

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРУППОВОГО И СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА СРЕДНИХ И ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ НЕФТЕЙ НИЖНЕВАРТОВСКОГО РАЙОНА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Н. С. КИСЛИЦКАЯ, А. И. ЛЕВАШОВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

Изучение химического состава керосино-газойлевых и масляных фракций нефтей — основной части дизельных, реактивных топлив и смазочных масел является одной из наиболее важных задач химии нефти.

Настоящее исследование посвящено определению структурных типов углеводородов, входящих в состав средних (200—350°C) и тяжелых (350—К. К.°С) фракций нефтей двух крупнейших месторождений Западной Сибири — Советского и Самотлорского, физико-химические свойства которых изучены нами ранее [1, 2].

Указанные фракции (50-градусные) были получены путем атмосферно-вакуумной ректификации на аппарате АРН-2. Для их разделения использовалась адсорбционная хроматография на силикагеле АСК с отбором следующих групп углеводородов [3]:

- 1) метано-нафтеновых — ($n_{\text{д}}^{\text{д}^{\circ}}$ не $> 1,49$);
- 2) 1-й группы ароматических — ($n_{\text{д}}^{\text{д}^{\circ}} - 1,49 \div 1,53$);
- 3) 2-й группы ароматических — ($n_{\text{д}}^{\text{д}^{\circ}} - 1,53 \div 1,55$);
- 4) 3-й группы ароматических — ($n_{\text{д}}^{\text{д}^{\circ}} - 1,55 \div 1,59$);
- 5) 4-й группы ароматических — ($n_{\text{д}}^{\text{д}^{\circ}} - \text{более } 1,59$).

Полученные группы характеризовались по коэффициенту рефракции, молекулярной массе и элементному составу.

Структурно-групповой состав 50-градусных фракций рассчитывался по методу $n = d = M$, а отдельных групп углеводородов — по методу $M = n_{\text{д}}^{\text{д}^{\circ}}$ [3, 4]. Для подтверждения и дополнения данных структурно-группового состава использовалась УФ-спектроскопия ароматических углеводородов всех групп. Снятие спектров проводилось на спектрофотометре СФ-4 в области 200—360 нм. Расшифровка спектров проводилась по литературным данным [5, 6].

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические свойства и групповой углеводородный состав керосино-газойлевых и масляных фракций советской и самотлорской нефтей. Их структурно-групповой состав показан в табл. 2.

В табл. 3 и 4 представлены основные результаты определения структурно-группового состава компонентов указанных фракций. Из этих данных видно, что с ростом температурных пределов отбора количество колец, входящих в состав ароматических углеводородов, для всех групп закономерно увеличивается, а процентное содержание кольчатых

Таблица 1

Групповой углеводородный состав керосино-газойлевых и масляных фракций нефтей Советского и Самотлорского месторождений Западной Сибири

Температ. пределы отбора фракций, °С	Выход на нефть, % вес.	ρ_{4}^{20}	Молек. вес	n_{D}^{20}	Углеводородный состав					Проме- жуточ. фракции и смолы, %	
					метано- нафтен, %	ароматические, %					
						1 гр.	2 гр.	3 гр.	4 гр.		всего
Советская нефть											
200—250	9,6	0,8250	177	1,4615	74	13	4	9	—	26	—
250—300	10,6	0,8470	212	1,4760	70	16	4	9	—	29	1
300—350	8,8	0,8700	248	1,4900	67	16	5	11	—	32	1
350—400	9,1	0,8920	284	1,5030	56	21	5	11	6	43	1
400—450	9,1	0,9165	353	1,5181	52	21	9	12	4	46	2
Самотлорская нефть											
200—300	18,4	0,8416	194	1,4680	73	13	4	8	2	27	—
300—350	10,0	0,8750	256	1,4896	60	18	5	12	—	35	5
350—400	9,6	0,9020	310	1,5027	52	22	4	18	3	47	1
400—450	7,0	0,9250	353	1,6160	50	21	8	17	3	49	1

структур в средней молекуле уменьшается. В ряду моно-, би-и полициклоароматических углеводородов, выделенных из фракций с одинаковыми пределами кипения, снижается содержание атомов углерода в парафиновых структурах.

