

СОДЕРЖАНИЕ НОРМАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПАРАФИНАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РОМАШКИНСКОЙ НЕФТИ, И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНОЙ ЧАСТИ ПО ЧИСЛУ УГЛЕРОДНЫХ АТОМОВ

И. СЕРГЕНИ*, Й. ТАМАШ**, и Ж. ХЕГЕДЮШ—ШОМОДИ***

(Поступило 28 III 1969 г.)

Представлено профессором Л. Вайта

Предъявляемые потребителем и все более растущие требования в отношении качества парафинов стимулируют выяснение вопроса, в какой зависимости находятся наиболее важные, с точки зрения применяемости, свойства парафинов — физические и так называемые функциональные¹ — с химическим составом парафинов.

Развитие методики измерения функциональных свойств и применение современных методов структурного анализа делают возможным определение вышеупомянутых зависимостей.

Область температуры полиморфного изменения модификации парафинов и накопившееся в них — при температуре использования — контракционное напряжение тесно связаны друг с другом.²

Последнее — одно из наиболее важных на практике физических (и функциональных) свойств парафинов — неблагоприятно во многих областях применения. Этот недостаток, например, проявляется в растрескивании бумаги, покрытой парафинами [1, 2]. В то же время температурная область полиморфного изменения состояния, происходящего в твердой фазе смеси, в большой мере зависит от ширины области молекулярного веса доли n-парафинов в поступающих в продажу парафинах и от количества постоянно находящихся в них изопарафинов и циклических углеводородов.

На основе вышесказанного данные, характеризующие состав парафинов, очевидно, могут быть использованы и для проведения квалификации парафинов с точки зрения применяемости.

* Кафедра химической технологии Будапештского Технического Университета
** Лаборатория структурных химических исследований Академии наук Венгрии и *** Дунайское Нефтепромышленное предприятие, Сасхаломбатта

¹ Функциональные свойства, по сути дела, также являются физическими свойствами, но при исследовании их проявлений в особых условиях их применения.

² Парафины при застывании приобретают гексагональную кристаллическую структуру. При продолжении охлаждения гексагональная кристаллическая структура преобразуется в орторомбическую. За исключением нескольких случаев отдельных парафиновых углеводородов изменение кристаллической структуры происходит в определенном температурном интервале. Изменение модификации сопровождается 2—4%-ной контракцией [3—7]. Эта контракция создает в парафине механическое напряжение, которое может исчезнуть в тем большей мере, чем шире температурный интервал изменения модификации.

Поэтому нами была поставлена цель определить содержание н-углеводородов в макро- и микрокристаллических парафинах, полученных из ромашкинской нефти, а также исследовать распределение н-парафиновой фракции по числу углеродных атомов. Для осуществления первой задачи применялось разделение с помощью молекулярного сита, для выполнения второй задачи — масс-спектрометрический анализ. Для характеристики исходных веществ и фракций, разделенных с помощью молекулярного сита (части, содержащие н-парафины и свободные от них), нами проводилось измерение показателей преломления и температуры застывания.

1. Разделение на молекулярном сите

Для отделения н-парафинов от смеси углеводородов в настоящее время применяются два метода, а именно: образование карбамидного аддукта и селективная адсорбция на молекулярном сите. Первый метод известен уже приблизительно 20 лет, ему посвящен ряд литературных сообщений [8—10]. Условием точности разделения, в первую очередь, является правильность выбора соотношения н-парафина и мочевины. Если указанное соотношение мало, циклические соединения с длинной боковой цепью и изопарафины, содержащие разветвление на конце цепи, также попадают в часть, содержащую н-парафины, если же вышеупомянутое соотношение слишком велико, все н-углеводороды не образуют аддукта [11—12]. Это обстоятельство затрудняет аналитическое использование карбамидного аддуктного образования, поскольку определение идеального соотношения н-парафина и мочевины представляет собой процесс, требующий слишком продолжительного времени.

