

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

**На тему: «ВЫДЕЛЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЕ ИЗ
НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ
СВОЙСТВА»**

5522500 Химическая технология и переработки нефти и газа

Бакалавр

Саъдуллаев М.Э.

Научный руководитель

Арипджанов О.Ю.

Представлено к защите на основании
решением заседания кафедры
«Химическая технология переработки нефти
и газа» “__”_____2013 года
Заведующий кафедры , к.х.н.

Зиядуллаев О.

Ташкент – 2013

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРОШЕНИЙ

РОВ – рассеянного органического вещества

АС – азотистых соединений

ОВ – органическом веществе

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1. Содержащие углеводородные вещества	7
1.2. Физико – химические свойства азотсодержащих соединений	14
ГЛАВА 2. ВЫДЕЛЕНИЕ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИИ ИЗ ЮЖНОУЗБЕКИСТАНСКИХ НЕФТЕЙ	22
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	36
3.1. Методы и объекты исследования	36
3.2. Объекты исследования и обсуждение полученных данных	53
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	56
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ	57

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Обзорная информация о составе нефтей и рассеянного органического вещества (РОВ) нефтесодержащих пород является важнейшей частью комплексных исследований, направленных на решение таких вопросов как происхождение нефти, оценка нефтегазоносности отдельных участков территории и прогноз качества углеводородных флюидов на поисковых площадях.

К настоящему времени накоплен достаточно большой материал о составе и распределении углеводородов концентрированных и рассеянных форм нафтидов. Информация о гетероорганических соединениях, в частности об азотистых, очень ограничена. Между тем, данные о количественном содержании и составе азотистых соединений (АС) в нефтях и битумоидах могут быть использованы для решения фундаментальных и прикладных вопросов, связанных с происхождением и трансформацией азотсодержащих соединений в геосфере, характеристикой миграционных процессов, поиском новых месторождений углеводородного сырья и прогнозом его качества.

На сегодняшний день наиболее полно охарактеризованы азоторганические соединения нефтяных образцов. Исследования, связанные с изучением распределения и состава этих компонентов в органическом веществе (ОВ) пород, выполнены, преимущественно, за рубежом. При этом следует отметить, что основные публикации касаются нейтральных АС, главным образом, карбазольного ряда. Сведения о соединениях основного характера единичны, а о слабоосновных практически отсутствуют.

С одной стороны, с этими запасами нефти связана основная масса открытых месторождений нефти и газа. Сравнительные исследования АС органического вещества пород и нефтей особенно с зарубежными до настоящего времени не проводились. Это связано с отсутствием информации о качественном составе и количестве АС в этих углеводородных соединениях.

Особого внимания заслуживает изучение низкомолекулярных АС. Являясь химически и термически стабильными, они, наряду с другими нефтяными компонентами, могут использоваться при изучении процессов формирования залежи. Кроме того, такие соединения азота отрицательно влияют на процессы каталитической переработки углеводородного сырья, качество горюче-смазочных материалов, а за счет образования токсичных продуктов сгорания низкокачественных топлив ухудшают экологическую обстановку.

Цель работы: изучение распределения и состава низкомолекулярных азотистых оснований в РОВ пород в высокосернистых нефтях южного и Узбекистана и сравнение полученных данных с характеристикой этих соединений в нефтях соответствующих зарубежных республик СНГ.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать влияние термической зрелости и фациальных условий накопления ОВ на распределение АС в РОВ пород верхней части территории южного Узбекистана.

2. Изучить структурно-групповой и индивидуальный состав низкомолекулярных азотистых оснований РОВ пород верхней части южной части Узбекистана.

3. Провести сравнительный анализ распределения и состава низкомолекулярных азотистых оснований РОВ пород верхней части южного Узбекистана и нефтей соответствующих площадей.

Практическая значимость полученных результатов.

Данные по сравнительному изучению распределения и состава АС в нефтях и РОВ пород вносят вклад в представления о путях формирования химического состава гетероорганических соединений нефтей, могут быть использованы при оценке влияния различных геолого-геохимических факторов на качество углеводородных флюидов в залежи.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка использованной литературы 7 наименований, приложения. Работа изложена на 57 страницах, содержит 5 рисунка и 5 таблицу.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Азотсодержащие углеводородные вещества.

Полигоном, на примере которого могут совершенствоваться теория образования нефти и газа, методы прогноза нефтегазоносности и качества углеводородного сырья, являются отложения верхней юры Западно-Сибирского нефтегазоносного бассейна - одного из крупнейших в мире по ресурсам углеводородов и достигнутым уровням их добычи. С одной стороны, эти соединения являются вредными и нежелательными компонентами в процессах каталитического крекинга, с другой — имеют большое значение как физиологически активные вещества. Они используются в качестве инсектицидов, антиокислителей, ингибиторов, для стабилизации крекинг дистилятов и улучшения качества смазочных масел. Несомненно, при дальнейшем изучении состава и свойств азотистые соединения найдут более широкое практическое применение.

Обычно содержание азота в нефтях незначительное (0,1% 0,2 %), в учкызылской нефти оно составляет 0,9, в других нефтях этого района колеблется от 0,4 до 0,58%. Много азота содержится в калифорнийских нефтях (0,80%). По мере увеличения точки кипения фракций содержание азота в них возрастает и основная масса его концентрируется в высокомолекулярной части нефти.

Содержание азота в различных нефтях следующее.

<i>Месторождение</i>	<i>Азот, %</i>	<i>Месторождение</i>	<i>Азот, %</i>
Сураханы	0,08	Шкапово, Д	0,25
Балаханы	0,11	Туймазы, Д	0,25
Кала	0,17		
Кергез	0,26	Калифорния	0,80
Грозный	0,20	(Одже, Лизе)	
(беспарафиновая нефть)			
Доссор	0,03	Огайо	0,04

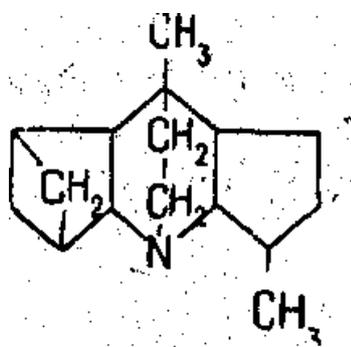
Небит-Даг	0,12	Техас	0,01
Андижан	0,17	Учкизил	0,91

Природа азотистых соединений нефтей Узбекистана недостаточно изучена. Впервые азотистые соединения были выделены из кавказских Андижанских нефтей и охарактеризованы как пиридиновые основания.

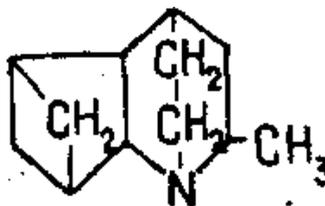
Азотистые соединения нефти добываемые в странах СНГ можно разделить на две группы: с явно выраженными основными свойствами (в большинстве случаев они извлекаются кислотами) и нейтральные, не извлекаемые кислотами. Наиболее изучены азотистые основания Российских нефтей и США, которые представляет собой сложную смесь главным образом гомологов хинолина, пиридина и гидрированных гетероциклов. Бейли, Томпсон, Лохте и др., исследуя азотистые основания калифорнийских нефтей, показали, что их можно разделить на две группы: негидрированные (ароматические) основания ряда хинолина, изохинолина, пиридина и гидрированные более, сложного состава «нафтенные основания», которые представляют собой конденсированную систему пиридинового ядра с 5 или 6-членным циклом. В литературе их иногда называют алкалоидами нефти. Очевидно, это связано с тем, что по структуре они сходны с некоторыми растительными алкалоидами.

Нафтенные основания широко распространены в керосине калифорнийской нефти; содержание гидрированных и негидрированных оснований выражается отношением 85:15. Для разделения их обычно пользуются методом «постепенного извлечения», который заключается в следующем: азотистые основания растворяют в избытке разбавленной соляной кислоты и экстрагируют раствор хлороформом. Разделение достигается вследствие большой растворимости в хлороформе хлоргидратов гидрированных оснований. Гидрированными основаниями являются соединения ряда $C_nH_{2n-5}N$ начиная с $C_8 - C_{16}$. Томпсон и Бейли впервые предложили отнести эти основания к пиридиновому или пириндазиновому или

пириндазиновому типу гетероциклических соединений, отличающихся друг от друга степенью насыщенности, положением двойной, связи, числом и расположением боковых цепей, а также характером мостиков в цикле. Изучение гидрированных оснований они начали с соединения $C_{16}H_{25}N$ (выделенного впервые из керосина калифорнийской нефти фракции 250—285°), которому вначале приписывали сложное строение и рассматривали его как производное пириндазина—дека-гидро-3,8-диметил-5,7-метано-4,8-этанопириндазин.



Для соединения состава $C_{13}H_{21}N$ принята более простая формула.

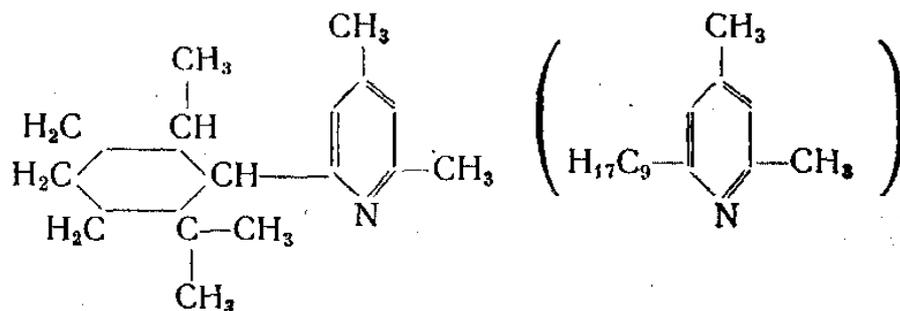


Авторы установили строение нафтеновых оснований и при помощи реакции окисления азотной кислотой и нитрованием доказали наличие в них циклопентанового и хинуклидинового кольца.

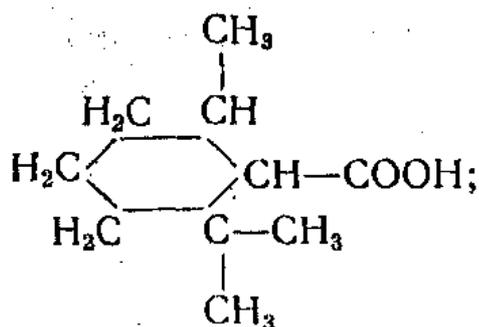
На основе продуктов нитрования в основании $C_{16}H_{25}N$ предполагалось два циклопентановых цикла. Продукты окисления указывали на наличие хинуклидинового кольца.

Однако в последнее время возникли сомнения в строении этих нафтеновых оснований.

Шиве и Роберте, исследуя основание $C_{16}H_{25}N$ по продуктам, полученным при различных химических превращениях, считают, что оно имеет более простую формулу и является производным пиридина — 2,4-диметил-(2,2,6-триметилциклогексил) пиридин, строение которого доказано различными реакциями



Выделенная при окислении 2,4-пиридиндикарбоновая кислота подтверждает наличие в нем пиридинового ядра; положение метильных групп в пиридиновом кольце доказано производными фталонами. Строение радикала C_9H_{17} его положение по отношению к пиридиновому кольцу установлены реакцией озонлиза, в результате чего получена кислота состава $C_{10}H_{18}O_2$, идентифицированная как 2,2,6-триметилциклогексилкарбоновая



это указывало на цикличность радикала C_9H_{17} , соединенного непосредственно с α -углеродным атомом пиридинового кольца.