Таблица 2

Структурно-групповой состав керосино-газойлевых и масляных фракций советской и самотлорской нефти (метод *n-d-M*)

Температура отбора фракций, °С	Распределение углерода, %				Среднее число колец в молекуле		
	C _A	C _H	C _K	C _П	K _A	K _H	K _O
Советская нефть							
200—250	15	29	44	56	0,33	0,72	1,05
250—300	20	23	43	57	0,50	0,75	1,25
300—350	23	18	41	59	0,71	0,58	1,29
350—400	25	15	40	60	0,78	0,85	1,63
400—450	29	10	39	61	1,28	0,58	1,86
Самотлорская нефть							
200—250	13	33	46	54	0,28	0,77	1,05
250—300	17	31	48	52	0,43	0,76	1,19
300—350	19	25	44	56	0,59	0,83	1,42
350—400	20	24	44	56	0,76	1,16	1,92
400—450	23	22	45	55	1,00	1,36	2,36

Моноциклические ароматические углеводороды обеих нефтей состоят в основном из алкилбензолов. С ростом температуры отбора фракций наблюдается увеличение числа атомов углерода, приходящихся на ароматические структуры, например, с 6,53 у погона 200—250°С до 8,10 у фракции 400—450°С советской нефти и с 6,8 до 9,00 у соответствующих погонов самотлорской нефти.

Данные УФ-спектроскопии указывают на увеличение с ростом температуры кипения фракций количества заместителей в бензольном кольце ароматических углеводородов 1-й группы. Об этом говорит сдвиг максимума поглощения в области 260—270 нм в сторону больших длин волн.

С увеличением температурных пределов отбора фракций полосы поглощения на указанных длинах волн становятся все более размытыми, что совместно с данными их структурно-группового состава (табл. 3, 4) указывает на уменьшение доли ароматических колец в смешанной молекуле.

Обращает на себя внимание сходство УФ-спектров 1-й группы ароматических углеводородов для обеих нефтей.

По данным табл. 3 и 4, а также результатам спектрального анализа 2-я группа ароматических углеводородов представлена в основном производными нафталина. С ростом температуры отбора фракций увеличивается количество заместителей в нафталиновых структурах (сдвиг максимума поглощения в области 220 нм в сторону больших длин волн [6]).

Третья группа ароматических углеводородов керосино-газойлевых фракций состоит также из нафталиновых структур, в более высококи-

Таблица 3

Структурно-групповой состав компонентов керосино-газоиловых и масляных фракций
нефти Советского месторождения (метод $M-n_D-C$)

Температура отбора фракций, °С	Компоненты	M_n	n_D^{20}	С, %	Н, %	Эмпирическая формула	K_A	K_H	K_A' , %	K_H' , %	C_A	C_{II}	C_A' , %	C_H' , %
200-250	Метано-нафтен.	179	1,4417	90,0	—	—	0	0,66	0	35,5	0	6,80	0	37,5
	I гр. аром.	156	1,5007	90,0	10,0	$C_{13}H_{17,5}$	1,10	—	56,0	—	6,53	5,65	56,0	—
	II гр. аром.	183	1,5360	89,0	11,0	$C_{13,7}H_{18,3}$	1,51	—	62,5	—	8,77	4,00	63,3	—
	III гр. аром.	218	1,5674	87,2	10,4	$C_{16,5}H_{22,4}$	2,17	—	70,4	—	11,20	2,80	68,6	—
250-300	Метано-нафтен.	195	1,4475	—	—	—	0	0,82	0	36,2	0	8,00	0	36,4
	I гр. аром.	206	1,5009	87,8	11,9	$C_{15,5}H_{25,8}$	1,20	—	45,5	—	7,05	9,10	46,0	—
	II гр. аром.	228	1,5420	89,3	9,9	$C_{17,3}H_{22,4}$	1,80	—	48,5	—	10,30	7,10	47,3	—
	III гр. аром.	275	1,5724	89,8	9,3	$C_{2,6}H_{25,5}$	2,44	—	60,0	—	12,90	6,90	64,0	—
300-350	Метано-нафтен.	238	1,4575	—	—	—	0	1,30	0	37,5	0	11,00	0	37,7
	I гр. аром.	217	1,5054	87,8	11,6	$C_{17,0}H_{20,5}$	1,27	—	43,2	—	7,40	9,98	45,7	—
	II гр. аром.	283	1,5747	89,9	8,7	$C_{21,4}H_{24,8}$	2,50	—	61,5	—	12,90	7,50	60,0	—
	III гр. аром.	242	1,5421	88,4	10,1	$C_{19,0}H_{24,6}$	1,86	—	56,0	—	10,50	8,10	55,0	—