Второй метод основывается на селективной адсорбции углеводородов с прямыми цепями на молекулярном сите. Вследствие благоприятных физических и химических свойств естественных или искусственных цеолитов [13], известных под названием молекулярных сит, они получили широкое применение в различных областях химической промышленности [14]. Вследствие их кристаллической структуры они обладают особыми адсорбционными свойствами; на основе размера молекулы или различия полярности они селективно адсорбируют определенные молекулы. Синтетические молекулярные сита 5А со средним диаметром пор 5А адсорбируют из углеводородных смесей только нормальные компоненты. На этом основаны все чаще применяемые технологии получения нормальных парафинов. Обычно способы распространяются на отделение н-парафинов с числом углеродных атомов C_5 — C_{18} , лишь способ Эссо расширяет верхний предел числа углеродных атомов до C_{30} [15].

Адсорбция н-углеводородов молекулярного сита очень селективна. Правда, наблюдалась также небольшая адсорбция 2-метил-алканов при

жестких условиях эксперимента, но их адсорбционная скорость и при 180°C на один порядок меньше, чем адсорбционная скорость соответствующих *n*-алканов при 100°C.

Согласно результатам экспериментов *Ван-дер-Вилья* нафтены, моноароматические и серосодержащие соединения по существу не препятствуют адсорбции *n*-парафинов [16].

Поэтому молекулярные сита могут быть использованы и при количественном определении содержания *n*-парафинов во фракциях нефти с различными температурами кипения [17, 18]. *n*-Парафины с низким молекулярным весом могут быть адсорбированы на молекулярном сите как в газообразной, так и в жидкой фазе. В случае твердых парафинов адсорбция газообразной фазы наталкивается на трудности, поскольку за пределами температуры их кипения может наступить крекинг. Таким образом их адсорбирование производится из кипящего раствора.

На адсорбцию могут влиять несколько параметров. Адсорбционная скорость *n*-парафинов уменьшается с увеличением молекулярного веса. Например, в одинаковых экспериментальных условиях время адсорбции *n*-дотриаконтана в четыре раза больше, чем в случае *n*-эйкозана [19]. С увеличением количества адсорбента адсорбционная скорость может быть увеличена, в то же время слишком большое соотношение адсорбента и *n*-парафина уменьшает селективность адсорбции. Температура адсорбции определяется точкой кипения применяемого растворителя.

Исходя из исследования оптимальных условий адсорбации, О'Коннор и Норрис [19] в аналитических целях успешно разделили парафин, содержащий углеводороды C_{20} — C_{32} , на нормальную и ненормальную фракции. Часть их способа, касающаяся адсорбции нормальных парафинов из изооктана на молекулярном сите 5А, была нами успешно применена.

Для обеспечения возможностей испытания *n*-парафинов следовало снова количественно получить адсорбировавшиеся *n*-парафины. Обратное получение *n*-парафинов, адсорбировавшихся с большой адсорбционной энергией в пористой системе молекулярного размера, может осуществляться двояким образом: одним из способов является десорбция с применением вытесняющего материала, вторым — разрушение молекулярного сита с последующей экстракцией органических веществ. Нами применялся более простой способ вытеснения, разработанный нами вариант которого был направлен на более полное и быстрое обратное получение парафинов.

Разделение на молекулярном сите, кроме испытания макрокристаллических парафинов, применялось нами и для определения содержания *n*-углеводородов в микрокристаллических парафинах (церезин). В связи с вышесказанным мы не располагали литературными данными.

Для характеристики эффективности разделения нами были использованы измеренные при 80°C показатели преломления, температура застывания,

Таблица 1

Характеристики использованных для испытания исходных веществ

Номер образца	Макрокристаллический парафин		Микрокристаллический парафин
	1	2	3
Температура застывания С° по методу ротации	52,5	58	70—75
n_D^{20} МС 11726—53	1,4265	1,4295	1,4420
Молекулярный вес (по Милльсу), М	355	390	570
Удельный вес d_4^{20}	0,7701	0,7800	0,8058
Содержание масла, % АСТМ D 721—56Т	0,33	0,40	3,38
Асимметрическая величина	2	0,5	10
Циклическая величина	1,5	4	6
Суммарная величина	3,5	4,5	16
Цвет	белая	белая	желтая охра
Запах	—	—	слабый

молекулярные веса, полученные по методу Милльса [20]³, а также введенные Гросом и Гродде [21] асимметрические, циклические и суммарные величины.⁴

Промышленным сырьем исследованных образцов были полученные из легких и средних масел ромашкинской нефти парафиновые гачи, а также петролатум из остаточного масла, полученного пропановой деасфальтизацией. Парафиновые гачи были очищены от масла лабораторным пропариванием.