Изученные другие реакции — гидрирование, бромирование, превращение бромида в олефин и озонлиз последнего — подтвердили строение радикала C_9H_{17} . Было также показано, что этот радикал может быть

в *цис* и *транс*-формах. При исследовании основания $C_{16}H_{25}N$ установлено, что структурные части основания нефти имеют большое сходство с нафтеновыми кислотами, в частности, с 2,2,6-триметилциклогексилкарбоновой, выделенной из калифорнийской нефти. Не выяснен генезис этой кислоты: образовалась ли она в результате окисления основания или основание образовалось из кислоты.

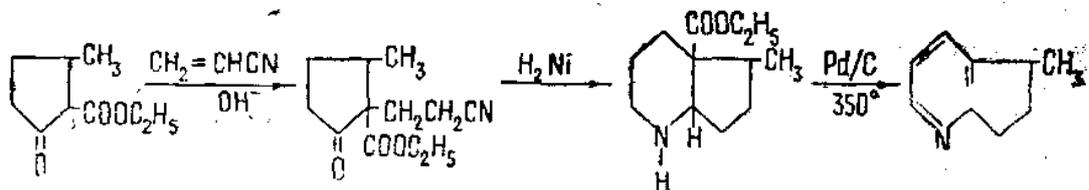
Прелог и Зауер синтезировали данное основание и получили для него производные — пикраты; при сравнении с пикратами выделенных оснований из нефти они оказались идентичными. Эти же авторы выделили из керосина более простые алкилированные пиридины ряда $C_nH_{2n-5}N$ Лохте через пикраты из фракции $210—213^\circ$ получил основание, которое было идентифицировано как *dl*2-изобутил-4,5-диметилпиридин. Из гидрохлоридов основания фракции $192—230^\circ$ выделено соединение состава $C_{10}H_{15}N$, соответствующее 2, 3-диметил-6-изопропилпиридину. Строение $C_{10}H_{15}N$ установлено реакцией окисления $KMnO_4$ до 2,5-пиридинкарбоновой кислоты и встречным синтезом.

К группе нафтеновых оснований относятся и так называемые пиридинны (1,5 и 2,5)



Лохте и Питтман, из фракции керосина $209—212^\circ$ после разгонки на одноградусные фракции и очистки их-при помощи газовой хроматографии выделили ряд веществ, охарактеризованных производными. На основании полученных данных было предположено, что они соответствуют 2-метил 6,7-дигидро-1,5-пиридину и 5-метил-6,7-дигидро-1,5-пиридину. Встречный

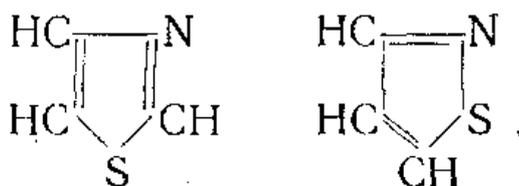
синтез этих пириндинов был проведен из 2-карбоэтокси-4-метилциклопентанона цианэтилированием и из 3-метилциклопентанона и пирролидина.



Таким образом, установлено наличие в нефтях производных пириндина. В составе нафтеновых оснований, как следует из литературных данных, имеются пиридины, алкилированные циклогексановым или циклопентановым радикалом, и пириндины.

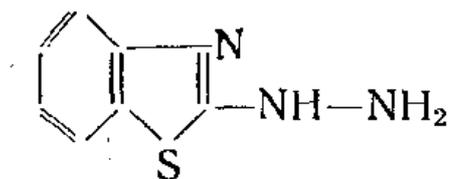
Все выделенные из нефтей азотистые соединения относятся к гетероциклическим соединениям с одним гетероатомом.

В.Н.Сергеева и С.Л.Гусинская в южноузбекистанских нефтях впервые обнаружили соединения с двумя гетероатомами — тиазолы, содержащие одновременно в цикле азот и серу



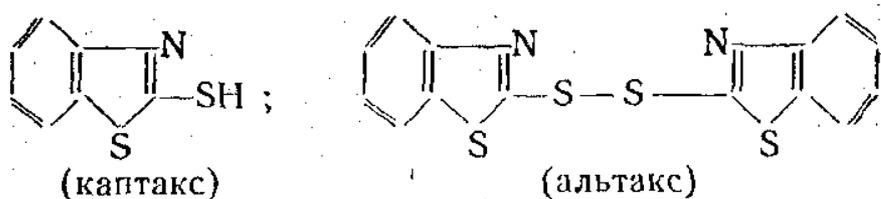
Производные тиазола имеют большое значение, поскольку тиазоловый цикл обнаружен, как известно, во многих природных продуктах.

Соединения ряда тиазола привлекают внимание многих исследователей ввиду большого интереса, которые они представляют в целом ряде синтезов: в фармацевтической промышленности, в технике (красители), в биохимии. Особенно интересны бензпроизводные тиазола — бензтиазолы и его производные



для синтезов различных фармакологических препаратов, антибиотиков, веществ с антитуберкулезной активностью.

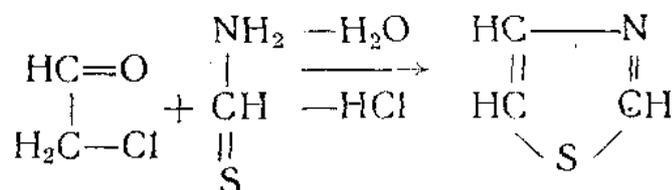
Меркаптобензтиазолы



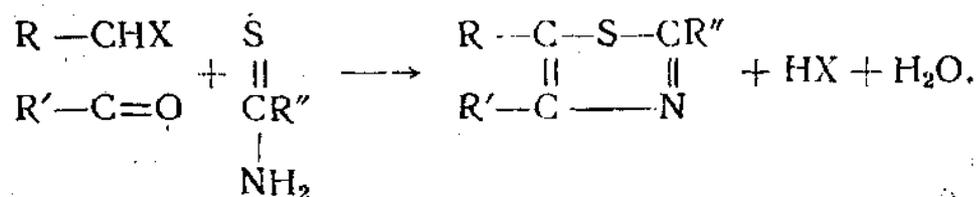
широко могут быть использованы как инсектофунгициды, ускорители вулканизации, и др. Тиазоловый цикл имеется также в молекуле пенициллина; его производные это витамины В. Другие производные тиазола могут быть, использованы в качестве промежуточных продуктов для синтеза аминокислот и других соединений.

Из, приведенных данных видно, какое большое значение имеет обнаружение тиазолов — физиологически активных соединений — в южноузбекистанских нефтях.

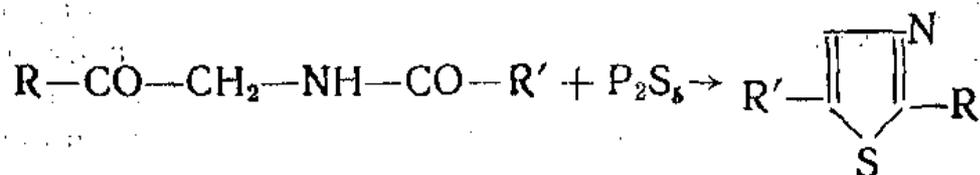
Синтез тиазола впервые проведен Ганчем из тиоамида и α -галоидз а мешенных альдегидов



Для синтеза замещенных тиазола, содержащих алкильный, арильный и гетероциклический заместитель, используют также тиоамиды и галоидсодержащие карбоновые соединения



Известны методы получения тиазола из 1,4-дикетонов

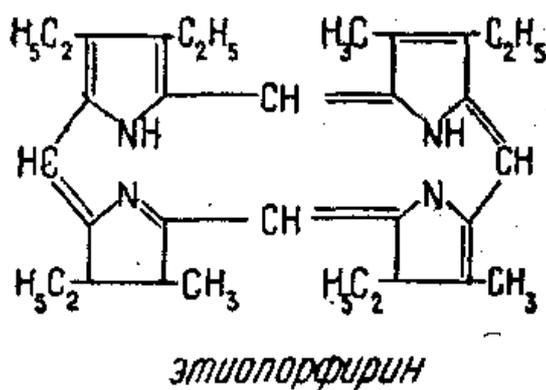


В настоящее время предложено много синтезов тиазола и его различных производных.

1.2. Физико – химической свойства азотосодержащих соединений

К азотистым соединениям относятся и порфирины. Порфирины впервые обнаружены в нефтях Трейбсом; содержание их незначительное и колеблется от 0,004 до 0,2%. Трейбс детально изучил методы выделения порфиринов, природу этих соединений, что, как известно, имело большое значение для разрешения вопросов, связанных с генезисом нефти.

Порфирины — вещества, образующиеся из, растительных и животных пигментов хлорофилла и красящего вещества крови гемина в результате потерь магния или железа. Порфирины являются производными порфина — сложного гетероциклического соединения, в основе которого лежит система четырех пиррольных колец, связанных друг с другом метановыми мостиками в 2-положениях. Они различаются химическими группировками в пиррольных кольцах; обычно это метильные, этильные, винильные группы и остатки пропионовой кислоты



Трейбс показал, что в нефтях преобладают порфирины растительного происхождения, образовавшиеся из хлорофилла. Были выделены дезоксофилоэритрин — $[C_{32}H_{35}N_4] COOH$ и декарбоксилированная форма (этиоформа) — дезоксофилоэритроэтиопорфирин — $C_{32}H_{36}N_4$. В значительно меньших количествах встречаются порфирины животного происхождения, образовавшиеся из гемакрасителей — мезопорфирин $C_{34}H_{38}O_4N_4$ и его этиоформа — мезоэтиопорфириц — $C_{32}H_{38}N_4$.

Все порфирины легко образуют комплексы с металлами и обладают весьма характерными спектрами поглощения и флюоресценцией, позволяющей отличать их друг от друга. Таким путем они были обнаружены в спиртовых вытяжках из нефтей. В нефтях порфирины встречаются наиболее широко в виде ванадиевого комплекса, реже — в виде других металлокомплексов. Установлено, что они могут быть также в виде никелевых комплексов.

О.А.Радченко, Л.С.Шешин, П.Я.Деменкова и др. изучали характер распределения различных металлокомплексов порфиринов, между другими компонентами нефти — серой и азотом. Они показали, что в сернистых нефтях содержатся большие количества порфиринов в основном в виде ванадиевого комплекса, а в малосернистых преобладают металлокомплексы с никелем.

Т а б л и ц а 1.

