2,4	0,13
	Итого C_6—C_{10}	100,0	5,47
	В том числе:		
	без заместителей	5,2	0,28
	с 1 заместителем	32,3	1,77
	с 2 „	37,7	2,05
	с 3 „	24,8	1,37

Всего в измеримых концентрациях обнаружено 15 углеводородов и в виде следов 4.

Итоговые данные о составе ароматической части бензина до 175° из ромашкинской (миненбаевской) нефти приводятся в табл. 2.

Гексагидроароматические углеводороды выделялись из деароматизованных фракций 50—150° и 150—170°. Эти фракции предварительно подвергались аналитическому дегидрированию над платинированным углем с примесью железа, рекомендованной Б. А. Казанским [1]. Способ приготовления примененного нами катализатора описан ранее [2, 3]. При 300—305° и объемной скорости 1 : 1 циклогексан дает над этим катализатором продукт, характеризуемый показателем преломления 1,4970 (n_D^{20}).

Фракции (порознь) дегидрировались первый раз в тех же условиях и повторно при объемной скорости 0,5 : 1. Дегидрирование сопровождается незначительным расщеплением (после первого дегидрирования иодное число катализата 5,4; после второго 1,2). Предыдущими исследованиями было показано, что 1,1-диметилциклогексан во фракции сураханского бензина частично превращается в толуол [4]. Для более точной оценки концентраций метилциклогексана и 1,1-деметилциклогексана в ромашкинском бензине нами отдельно дегидрировалась узкая фракция

80—110°. Полученное количество толуола принималось равным концентрации метилциклогексана, а разность с количеством толуола, полученным при дегидрировании фракции 50—150°, прибавлялась к количеству 1,1-диметилциклогексана, обнаруженному при исследовании деароматизированных катализатов. Вторичные ароматические углеводороды выделялись из катализатов и разделялись на узкие фракции описанным выше способом. Свойства узких фракций приведены в табл. 1.

Относительные концентрации вторичных ароматических углеводородов определялись так же, как и первичных (см. выше). В табл. 3 приводятся соответствующие им концентрации гексагидроароматических углеводородов в бензине до 175° из ромашкинской (миненбаевской) нефти.

Установлено, что бензиновый погон ромашкинской нефти, отобранный до 175°, содержит около 8% гексагидроароматических углеводородов. В максимальной концентрации присутствуют метилциклогексан, этилциклогексан, 1,3-диметилциклогексан и циклогексан. Всего в заметных концентрациях присутствуют 20 циклогексановых углеводородов и в виде следов 4. Кроме приведенных в таблице, возможны: 1-метил-, 3 - *н*-пропилциклогексан; 1,2-диэтилциклогексан; 1,3-диметил, 4-этил-, 1,4-диметил, 2-этил, 1,2-диметил-, 4-этилциклогексаны. Не исключено присутствие малых количеств 1,3- и 1,4-диметилциклогексанов.

Таблица 3

Гексагидроароматические углеводороды бензина до 175° ромашкинской (миненбаевской нефти)

Формула	Углеводороды	Концентрация в % на сумму гексагидроароматич.	Концентрация в % на бензин до 175°
C_6H_{12}	Циклогексан	7,6	0,62
C_7H_{14}	Метилциклогексан	13,5	1,08
C_8H_{16}	Этилциклогексан	11,2	0,90
	1,3-диметилциклогексан	8,3	0,67
	1-4-диметилциклогексан	4,1	0,33
	1-2-диметилциклогексан	5,4	0,43
	Сумма C_8H_{16}	29,0	2,33
C_9H_{18}	Изопропилциклогексан	0,4	0,03
	н-пропилциклогексан	2,7	0,22
	1-метил-3-этилциклогексан	3,0	0,24
	1-метил-4-этилциклогексан	2,5	0,21
	1-метил-2-этилциклогексан	2,0	0,16
	1,3,5-триметилциклогексан	0,3	0,03
	1,2,4-триметилциклогексан	2,1	0,17
	1,2,3-триметилциклогексан	+	+
	Пергидроиндан	+	+
	Сумма C_9H_{18}	13,0	1,06
$C_{10}H_{20}$	Изобутилциклогексан	0,06	0,005
	н-бутилциклогексан	+	+
	1-метил-3-изопропилциклогексан	0,1	0,01
	1-метил-4-изопропилциклогексан	+	+
	1-метил-4-*н*-пропилциклогексан	+	+
	1,3-диметил, 5-этилциклогексан	следы	следы
	1,3-диметил, 2-этилциклогексан	"	"
	1,2,4,5-тетраметилциклогексан	"	"
	1,2,3,5-тетраметилциклогексан	"	"
	Сумма $C_{10}H_{20}$	5,7	0,44
	Всего дегидрируемых циклогексановых углеводородов	78,6	7,14
	В том числе:		
	без замещающих групп	7,6	0,62
	с 1 замещающей группой	27,8	2,24
	с 2 " "	25,3	2,04
	с 3 " "	2,4	0,20
	с 4 " "	следы	следы
	Всего расшифровано:		
	с количеств. оценкой концентраций	75,0	5,21
	без количеств. оценки концентраций	5,7	0,44
	Высококипящие остатки и примеси других углеводородов	31,2	2,47

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
7 VI 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 100 (1951). [2] И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, Изв. АН СССР, ОТН, № 7, 805 (1947). [3] И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, ДАН, 88, 71 (1953). [4] Г. Д. Гальперн, М. В. Шишкина, М. К. Шецко, Тр. Всесоюзн. совещ. по хим. и переработке нефти, Баку, 1953, стр. 123.