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
350—400	Метано- нафтен.	254	1,4599	87,2	—	—	0	0,80	0	19,6	0	17,10	0	20,2
	I гр. аром.	287	1,5019	87,2	12,1	C _{22,3} H _{33,5}	1,35	—	34,5	—	7,20	15,00	36,3	—
	II гр. аром.	292	1,5385	87,9	10,7	C _{23,4} H _{32,1}	1,98	—	47,0	—	10,70	12,51	49,1	—
	III гр. аром.	304	1,5700	86,7	9,5	C _{24,1} H _{33,0}	2,56	—	46,4	—	13,25	7,60	5,70	—
	IV гр. аром.	308	1,5021	87,7	8,7	C _{25,3} H _{29,9}	3,82	—	72,0	—	16,70	8,60	72,0	—
400—450	Метано- нафтен.	357	1,4795	—	—	—	0	—	0	—	0	—	0	—
	I гр. аром.	356	1,5066	87,8	11,9	C _{26,6} H _{42,0}	1,43	—	29,0	—	8,10	19,00	31,0	—
	II гр. аром.	366	1,5385	89,2	10,2	C _{28,5} H _{39,5}	2,25	—	41,4	—	12,10	17,30	45,0	—
	III гр. аром.	372	1,5763	89,7	9,9	C _{28,6} H _{37,0}	2,94	—	71,5	—	15,20	14,00	57,7	—
	IV гр. аром.	377	1,5933	88,7	8,8	C _{28,4} H _{37,0}	3,38	—	57,0	—	17,00	10,50	60,0	—

Структурно-групповой состав компонентов керосино-газойлевых и масляных фракций самогонской нефти (метод Херша, Фенске и др.)

Температура отбора фракций, °С	Компоненты	Молекулярный вес, М	Показатель преломл., n_D^{20}	К _А	К _Н	К _{А'} %	К _{Н'} %	С _{А'} %	С _{Н'} %	С _{П'} %	С _{А''} %	С _{Н''} %
200—300	1 гр. аром.	186	1,5007	1,15		46,4		6,80		7,80	49,0	
	2 гр. аром.	189	1,5365	1,59		60,0		8,92		4,81	62,5	
	3 гр. аром.	205	1,5625	1,95		68,6		10,76		2,00	68,5	
300—350	Метано-нафтен.	273	1,4589	0	1,0	0	31,2	0		13,40		31,7
	1 гр. аром.	238	1,5014	1,26		38,7		7,28		8,00	41,0	
	2 гр. аром.	253	1,5375	1,86		50,3		10,10		5,50	52,8	
	3 гр. аром.	258	1,5663	2,28		54,0		12,11		2,00	61,0	
350—400	Метано-нафтен.	289	1,4593	0	0,9	0	36,3	0		14,00	0	36,6
	1 гр. аром.	308	1,5016	1,38		32,6		7,88		16,40	34,7	
	2 гр. аром.	338	1,5383	2,13		43,5		11,30		14,85	45,0	
	3 гр. аром.	291	1,5536	2,33		52,0		11,80		8,07	54,5	
	4 гр. аром.	364	1,5929	3,47		60,0		17,50		9,06	63,1	
400—450	Метано-нафтен.	385	1,4692									
	1 гр. аром.	292	1,5076	1,66		30,7		9,00		15,29	30,8	
	2 гр. аром.	298	1,5383	2,38		31,7		9,45		8,57	32,4	
	3 гр. аром.	421	1,5620	2,89		26,7		8,50		13,78	27,5	
	4 гр. аром.	439	1,5958	3,80		53,5		18,80		15,07	56,5	

пящих погонах содержатся 3-х-катаконденсированные кольца, но преобладают три- и полизамещенные нафталины. И только во фракциях 400—450°C обеих нефтей зафиксировано наличие фенантреновых колец (максимум 260 *нм* и далее — резкий спад кривой поглощения).

Четвертая группа ароматики обеих нефтей представлена в основном производными фенантрена.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Смольянинов, Н. М. Смольянинова, К. К. Стражковская. Вопросы химии. Вып. 26. Томск, изд-во ТГУ, 1969, стр. 22.
 2. Н. М. Смольянинова, С. И. Смольянинов, Л. Е. Александрова, В. К. Журба, В. Б. Орловский. Известия ТПИ, т. 253, 1976. Томск, изд-во ТГУ.
 3. Руководство по анализу нефтей. Под ред. А. И. Богомоллова и Л. И. Хотынцевой. Л., «Недра», 1966.
 4. К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. Состав масляных фракций и их анализ. М., ИЛ, 1954.
 5. Б. А. Смирнов. В кн.: «Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных». М., «Наука», 1969, стр. 133.
 6. М. М. Кусаков, Н. А. Шиманко, М. В. Шишкина. УФ-спектры поглощения ароматических углеводородов. Атлас спектров. М., Изд-во АН СССР, 1963.
-