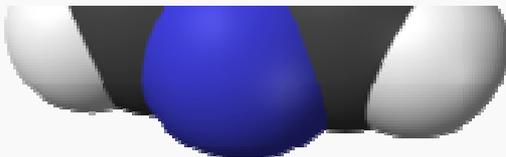
Содержание ванадия, никеля и порфиринов в нефтях Южного Узбекистана и некоторых других районах (средние данные по различным горизонтам)

Месторождение нефти	На нефть. %			На 100 г нефти, мг		
	S	N	сумма смол и асфальтено в	V	Ni	порфирины
Хаудаг	3,77	0,25	24,4	15,37	2,86	82,4
Учкизил	6,56	0,24	31,6	18,80	2,90	188,9
Ляльмикар (бухарский ярус)	4,59	0,31	28,4	14,9	2,8 9	110,6
Ляльмикар (алайский ярус)	0,33	0,14	10,2	0,30	2,20	3,1
Кокайты	4,39	0,30	25,4	28,66	3,53	169,9
Фергана	0,28	0,17	7,4	0,12	0,54	-
Небит-Даг	0,29	0,12	8,6	0,05	0,60	1,3
Грозный	0,43	0,27	10,3	1,01	1,19	1,61
Вол го-Уральская область девон	1,04	0,20	10,2	4,02	1,30	19,8
Карбон	2,14	0,24	12,5	8,45	2,16	39,7
Адриатика (Албания)	4,94	0,68	34,0	24,40	5,34	128,2

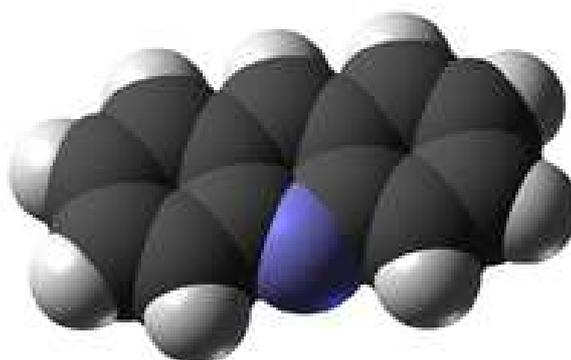
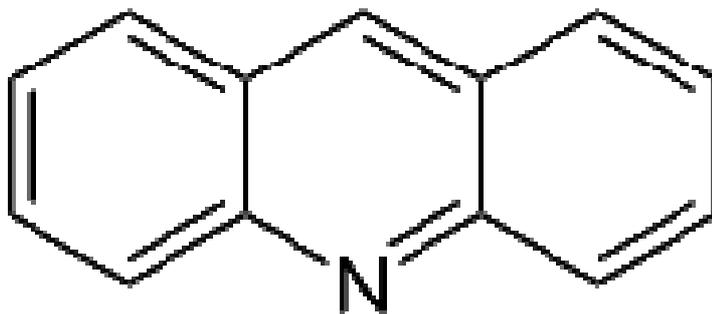
П.Я.Деменкова и др., исследуя нефти Южного Узбекистана, подтвердили обогащенность их ванадиевым, комплексом порфириновой структуры. Содержание ванадия: в этих нефтях и порфиринов в форме комплекса с ванадием высокое (табл. 1). Экспериментальные данные, полученные. Деменковой для тяжелых смолистых южноузбекистанских нефтей, подтверждают литературные данные о связи порфириновых комплексов с асфальто-смолистыми веществами нефти, асфальтенами и силикагелевыми смолами.

Природа порфиринов в Узбекистанских нефтях почти не исследована. Известно, что содержание порфирина с ванадиевым комплексом в некоторых несернистых (0,2—* 0,4% S) нефтях Ферганской долины незначительное, а в сернистых нефтях (Хаудаг и Джаркурган) повышенное.

Дальнейшее исследование порфириновых комплексов высокосернистых нефтей Южного Узбекистана приобретает не только теоретический, но и практический интерес.

<u>Динамическая вязкость (ст. усл.)</u>	0,94 Па·с (при 20 °C)
Термические свойства	
<u>Температура плавления</u>	-41,6 °C
<u>Температура кипения</u>	115.2 °C
Классификация	
<u>Рег. номер CAS</u>	110-86-1
<u>SMILES</u>	c1ncccc1
Безопасность	
<u>LD₅₀</u>	891 мг/кг (мыши, орально) мг/кг
<u>Токсичность</u>	Токсичен
	
Общие	
<u>Систематическое наименование</u>	Пиридин
<u>Химическая формула</u>	C ₅ H ₅ N
Физические свойства	
<u>Состояние (ст. усл.)</u>	Жидкость
<u>Молярная масса</u>	79,101 г/моль
<u>Плотность</u>	0,9819 г/см ³

Акридин



<u>SMILES</u>	<chem>1(N=C(C=CC=C2)C2=C3)=C3C=CC=C1</chem>
---------------	---

<u>Химическая формула</u>	$C_{13}H_9N$
---------------------------	--------------

Физические свойства

<u>Молярная масса</u>	179.2 г/ <u>моль</u>
-----------------------	----------------------

<u>Плотность</u>	1,016 г/см ³
------------------	-------------------------

Термические свойства

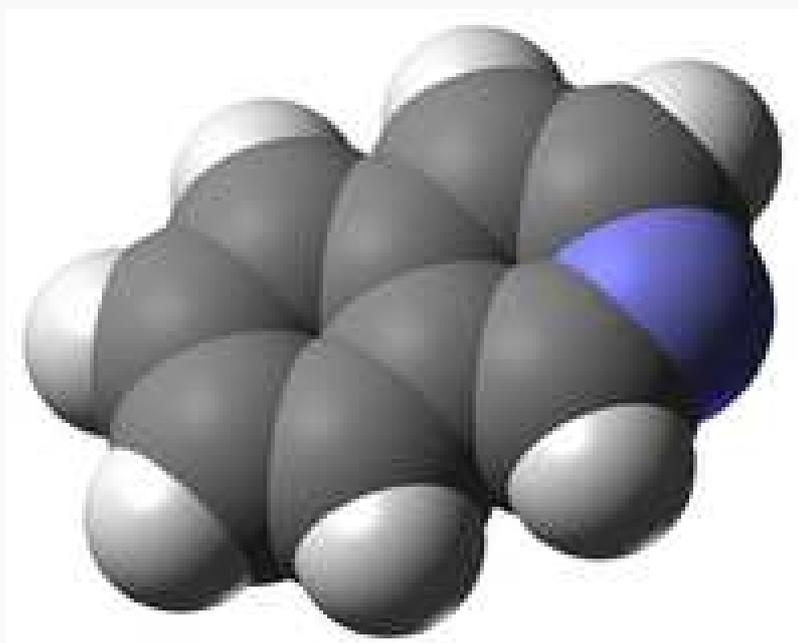
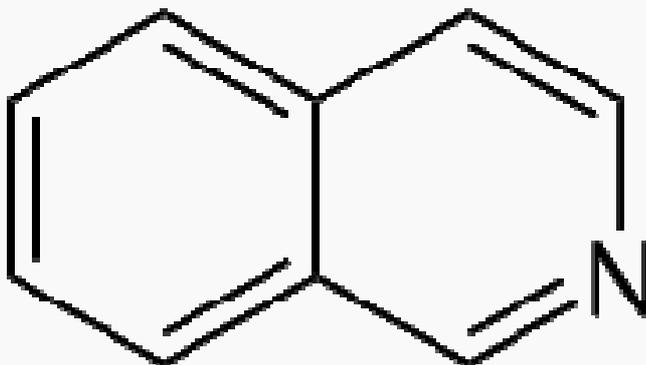
<u>Температура плавления</u>	107—110 °C
------------------------------	------------

<u>Температура кипения</u>	346 °C
----------------------------	--------

Классификация

<u>Рег. номер CAS</u>	260-94-6
-----------------------	----------

Изохинолин



Общие

Систематическое наименование бензо[с]пиридин

Химическая формула C_9H_7N

Физические свойства

Молярная масса 129,16 г/моль

Термические свойства

Температура плавления 25,5 °C

Температура кипения 243,25 °C

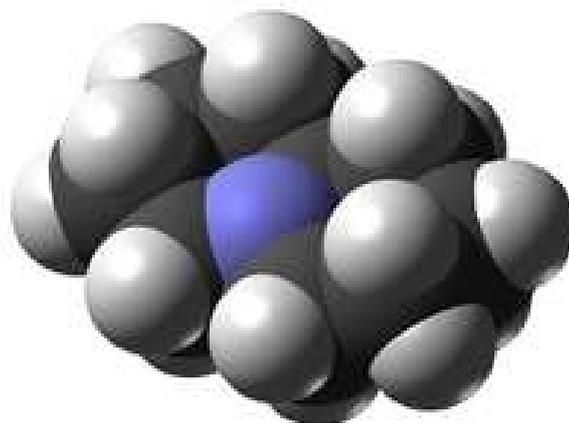
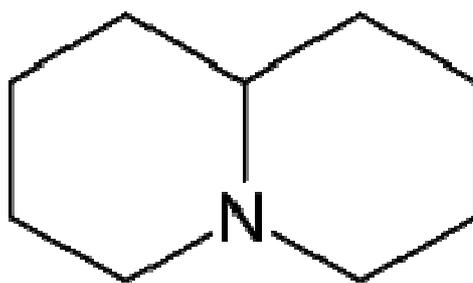
<u>Тройная точка</u>	К (°С), Па
----------------------	-------------

<u>Критическая точка</u>	К (°С), Па
--------------------------	-------------

Химические свойства	
----------------------------	--

<u>pK_a</u>	5,40
-----------------------	------

Хинолизидин



Общие	
<u>Систематическое наименование</u>	Октагидро-2Н-хинолизин
Традиционные названия	хинолизидин, норлупинан
<u>Эмпирическая формула</u>	$C_9H_{17}N$
Физические свойства	
<u>Состояние (ст. усл.)</u>	Жидкость
<u>Молярная масса</u>	139,23798 г/ <u>моль</u>
Термические свойства	
<u>Температура кипения</u>	169-170 °С
Классификация	
<u>SMILES</u>	<chem>C1CCN2CCCCC2C1</chem>

ГЛАВА II. ВЫДЕЛЕНИЕ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЮЖНО УЗБЕКИСТАНСКИХ НЕФТЕЙ

Азотистые соединения обычно получают из нефтей обработкой различными кислотами, чаще всего серной кислотой. Изучены условия выделения азотистых соединений многократной обработкой серной кислотой различной концентрации (от 10 до 30%). В результате извлекаются только - азотистые основания, а нейтральные азотистые соединения остаются в виде остаточного азота. Характер азотистых соединений пытались определить путем титрования в неводных растворах. Впервые метод титрования для слабых оснований с хлорной кислотой изучен Конантом и Хилом. Затем Дил и др. применили хлорную кислоту для определения азотистых соединений в маслах и нефтях. Начиная с 1950 г. эти исследования стали широко разрабатываться и применяться для группового анализа; были предложены, различные варианты отделения суммы азотистых оснований от других соединений. Все методы основывались на потенциометрическом титровании в неводных растворах. Наиболее полно функционально-групповой анализ азотистых соединений разработан Н.Н.Безингер и Г.Д.Гальперном. Авторы использовали уксусный ангидрид в качестве дифференцирующего растворителя для органических оснований. Титрование в среде уксусного ангидрида раствором хлорной кислоты в диоксане позволяет из одной навески нефти дифференцировать последовательно азотистые соединения на две большие группы.

1. Азотистые основания (алифатические и ароматические амины) содержатся в нефтях в больших пределах: до 60%. В свободных основаниях, азот может быть в виде первичной, вторичной и третичной аминогрупп. В большинстве случаев это — основание ароматического характера с третичным атомом азота. Если содержание общего азота по мере возрастания температуры кипения фракций

увеличивается, то количество основного азота, по данным Гальперна, уменьшается.

2. Нейтральные азотистые соединения составляют большую часть азотистых соединений нефтей (50— 80% от общего азота). Состав их еще мало изучен, в то время как из нефтей выделено и идентифицировано около 100 азотистых оснований основного характера (табл. 2).

Н.Н.Безингер, Г.Д.Гальперн и М.А.Абдурахманов показали, что нейтральные азотистые соединения некоторых нефтей Советского Союза можно разделить на две подгруппы: нейтральные соединения, восстанавливаемые алюмогидридом лития и не восстанавливаемые

Таблица 2

Содержание различных форм азота в нефтях

Месторождение нефти	Азот, %		$N_{\text{осн}}$	100, %
	общий	основной	$N_{\text{общ.}}$	
Махачкала	0,17	0,042	24	
Ромашкино	0,16	0,042	34	
Эхаби	0,24	0,096	40	
Оха	0,33	0,174	52	
Избаскент	0,22	0,066	30	
Хаудаг	0,48	0,23	47	
Кизылтумшук	0,36	0,21	58	
Кокайты	0,36	0,10	28	
Ляльмикар (бухарский ярус)	0,39	0,11	28	
Джаркурган	0,36	0,23	63	

алюмогидридом лития (остаточный азот), к которым относятся производные пиррола, индазола, карбазола и порфирины. На основании результатов исследования продуктов, полученных при восстановлении нейтральных азотистых соединений, главным образом третичных аминов, авторы считают, что нейтральные азотистые соединения нефтей нужно отнести к амидам;

карбоновых кислот, где атом азота непосредственно связан с ароматической системой. В некоторых нефтях Татарии, Башкирии,; Сахалина нейтральные азотистые соединения представлены двузамещенными ароматическими амидами, где в группе CH_2 водорода могут быть замещены на алкильные, арильные и циклогексильные радикалы.

Нами изучены азотистые соединения широкой фракции джаркурганской нефти со следующей характеристикой: н. к. 120—320°, d_4^{20} 0,8429%, N 0,36%, S 2,24%. Азотистые соединения выделялись серной кислотой. Для выяснения оптимальных условия наиболее полного извлечения азотистых соединений варьировались концентрация кислоты, температура и время перемешивания. При использовании 25%-ной серной кислоты, извлекалось в среднем 25—40% азота от общего азота исходной фракции. Большую часть составляют азотистые соединения нейтрального характера (60—65%). Водно-кислотные вытяжки разлагались щелочью, свободные основания извлекались эфиром или хлороформом. Выход азотистых оснований колеблется от 0,15 до 0,18% на широкую фракцию и примерно 0,06% на нефть.

Азотистые основания представляют собой бурую маслянистую жидкость с характерным хинолиновым запахом. Физические константы многократно полученных оснований колеблются в незначительных пределах:

Т. кип., °С	d_4^{20}	n_D^{20}
60—220 (3 мм)	1,0082	1,5574
110—160 (5 мм)	1,0172	1,5644
140—210 (12 мм)	1,0057	1,5626

Удельные веса оснований больше единицы, общего азота содержится 4,78—5,6*, серы 2,3—2,6%. Средний элементарный состав: С 83,1 %; Н 9,3%; N 5,1 %; S 2,4%.

Установлено, что характер растворителя оказывает влияние на свойства выделенных оснований. При сравнении физических констант азотистых оснований, экстрагированных эфиром, с основаниями, выделенными в аналогичных условиях, но экстрагированными хлороформом, видно, что хлороформ извлекает основания с более низким показателем преломления (n_D^{20} 1,5358), чем эфир (n_D^{20} 1,5644). Для разделения сложной смеси азотистых оснований следует применять дробную экстракцию.

Азотистые основания, выделенные из широкой фракции джаркурганской нефти, представлены в виде основного азота; это согласуется с данными, полученными при исследовании широкой фракции кокайтинской нефти.

И.У.Нуманов и др. установили, что содержание основного азота в нефтях южного Узбекистана находится в пределах 30—60% от общего азота (см. табл. 3).

Выделенные азотистые соединения (азотистый концентрат), состоящие из азотистых оснований, являются сложной смесью алкилированных хинолинов, пиридинов и гидрированных нафтеновых оснований, исследование которых представляет большую трудность. Сырая смесь оснований была разогнана на фракции, после чего из узких фракций легко получены характерные реакции с пикриновой кислотой— пикраты и с минеральными кислотами — соли. Высокие температуры кипения показатели преломления и удельные веса, давали возможность предполагать, что в основаниях преобладают различные алкилхинолины, так как у соответствующих алкилпиридинов эти константы значительно ниже (табл. 3).

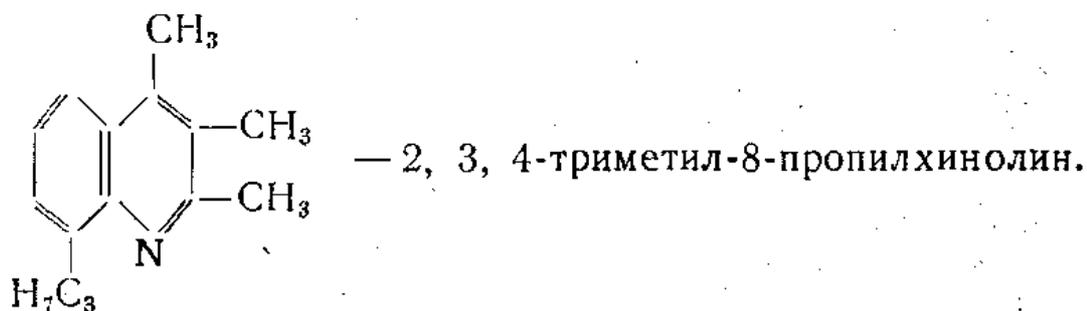
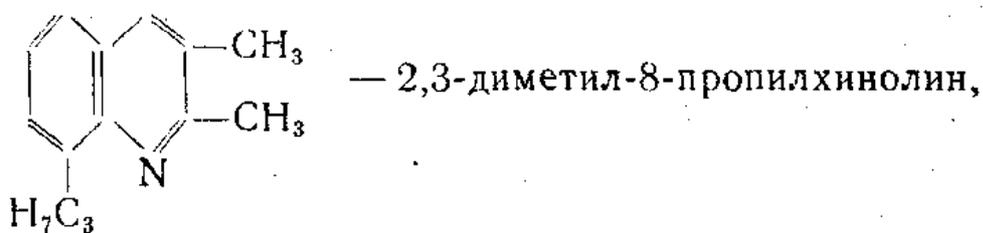
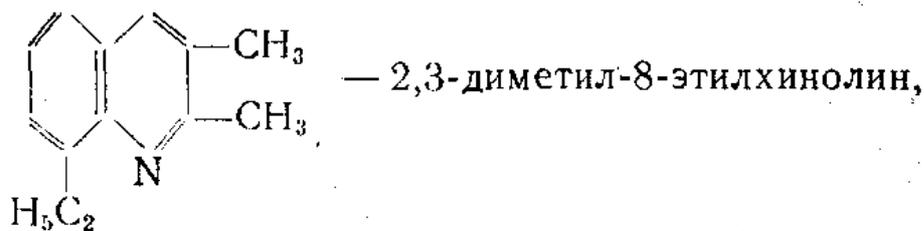
**Некоторые азотистые основания,
Выделенные из нефтей Калифорнии**

N-основания	Температура, °С		N ²⁰ _D	Т. пл., пикрата °С
	кип.,	пл.,		
Х и н о л и н ы				
Хинолин	238,1	—	1,6268	203,3
2-Метилхинолин	247,	—	1,6126	191
2,3-Диметилхинолин	6 261	68-69	1,5724	231
2,4.-Диметилхинолин	264,5	—	—	194
2,8-Диметилхинолин	252,	27	1,6022	180
2,3,8-Триметилхинолин	4 280	55-56	1,5828	242-245
2,4,8-Триметилхинолин	280	—	1,5855	193
2,3-Диметил-8-этилхинолин	284,6	36,5	1,5848	220
2,2,4-Триметил-8-этилхинолин	320	53	—	216
2,4,8-Триметил-вт. -бутилхинолин	310	—	1,5669	150
2,3,4-Триметил-8-пропилхинолин	330	70	1,5618	211,5
П и р и д и н ы				
2-Метилпиридин	129	—	1,4983	169
4-Метилпиридин	145,3	—	1,5029	167
2,6-Днметилпиридин	144	—	1,4953	168
2,4-Диметилпиридин	159	—	1,4982	169
2,5-Диметилпиридин	158	—	1,4981	183
3.5. Диметилпиридин	171,6	—	1,5032	245
2,4,6-Триметилпиридин	170,3	—	1,4959	156

Для отдельных узких фракций были получены пикраты. Из спиртовых растворов оснований при постепенном прибавлении пикриновой кислоты и при стоянии выпадали пикраты, которые после перекристаллизации (спирт, или ледяная уксусная кислота) имели постоянную точку Плавления. Из некоторых фракций, при постепенном добавлении пикриновой кислоты, выпадали пикраты различной формы; дробной кристаллизацией выделялись пикраты с разной температурой плавления. Для идентификации выделенных хинолинов пикраты разлагались при нагревании аммиаком, и полученные

свободные основания были извлечены эфиром и охарактеризованы рядом производных. Для некоторых из них получались вновь пикраты, сульфаты с 50%-ным раствором серной кислоты. При длительном стоянии и вымораживании некоторые основания с азотной кислотой в смеси ацетона, эфира и спирта дали кристаллические продукты нитраты; с йодистым метилом — йодметилаты; с фталевым ангидридом — фталоны.

Сравнивая экспериментально полученные данные с литературными, видно, что в исследуемых азотистых основаниях имеются алкилхинолины ряда $C_nH_{2n-11}N$. Выделенные алкилхинолины с числом углеродных атомов C_{13} — C_{15} по своим физическим свойствам и производным близки к следующим хинолинам.



Во всех гомологах хинолина метальные группы всегда в положении 2, 3, 4, другие алкильные группы — в положении 8, что вполне согласуется с литературными данными (табл. 4).

Н.Н.Безингер и М.А.Абдурахманов при разработке функционально-группового анализа азотистых соединений на примере азотистого концентрата, полученного нами из джаркурганской нефти, показали, что часть азотистых оснований из этих нефтей (47%) содержит хинолиновое ядро, связанное как с алкильными радикалами, так и с циклоалкильными.

Хинолины, выделенные из южноузбекистанских нефтей

Хинолины	Т. кип., °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Состав основания, %			Состав пикрата, %			Т. пл. °C		
				C	H	N	C	H	N	пикрата	сульфата	меркурата
2,3-диметил-8-этилхинолин (синтез) по Бейли [8] выделен нами	284—285	1,5940	1,0170	84,32	8,10	7,57	55,07	4,65	13,53	220	—	212
	284—285	1,5940	1,0170	83,94	7,89	7,54	55,19	4,94	13,46	220	239—240	214
	282—284	1,5984	1,0150	84,45	8,19	7,25	55,21	4,41	13,30	218—219	237—239	210—212
	299—300	1,5778	0,9996	84,42	8,54	7,03	56,06	4,71	13,08	199	—	—
2,3-диметил-8-пропилхинолин (синтез) по Бейли [8] выделен нами	300	1,5778	0,9996	84,22	8,58	7,07	55,83	4,63	13,14	199	—	—
	297—300	1,5789	1,0180	84,36	8,65	7,14	56,12	4,76	13,00	197—198	212—215	—
2,3,4-триметил-8-н-пропилхинолин (синтез) по Бейли [8] выделен нами	327	1,5698	1,0180	84,45	8,98	6,57	57,07	5,01	12,66	211—211,5	—	—
	328	1,5755	1,0180	84,62	9,12	6,41	56,85	5,08	12,45	211—212	230—231	—
	325—329	1,5796	1,0200	84,40	9,13	6,35	57,28	5,11	12,78	209—210	229—230	—
	137—141 (3 м.м.)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,4,8-триметилхинолин по Бейли [16] выделен нами*	280	1,5855	—	—	—	—	54,0	4,1	14,15	193	—	—
	160—170 (5 м.м.)	1,5790	0,9857	84,60	7,39	8,76	54,19	4,19	13,9	190	—	—
2,3,8-триметил-4-этилхинолин (синтез) по Бейли [16] выделен нами	310—311	1,5918	1,0242	—	—	7,03	—	—	—	178	—	—
	311	1,5917	1,0240	—	—	—	56,07	4,71	13,08	178	—	—
	115—121 (3 м.м.)	1,5878	1,0186	—	—	6,77	56,25	4,75	13,06	176—178	—	—

* Получен фталон с т. пл. 279—280° (по лит. данным 282°).

Наряду с алкилхинолинами в основаниях должны быть и гидрированные «нафтенческие основания», строение которых трактуется по-разному. В исследуемых азотистых основаниях, кроме алкилхинолинов, мы предполагаем наличие нафтенческого основания $C_{16}H_{25}N$, выделенного из эфирных и хлороформных вытяжек. Полученные экспериментальные данные еще не позволяют сказать что-либо определенное о составе данного соединения.

Азотистые основания южноузбекистанских нефтей содержат значительные количества серы (2,2—2,6%), что позволило искать в них гетероциклические соединения — тиазолы.

Тиазолы выделены из азотистых оснований, полученных как из эфирных, так и хлороформных вытяжек. При действии на них насыщенным раствором ацетата ртути выпадали меркураты, которые, по данным анализа, соответствуют комплексам тиазола с двумя молекулами ацетата ртути. При разложении меркуратов соляной кислотой выделяются тиазолы в виде масла со специфическим запахом, которые были охарактеризованы физико-химическими константами и пикратами. Состав и строение этих тиазолов подтверждены встречным синтезом их из соответствующих α -хлоркетонов и тиоамидов.

Азотистые основания с ацетатом ртути перемешивались в течение длительного времени (16 час.) при комнатной температуре; выпадал меркурат в виде серого порошка, перекристаллизованный из ледяной уксусной кислоты, т. пл. 248—250° (с разложением). Анализ меркурата на S, N, Hg соответствовал соединению состава $C_{19}H_{23}NS \cdot Hg_2O_8$ (табл. 5). Для выделения тиазола меркурат разлагали 50%-ной HCl, полученное масло извлекали эфиром, и после соответствующей обработки выделено масло желтого цвета с пиридиновым запахом состава $C_{11}H_{11}SN$. Для идентификации был получен пикрат с т. пл. 155° (после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты), по анализу соответствующий пикрату 2-

фенилдиметилтиазола, синтезированного из метил-а-хлорэтилкетона и тиабензамида

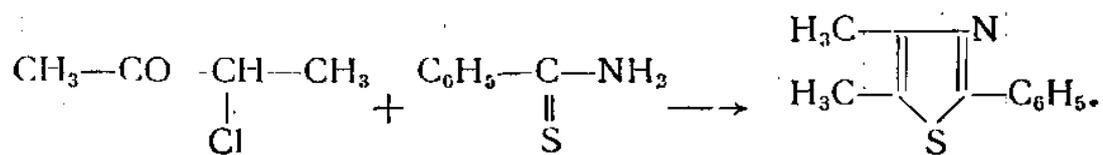


Таблица 5.

ТИАЗОЛЫ, ВЫДЕЛЕННЫЕ ИЗ ЮЖНОУЗБЕКИСТАНСКИХ НЕФТЕЙ

Тиазолы	Т. кип., °С	n ² _D	Меркурат, состав %				Пикрат, состав, %				
			т.кип., °С	Hg	N	S	т.кип., °С	C	H	N	S
$C_{16}H_{25}NS \cdot Hg_2O_8$											
4. 5-этилпропилтиазол синтез [47]	80-83 (15 мм)	1,5450	232-233	50,28	1,85	3,89	107-108	43,44	3,88	14,24	8,25
	82-83 (15 мм)		233	50,6	1,76	4,03	108	43,7	4,10	14,50	8,30
$C_{19}H_{23}NS \cdot Hg_2O_8$											
2-фенил-4,5- диметилтиазол синтез [25, 46]	268	–	250	48,50	167	3,78	155	–	–	–	–
	270	–	249	48,56	1,69	3,87	155-155,5	–	–	–	–
	126-129 (6 мм)										
$C_{15}H_{23}NS \cdot Hg_2O_8$											
4, 5-Диэтилтиазол синтез [47]	178-179	1,5078	168-169	49,81	1,83	3,75	116	41,59	3,80	14,88	–
	182	1,5071	–	51,55	1,83	3,70	117	42,16	3,78	15,13	–

После обработки ацетатом ртути азотистое основание содержало еще значительные количества серы (до 60%). При повторной, более длительной (42 час.) обработке основания ацетатом ртути выделяется меркурат с т. пл. 166° $C_{15}H_{23}NS \cdot Hg_2O_8$, а из него — тиазол состава $C_7H_{11}NS$; пикрат имел т. пл. $116—117^\circ$, что соответствовало пикрату 4,5-диэтилтиазола.

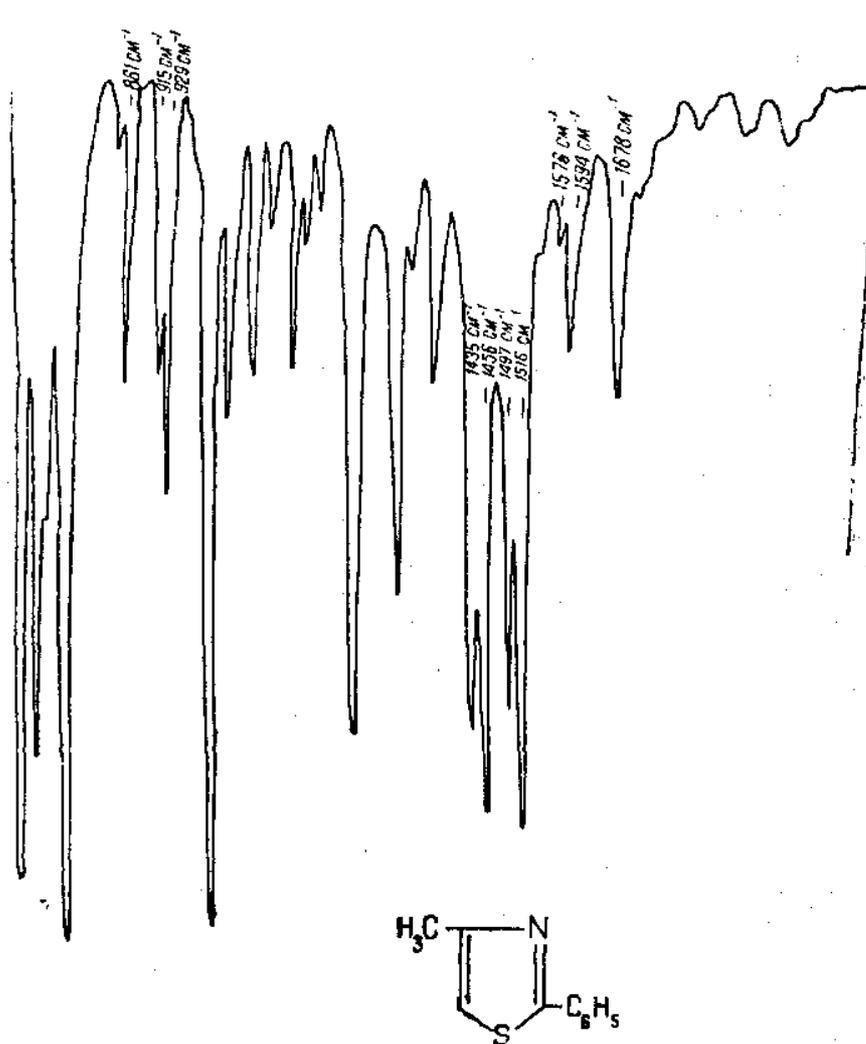


Рис. 1. ИК-спектры 2-фенил-4-метилтиазола.

Из азотистого основания, выделенного при экстракции хлороформом, при длительной аналогичной обработке ацетатом ртути и последующим разложением меркурата получен тиазол состава $C_8H_{13}NS$, меркурат которого имел т. пл. $232—233^\circ$, пикрат $106—108^\circ$ (перекристаллизованный из смеси спирта и ледяной уксусной кислоты). Смешанная проба пикрата с пикратом

тиазола, полученного синтезом, депрессии не дала. Пикрат соответствовал пикрату 4,5-этилпролилтиазола. Выход тиазолов незначителен, поэтому можно предполагать, что не вся сера в азотистых основаниях входит в тиазоловый цикл или метод выделения тиазоловых соединений из оснований через комплекс с ацетатом ртути недостаточно эффективен. Дальнейшие исследования в этом направлении продолжаются.

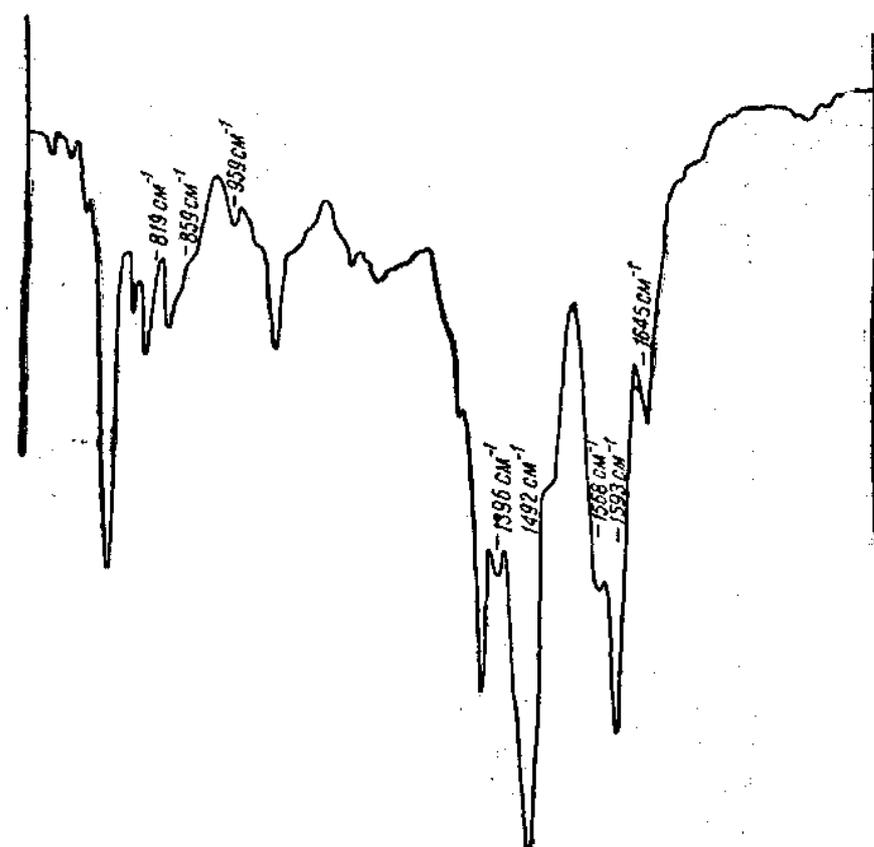
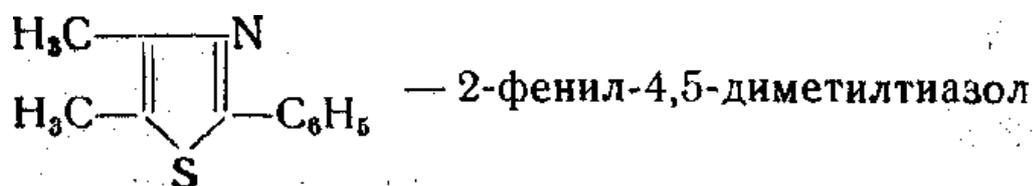


Рис. 2. ИК-спектры тиазола из нефти.

Из азотистых оснований джаркурганской нефти, наряду с некоторыми гомологами хинолина, выделены и идентифицированы гомологи тиазола, состав которых подтвержден встречным синтезом:



ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

Были использованы классические и современные методы исследования, позволяющие определить физические, физико-химические характеристики, функциональный состав, находить химические составы, структуру, химическую природу и их стабильность.

Кислотность топлива

Определяли спиртовым КОН согласно ГОСТу. Кислотность титруемого образца выражали в мг. КОН на 100 мл и вычисляли по формуле:

$$K = \frac{V * T * 100K}{50}$$

где, V – объем 0,05 н раствора КОН, установленное титрованием, в мл;

T – титр 0,05 н раствора КОН, выраженный в мг; 100 – коэффициент для выражения кислотности в 100 мл фракции.

Температура застывания

Температура, при которой продукты, полученные из топлива в стандартных условиях теряют подвижность, называется температурой застывания. Продукты, из-за многокомпонентности состава, не имеют столь четкой точки температуры застывания, как для температуры кристаллизации индивидуальных веществ. Температура застывания изменяется в довольно широких пределах: от –62 до +35°С.

На температуру застывания топлива и ее продуктов существенное значение оказывает содержание парафинов, способных при соответствующих температурах к структурированию и образованию ассоциатов (надмолекулярных структур). С увеличением молекулярной массы углеводородов (особенно n-алканов) их ассоциирующая способность возрастает, и соответственно с утяжелением фракций (бензиновая → дизельная → масляная → остаточная) повышается его температура

застывания. С позиций физико–химической механики дисперсных систем температура застывания продукта определяется как переход из свободnodисперсного в связаннодисперсное (твердое) состояние. На формирование и устойчивость надмолекулярных структур в фракциях топлив при низких температурах можно влиять веществами, называемыми депрессаторами. К природным депрессаторам относятся смолисто-асфальтеновые вещества.

В химмотологии температуру, при которой в топливе невооруженным глазом обнаруживаются кристаллы (твердые углеводороды), называют температурой начала кристаллизации. Температура помутнения - это температура, при которой топливо в условиях испытания начинает мутнеть. Температуру помутнения определяют визуально или оптическим методом. Следует иметь в виду, что если топливо содержит воду, то при охлаждении оно мутнеет из-за выпадения кристаллов льда.

Показатели низкотемпературных свойств товарных топлив нормируют. Так, температура застывания топлива марки 3 (зимнее) для быстроходных дизелей должна быть не выше – (35–45)°С, а температура помутнения – (25–35)°С. Самые жесткие ограничения имеют топлива для реактивных двигателей: их температура начала кристаллизации не должна превышать –55°С.

Температуру застывания рекомендуется определять только после термообработки для исключения «тепловой предыстории» пробы и выявления зависимости ее от химического состава. При определении температуры застывания предварительную термообработку продукта проводят при 50°С. Эта температура соответствует в среднем температуре плавления твердых углеводородов (парафина), выделенных из различных исходных топлив. Таким образом, проводя термообработку, мы приводим исходные пробы топливных дисперсных систем в одинаково стабильное состояние.

Сущность метода заключается в предварительной термообработке пробы анализируемого топлива с последующим охлаждением до температуры, при которой проба теряет подвижность.

Обезвоженную пробу топлива или ее фракции наливают в сухую чистую стеклянную пробирку высотой 160 ± 10 мм и внутренним диаметром 20 ± 1 мм до кольцевой метки (на расстоянии 30 мм от дна пробирки) так, чтобы она не растекалась по стенкам пробирки. Затем в пробирку с помощью пригнанной корковой пробки вставляют соответствующий термометр (по предполагаемой температуре застывания). При этом термометр должен проходить по оси (середине) пробирки, а его резервуар – находиться на расстоянии 8 – 10 мм от дна пробирки. Неподвижность термометру придает вторая корковая пробка, надетая примерно на середину нижней части термометра.

Пробирку с анализируемой пробой и термометром помещают в водяную баню и термостатируют при $50 \pm 1^\circ\text{C}$, пока проба не примет эту температуру. Затем пробирку вынимают из бани, вытирают насухо и вставляют с помощью корковой пробки в пробирку-муфту, высотой 130 ± 10 мм и внутренним диаметром 40 ± 2 мм. Если температура застывания анализируемой фракции ниже 0°C , то в пробирку-муфту предварительно наливают 0,5-1,0 мл серной кислоты, олеума или другого осушителя. Осушитель в пробирке-муфте необходим для поглощения влаги воздуха и предупреждения появления на стенках росы при охлаждении. Собранный прибор закрепляют в штативе в вертикальном положении. Когда анализируемая проба охладится до $35 \pm 5^\circ\text{C}$, прибор опускают в охлаждающую смесь. В качестве охлаждающей смеси применяют этанол с твердым диоксидом углерода или другие реагенты, обеспечивающие необходимую температуру. Температура охлаждающей смеси должна быть на 5°C ниже предполагаемой температуры застывания пробы. Температуру охлаждающе смеси поддерживают с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

Когда анализируемая проба примет предполагаемую температуру застывания, прибор наклоняют под углом 45° и выдерживают в таком положении, не вынимая охлаждающей смеси, в течение 1 мин. Затем прибор вынимают из охлаждающей смеси, быстро вытирают и наблюдают за смещением мениска анализируемой пробы. Если мениск сместится, то пробирку с пробой отсоединяют от пробирки-муфты, снова нагревают на водяной бане до $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Новое определение проводят при температуре на 4°C ниже предыдущей. Исследование продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск жидкости не перестанет смещаться. Затем пробирку с продуктом отсоединяют от пробирки-муфты и снова нагревают на водяной бане $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Новое определение проводят при температуре 4°C выше предыдущей. Анализ продолжают до тех пор, пока при некоторой температуре мениск пробы перестанет смещаться.

Установив границу температуры застывания анализируемой пробы с точностью до 4°C , определение повторяют, снижая или повышая температуру испытания но исследование продолжают до тех пор, пока мениск не перестанет смещаться. Зафиксированная при этом температура и есть температура застывания анализируемой пробы. При повторном (проверочном) испытании при температуре на 2°C выше установленной температуры застывания мениск нефти (нефтепродукта) должен смещаться.

Для определения температуры застывания топлива или ее продуктов проводят два параллельных испытания. Второе испытание проводят при температуре на 2°C выше установленной в первом испытании. Среднее арифметическое результатов двух параллельных испытаний принимают за температуру застывания анализируемого топлива или ее продукта. Расхождения между результатами не должны превышать 2°C .

Определение содержания воды по методу дина и старка

Это наиболее распространенный и достаточно точный метод определения количественного содержания воды в нефтях и нефтепродуктах.

Он основан на азеотропной перегонке пробы нефти или нефтепродукта с растворителями и применяется во многих странах.

Приборы, лабораторная посуда, реактивы, материалы

Колбонагреватель или электроплитка;

Приемник-ловушка;

Обратный холодильник;

Колба круглодонная вместимостью 0,5 л;

Мерный цилиндр на 1 л;

Бензин марки БР – 1;

Кипелки (кусочек пемзы, фарфора, стеклянных капиллярных трубок).

Подготовка к анализу. По этому методу в качестве растворителя используют бензин - растворитель для резиновой промышленности марки БР–1, выкипающей при 80 – 120°С и содержащий не более 3% ароматических углеводородов.

Пробу тщательно перемешивают встряхиванием в склянке в течение 5 мин. Высоковязкие продукты предварительно нагревают до 40 – 50°С. Из перемешанной пробы берут навеску 100 г в чистую сухую, предварительно взвешенную стеклянную колбу 1, затем в колбу 1 приливают 100 мл растворителя и содержимое перемешивают. Для равномерного кипения в колбу бросают несколько стеклянных капилляров или несколько кусочков пемзы или фарфора (рис. 2).

Колбу при помощи шлифа присоединяют к отводной трубке приемника – ловушки 2, а к верхней части приемника–ловушки на шлифе присоединяют холодильник 3. Приемник – ловушка и холодильник должны быть чистыми и сухими. Во избежание конденсации паров воды из воздуха верхний конец холодильника необходимо закрыть ватой.

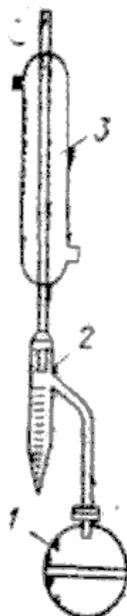


Рис. 2. Прибор Дина и Старка: 1 – колба; 2 – приемник – ловушка;
3 –холодильник.

Проведение анализа. Содержимое колбы нагревают с помощью колбонагревателя или электрической плитки. Перегонку ведут так, чтобы из трубки холодильника в приемник-ловушку падали 2 – 4 капли в секунду. Нагрев прекращают после того, как объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться и верхний слой растворителя станет совершенно прозрачным. Продолжительность перегонки должна быть не менее 30 и не более 60 мин. Если на стенках трубки холодильника имеются капельки воды, то их сталкивают в приемник – ловушку стеклянной палочкой. После охлаждения испытуемого продукта до комнатной температуры прибор разбирают. Если количество воды в приемнике-ловушке не более 0,3 мл и растворитель мутный, то приемник помещают на 20 – 30 мин в горячую воду для осветления и снова охлаждают до комнатной температуры. После охлаждения определяют объем воды в приемнике – ловушке с точностью до одного верхнего деления.

Массовую долю воды X , %, рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{100 * V}{G}$$

где V – объем воды, собравшейся в приемнике – ловушке мл; G – навеска нефти или нефтепродукта, взятая для испытания, г.

Количество воды в приемнике-ловушке 0,03 мл и меньше считается следами.

Расхождение между двумя параллельными определениями содержания воды не должны превышать одного верхнего деления занимаемой водой части приемника – ловушки.

Показатель преломления

Показатели преломления смесей веществ (фракций) определялись на рефрактометре ИРФ – 23 при температуре 293 К с точностью до +1,10 при длине волны натрия по формуле:

$$\eta_D^{20} = \frac{\sin \lambda}{\sin \beta}$$

Определение механических примесей весовым методом

Реактивы, лабораторная посуда, материалы

Бензол или бензин марки Б – 70 или БР–1 Этиловый спирт–ректификат

Смесь этилового спирта и этилового эфира в соотношении 4:1 (по объему.)

Стаканчик с крышкой

Стакан высокий с носиком

Воронка стеклянная

Палочка стеклянная с оплавленным концом

Промывалка с резиновой грушей

Бумажные фильтры беззольные

Бумажный фильтр предварительно высушивают в стаканчике до постоянной массы при 105 – 110°С.

Навеску берут с погрешностью до 0,05 г и разбавляют подогретым на водяной бане растворителем. Горячий раствор навески фильтруют через высушенный до постоянной массы фильтр, который помещают в стеклянную воронку, укрепленную в штативе. Воронку наполняют не более чем на 3/4 высоты фильтра. Раствор наливают на фильтр по стеклянной палочке с оплавленным концом. стакан ополаскивают горячим растворителем и сливают на фильтр.

После окончания фильтрования фильтр промывают горячим раствором при помощи промывалки до тех пор, пока на нем не останется следов топлива, а фильтрат не будет совершенно прозрачным и бесцветным. Затем фильтр переносят в стаканчик, в котором сушился чистый фильтр, и сушат в течение 1 ч в термостате при 105 – 110°С. После этого стаканчик закрывают крышкой, охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают с погрешностью до 0,0002 г. Операцию повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,0004 г.

Массовую долю механических примесей, %, рассчитывают по формуле:

$$M = [(m_1 - m_2) / m_3] \cdot 100,$$

где, m_1 – масса стаканчика с фильтром после фильтрования, г; m_2 – масса стаканчика с чистым фильтром, г; m_3 – масса навески продукта, г.

Содержание механических примесей вычисляют как среднее арифметическое из результатов двух параллельных определений.

Если механических примесей содержится не более 0,005%, то это рассматривается как их отсутствие.

Метод испытания на медной пластинке

Настоящий стандарт распространяется на метод определения воздействия на медную пластинку содержащихся в топливе для двигателей активных сернистых соединений или свободной серы, заключающийся в фиксации изменения цвета медной пластинки, погруженной в исследуемое топливо.

Применение метода предусматривается в стандартах и ведомственных технических условиях на топливо для двигателей

Подготовка к испытанию

1. Пластинки из электролитной меди обрабатывают шлифовальной шкуркой с зернистостью абразивного материала № 180 до чистоты поверхности V8; новые пластинки предварительно обрабатывают шлифовальной шкуркой с зернистостью абразивного материала № 150.

После шлифовки пластинки промывают в фарфоровой чашке спиртом и эфиром и просушивают на фильтровальной бумаге.

Не допускается касание руками больших поверхностей пластинок.

Проведение испытания

2. Испытуемое топливо наливают в пробирку до высоты около 60 мм и опускают в него щипцами свежее очищенную пластинку.

Предварительная фильтрация топлива через бумажный фильтр не допускается.

3. Пробирку с пластинкой, предварительно закрыв корковой пробкой, помещают в водяную баню, где выдерживают при температуре $50 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3 ч.

Уровень воды в бане должен быть выше уровня топлива в пробирке.

4. По истечении срока испытания пластинку извлекают из пробирки и промывают в фарфоровой чашке подогретым ацетоном или спирто – бензольной смесью.

5. Для каждого образца топлива проводится два испытания.

Установление показаний

6. Топливо считается не выдержавшим испытание в том случае, если хотя бы при одном испытании пластинка покрылась черными, темно – коричневыми или серо – стальными налетами и пятнами.

При всех других изменениях или отсутствии изменений цвета пластинки продукт считается выдержавшим испытание.

Метод определения водорастворимых кислот и щелочей

Настоящий стандарт устанавливает метод определения водорастворимых кислот и щелочей в жидких продуктах, консистентных смазках, асфальтах, церезинах и восковых составах.

Применение метода предусматривается в стандартах и технических условиях на нефтепродукты.

Аппаратура и реактивы

1. При проведении испытания применяют следующую аппаратуру и реактивы:

- а) воронки делительные вместимостью 2500 – 500 мл;
- б) чаши фарфоровые выпарительные;
- в) колбы конические вместимостью 100 – 250 мл;
- г) меры вместимости стеклянные технические цилиндры измерительные вместимостью 25 и 50 мл; микробюретки вместимостью 2 и 5 мл;
- д) пробирки из бесцветного стекла;
- е) пипетка;
- ж) стеклянная палочка;
- з) бензин марки Б – 70, или бензин для промышленно – технических целей, или бензин растворитель для резиновой промышленности марки БР – 1, проверенные на нейтральность;
- и) спирт этиловый, разбавленный в соотношении 1:1 дистиллированной водой, проверенный на нейтральность;
- к) вода дистиллированная, проверенная на нейтральность;
- л) фенолфталеин, 1% – ный спиртовой раствор;
- м) метиловый оранжевый, 0,02% – ный водный раствор.

Подготовка к испытанию

2. Пробу испытуемого жидкого нефтепродукта хорошо перемешивают трехминутным встряхиванием в склянке, заполненной не более чем на 3/4

емкости. Вязкие и парафинистые нефтепродукты предварительно нагревают до 40 – 50°C.

При испытании консистентных смазок с поверхности испытуемого образца шпателем снимают и отбрасывают верхний слой, затем в нескольких местах (не менее трех) берут пробы, примерно в равных количествах, не вблизи стенок сосуда. Пробы складывают вместе в фарфоровую чашку и тщательно перемешивают.

Проведение испытания

3. При испытании жидких топлив в делительную воронку наливают 50 мл подогретого до 70 – 80°C испытуемого нефтепродукта и 50 мл подогретой проверенной на нейтральность дистиллированной воды.

Если вязкость продукта более 75 *Сст* при 50°C, его предварительно смешивают с равным количеством проверенного на нейтральность бензина. Дистиллированную воду в этом случае надо брать в равном объеме с неразбавленным испытуемым нефтепродуктом.

Светлые нефтепродукты (бензин, лигроин, керосин и пр.) не подогревают.

Содержимое делительной воронки взбалтывают в течение 5 мин. После отстоя водную вытяжку сливают в две пробирки, по 1 – 2 мл в каждую.

4. В одну из пробирок с водной вытяжкой испытуемой пробы прибавляют две капли раствора метилового оранжевого и сравнивают цвет водной вытяжки с цветом такого же объема дистиллированной воды, налитой в третью пробирку, в которую добавлено две капли раствора метилового оранжевого. Окрашивание испытуемой водной вытяжки в розовый цвет указывает на наличие в испытуемом продукте водорастворимых кислот.

Во вторую пробирку с водной вытяжкой прибавляют три капли раствора фенолфталеина. Окрашивание раствора в розовый или красный цвет указывает соответственно на слабощелочную или щелочную реакцию.

Если при анализе дизельного топлива, масел щелочной очистки, масел с присадками и неочищенных остаточных нефтепродуктов водная вытяжка покажет щелочную реакцию на фенолфталеин (которая может быть вследствие возможного гидролиза мыл) или если образуется стойкая эмульсия при смешении этих продуктов с водой, производят контрольное испытание холодного продукта путем обработки его нейтральным водным спиртом (1:1), нагретым до 50°C, аналогично выше указанной обработке горячей водой.

Пробы считаются не содержащей свободной щелочи при отсутствии окрашивания водной или спиртоводной вытяжки от фенолфталеина и не содержащей водорастворимых кислот – при неизменяющейся окраске водной вытяжки от метилового оранжевого.

Разгонка светлых фракций нефтей и нефтепродуктов (разгонка по Энглеру).

На рис 3. приводится прибор для разгонки нефтепродуктов и светлых фракций нефти. В приборе имеют следующие части:

1) стеклянная колба Энглера; 2) железный кожух для колбы с толщиной 0,5 мм, укрепленный на штативе и состоящий из двух частей: верхней (съёмной) и нижней (неподвижной), прикрепленной к штативу; 3 – холодильник, приготовленный из цельнотянутой латунной трубки и впаянный в металлическую ванну, снабженную трубками для подачи и отвода воды; 4 – термометр на длинной ножке с делениями от 0 до 3601; с градуировкой при полном погружении через 1°C; 5-мерный цилиндр на 100 мл, градуированный при 20°C; 6 – горелка.

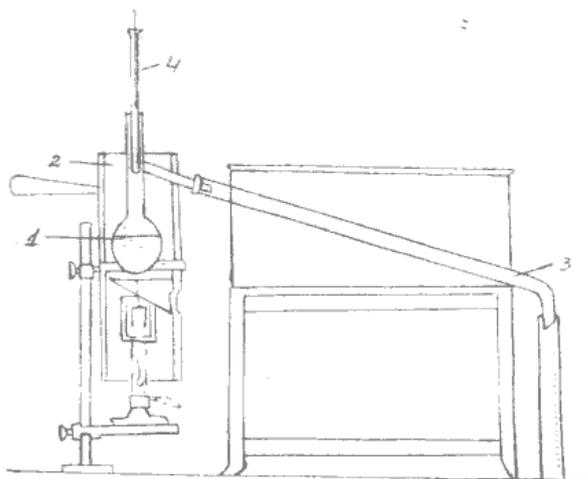


Рис.3. Разгонка по Энглеру Стандартный прибор принятый ГОСТом для разгонки светлых фракций

Осуществляли перегонку следующим образом: нефтепродукт $V = 100$ мл наливали в цилиндр и начинали греть, соблюдая все правила перегонки ГОСТа. После установления начала перегонки определяли температуру кипения каждые 10°C .

Методы определения плотности

Плотность измеряется массой тела, заключенной в единице его объема, и в системе единиц см, г, сек, имеет размерность $\text{г}/\text{см}^3$. Удельный вес представляет собой отношение веса тела к весу воды в том же объеме и является отвлеченным числом, не имеющим размерности. Так как, в системе единиц см, г, сек за единицу массы принимается масса 1 см^3 воды при температуре 4°C , то плотность, выраженная в $\text{г}/\text{см}^3$, будет численно равна удельному весу по отношению к воде при температуре 4°C .

Плотность нефтепродукта относится к нормальной температуре 20°C и к плотности воды при температуре 4°C , принятой за единицу. Эта плотность (в $\text{г}/\text{см}^3$), обозначаемая ρ_{4}^{20} , численно равна удельному весу (представляющему собой отвлеченное число) по отношению к воде при температуре 4°C .

В тех случаях, когда плотность нефтепродукта, по условиям опыта, определяется не при температуре 20°C , а при другой температуре $t^{\circ}\text{C}$, ее

значение ρ_4^t может быть пересчитано в нормальное значение ρ_4^{20} указанным ниже способом.

Плотность нефтепродуктов определяют при заводском контроле, при сдаче приемке с целью определения количества нефтепродукта по его объему (или для обратного пересчета) и в научно-исследовательских работах.

В данной работе плотность топлива определяли пикнометром.

Определение плотности топлива пикнометром

Плотность топлива пикнометром определяют только при нормальной температуре 20° С.

При определении применяется следующая аппаратура:

а) пикнометры с меткой и с капиллярным отверстием в пробке емкостью 5, 10 и 25 мл;

б) термостат (или водяная баня), дающий возможность поддерживать постоянную температуру +20°С с точностью до 0,1° С; в качестве водяной бани. Можно пользоваться химическим стаканом вместимостью не менее 1 л (с мешалкой);

в) термометр ртутный стеклянный с интервалом температур от 0° до +30°С и ценой деления шкалы в 0,1°С;

г) пипетка с вытянутым капилляром.

Для промывки и тарировки пикнометров применяют следующие реактивы:

а) хромовую смесь;

б) спирт этиловый ректифицированный.

в) воду дистиллированную.

Перед определением плотности топлива по возможности обезвоживают и освобождают от механических примесей. Нефтепродукты, находящиеся при температуре 15 – 25°С в твердом состоянии, измельчают на мелкие кусочки.

Для определения плотности топлива пикнометром предварительно устанавливают его «водное число», т.е. массу воды в объеме пикнометра при +20°C.

Перед определением водного числа пикнометр тщательно промывают хромовой смесью, спиртом, дистиллированной водой, сушат и взвешивают с точностью до 0,0002 г. После этого пикнометр наполняют при помощи пипетки дистиллированной свежeproкипяченной и охлажденной до 18 – 20°C водой (пикнометр с меткой – немного выше метки, а с капиллярным отверстием в пробке – доверху) и помещают его в термостат или баню с температурой 20° С, удерживая пикнометр на пробковом поплавке.

Пикнометр выдерживают при 20°C в течение 30 мин. Когда уровень воды в шейке пикнометра с меткой перестанет изменяться, избыток воды отбирают пипеткой или фильтровальной бумагой и вытирают шейку пикнометра внутри. Уровень воды в пикнометре устанавливают по верхнему краю мениска.

В капиллярных пикнометрах вода выступает из капилляра и избыток ее снимают фильтровальной бумагой.

Пикнометр с установленным при 20°C уровнем воды тщательно вытирают снаружи (лучше всего льняной тряпочкой, которая не дает хлопьев) и взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Водное число пикнометра (τ) вычисляют по формуле:

$$m = m_2 - m_1 \dots \dots$$

где, m_2 – масса пикнометра с водой в г, определяемая путем взвешивания;

m_1 – масса пустого пикнометра в г, определяемая путем взвешивания.

Проверку установленного водного числа пикнометра производят не реже одного раза после 20 определений плотности нефтепродуктов.

Определение кинематической вязкости

Приборы

Вискозиметр стеклянный типа ВПЖТ, ВНЖТ или ВПЖ, ВНЖ

Термостат

Резиновая трубка

Водоструйный насос или резиновая груша

Секундомер

Сущность метода заключается в измерении времени истечения определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести. Испытание проводят в капиллярных стеклянных вискозиметрах [4]. Для проведения анализа подбирают вискозиметр с таким диаметром капилляра, чтобы время истечения жидкости составляло не менее 200 с. При этом используют вискозиметры типов ВПЖТ-1, ВПЖТ-2, ВНЖТ (ГОСТ 10028 – 81). Допускается использование вискозиметров типов ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ – 4, ВНЖ (ГОСТ 10028 – 81). В лабораторной практике наиболее распространены вискозиметры Пинкевича типа ВПЖТ – 4 и ВПЖТ – 2.

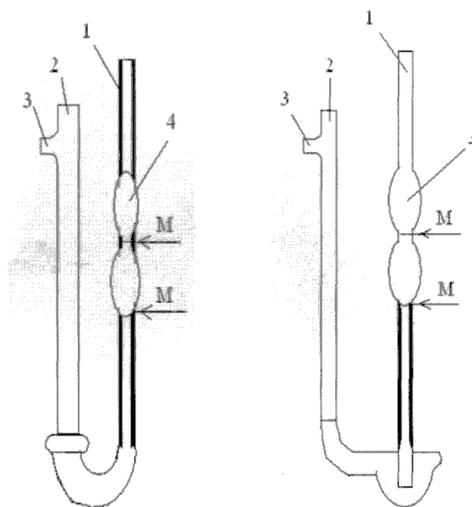


Рис.4. Вискозиметры Пинкевича а – тип ВПЖТ – 4; б – тип ВПЖТ – 2; 1,2 – колено; 3 – отводная трубка; 4 –расширение капиллярной трубки.

Чистый сухой вискозиметр заполняют нефтью (нефтепродуктом). Для этого на отводную трубку 3 надевают резиновую трубку. Далее, зажав

пальцем колено 2 и перевернув вискозиметр, опускают колено 1 в сосуд с нефтью (нефтепродуктом) и засасывают нефть (нефтепродукт) с помощью резиновой груши, водоструйного насоса или иным способом до метки M_2 , следя за тем, чтобы в нефти (нефтепродукте) образовалось пузырьков воздуха. Вынимают вискозиметр из сосуда и быстро возвращают в нормальное положение. Снимают с внешней стороны конца колена 1 избыток нефти (нефтепродукта) и надевают на его конец резиновую трубку. Вискозиметр устанавливают в термостат (баню) так, чтобы расширение 4 было ниже уровня нефти (нефтепродукта). После выдержки в термостате не менее 15 мин засасывают нефть (нефтепродукт) в колено 1, примерно до V_3 высоты расширения 4. Соединяют колено 1 с атмосферой и определяют время перемещения мениска нефти (нефтепродукта) от метки M_1 до M_2 (с погрешностью не более 0,2 с). Если результаты трех последовательных измерений не отличаются более чем на 0,2%, кинематическую вязкость ν , мм²/с, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C\tau,$$

где, C – постоянная вискозиметра, мм²/с; τ – среднее время истечения нефти (нефтепродукта) в вискозиметре, с.

Допускаемые расхождения последних определений кинематической вязкости от среднего арифметического значения не должны превышать следующих значений:

Температура измерения, С: 60 – 30; 30 – 15; 15 – 150

Допускаемое расхождение, %: +2,5; +1,5; +1,2.

3.2. Объекты исследования и обсуждение полученных данных

Объектами исследования были высокосернистые нефти южного Узбекистана.

Изучены условия выделения азотистых соединений многократной обработкой серной кислотой различной концентрации (от 10 до 30%). В результате извлекаются только азотистые основания, а нейтральные азотистые соединения остаются в виде остаточного азота. Характер азотистых соединений пытались определить путем титрования в неводных растворах. Впервые метод титрования для слабых оснований с хлорной кислотой изучен Конантом и Хилом. Затем Дил и др. применили хлорную кислоту для определения азотистых соединений в маслах и нефтях. Начиная с 1950 г. эти исследования стали широко разрабатываться и применяться для группового анализа; были предложены, различные варианты отделения суммы азотистых оснований от других соединений. Все методы основывались на потенциометрическом титровании в неводных растворах. Наиболее полно функционально-групповой анализ азотистых соединений разработан Н.Н.Безингер и Г.Д.Гальперном.

Титрование в среде уксусного ангидрида раствором хлорной кислоты в диоксане позволяет из одной навески нефти дифференцировать последовательно азотистые соединения на две большие группы.

Азотистые основания (алифатические и ароматические амины) содержатся в нефтях в больших пределах: до 60%. В свободных основаниях, азот может быть в виде первичной, вторичной и третичной аминогрупп. В большинстве случаев это — основание ароматического характера с третичным атомом азота.

Нейтральные азотистые соединения составляют большую часть азотистых соединений нефтей (50—80% от общего азота). Состав их еще мало изучен, в то время как из нефтей выделено и идентифицировано около 100 азотистых оснований основного характера.

На основании результатов исследования продуктов, полученных при восстановлении нейтральных азотистых соединений, главным образом третичных аминов, авторы считают, что нейтральные азотистые соединения нефтей нужно отнести к амидам; карбоновых кислот, где атом азота непосредственно связан с ароматической системой. В некоторых нефтях Татарии, Башкирии, Сахалина нейтральные азотистые соединения представлены двузамещенными ароматическими амидами, где в группе CH_2 водороды могут быть замещены на алкильные, арильные и циклогексильные радикалы.

Для выяснения оптимальных условий наиболее полного извлечения азотистых соединений варьировались концентрация кислоты, температура и время перемешивания. При использовании 25%-ной серной кислоты, извлекалось в среднем 25—40% азота от общего азота исходной фракции. Большую часть составляют азотистые соединения нейтрального характера (60—65%). Водно-кислотные вытяжки разлагались щелочью, свободные основания извлекались эфиром или хлороформом. Выход азотистых оснований колеблется от 0,15 до 0,18% на широкую фракцию и примерно 0,06% на нефть.

Азотистые основания, выделенные из широкой фракции джаркурганской нефти, представлены в виде основного азота; это согласуется с данными, полученными при исследовании широкой фракции кокайтинской нефти.

И.У.Нуманов и др. установили, что содержание основного азота в нефтях южного Узбекистана находится в пределах 30—60% от общего азота.

Азотистые основания с ацетатом ртути перемешивались в течение длительного времени (16 час.) при комнатной температуре; выпадал меркурат в виде серого порошка, перекристаллизованный из ледяной уксусной кислоты, т. пл. 248—250° (с разложением). Анализ меркурата на S, N, Hg соответствовал соединению состава $C_{19}H_{23}NS \cdot Hg_2O_8$ (табл. 5). Для выделения тиазола меркурат разлагали 50%-ной HCl, полученное масло извлекали эфиром, и после соответствующей обработки выделено масло желтого цвета с пиридиновым запахом состава $C_{11}H_{11}SN$. Для идентификации был получен пикрат с т. пл. 155° (после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты), по анализу соответствующий пикрату 2-фенилдиметилтиазола, синтезированного из метил-а-хлорэтилкетона и тиабензамида.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие заключения:

1. Несмотря на накоплению к настоящему времени достаточно большего материала о составе и распределении азотсодержащего углеводородного сырья на сегодняшний день наиболее полно охарактеризованы азотсодержащие вещества южного Узбекистанской нефти. Исследования, связанные с изучением распределения и состава групп комплексов в органическом веществе выполнены, преимущественно за рубежом.

2. Азотсодержащие соединения нефти добываемые в странах СНГ можно разделить на две группы: с явно выраженными основными свойствами (их можно извлекать кислотами) и нейтральные, не извлекаемые кислотами.

3. На основе изучения состава нефти южного Узбекистана найдено, что азотсодержащие соединения представляют собой бурю маслянистую жидкость с характерным хинолиновым запахом. Средней элементарный состав – С=83,1 %, Н=9,3 %, N=5.1%; s=2,4 %.

4. Азотсодержащие соединения выделенные из Джаркурганской нефти состоят из сложной смеси алкирированных хинолинов, пиридинов и гидрированных нафтеновых оснований. Они имеют высокую температуру кипения, показатели преломления и удельного веса.

5. В сравнение экспериментально полученных данных с литературными выявлено, что в исследуемых азотистых основаниях имеются алкилхинолины ряда – $C_nH_{2n-11}N$ и имеют число углеродных атомов $C_{13}-C_{15}$ по своим физическим свойствам и производным близким к хинолинам.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Волькенштейн М. В.* Молекулы и жизнь — М., 1965.
2. *Березов Т. Т.* Биологическая химия — М.: Медицина, 1983.
3. *Кнунянц И. Л.* Краткая химическая энциклопедия т.3 — М.: Советская энциклопедия, 1964.
4. *Д. А. Хардин* Пиридин // Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона: В 86 томах (82 т. и 4 доп.). — СПб., 1890—1907.
5. Даффа реакция — Меди// Химическая энциклопедия в 5 томах. — М.: Большая Российская Энциклопедия, 1990. — Т. 2. — 671 с.
6. Reynolds, G. A.; Hauser, C. R. *Org. Syn., Coll. Vol. 3*, p.593 (1955); *Vol. 29*, p.70 (1949).
7. Н.Н.Безингер и Г.Д.Гальперном. «Изучения азотистых соединений».