Полученные таким образом сырые парафины были дополнительно очищены серной кислотой и отбеленной землей, очистка петролатума от масла проводилась в двух фазах смесью бензол : толуол : ацетон в соотношении

³ Метод Милльса основывается на эмпирической связи, существующей между показателем преломления, измеренным при 80°С, температурой застывания и средним молекулярным весом. Определение среднего молекулярного веса производится на основе номограммы, изображающей эту зависимость.

⁴ Асимметрическая циклическая и суммарная величины в случае углеводородов, содержащих кольцо и ответвления, их величина будет большей или меньшей положительной величиной в зависимости от количества колец и ответвлений. Их расчет может производиться по следующей формуле:

$$A_i = 311 \frac{M}{M+95} - 205 - 9,75 \text{ C}^\circ \text{ застывания}$$

$$Gy_i = 10^3 d_4^{20} - \left(511 + 311 \frac{M}{M+95} \right)$$

$$Sz_i = 2 \cdot 10^3 (n_4^{20} - 1,400) - 0,84 \text{ C}^\circ \text{ застывания}$$

1 : 1 : 1. Соотношение растворителя масла в обеих фазах составляло 5 : 1. Фильтрация первой фазы происходила при $+15^{\circ}\text{C}$, второй — при $+25^{\circ}\text{C}$.

В наших исследованиях мы пользовались очищенным от масла сырьем. Наиболее важные характеристики отдельных образцов указаны в таблице 1.

Из образцов брали навеску в 2 г. Точность взятия навески составляла 1 мг. Образцы растворяли в 100 мл изооктана. (Изооктан предварительно очищали от примесей *n*-углеводородов, очистку производили в газообразной фазе в колонне, заполненной молекулярным ситом Линде типа 5А, при температуре 175°C). Образцы 1 и 2 растворяли при комнатной температуре;

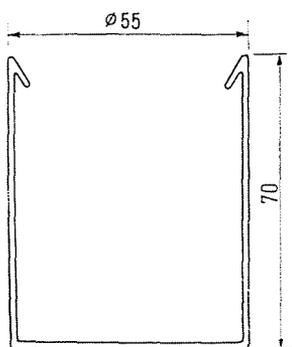


Рис. 1

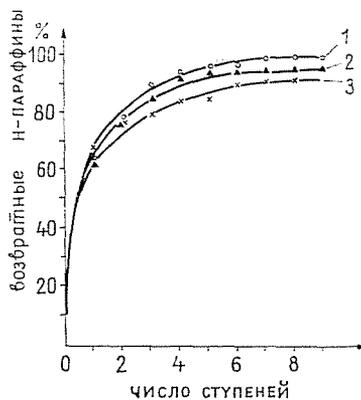


Рис. 2

в интересах полного растворения образца 3 раствор нагревали до 50°C . После полного растворения к образцам добавляли 40 г предварительно активированного молекулярного сита типа Линде 5А. Молекулярное сито предварительно активировали при температуре 450°C под давлением 16—20 мм рт. ст. в течение 3 часов. Величина зерен молекулярных сит составляла $1/16$ дюйма. В интересах того, чтобы адсорбция *n*-парафинов с числом углеродных атомов выше C_{20} была полной, парафиновые растворы, содержащие молекулярные сита, кипятили в шлифованной конической колбе с применением дефлегматора на песчаной бане в случае макрокристаллических парафинов в течение 4, а в случае микрокристаллических парафинов в течение 6 часов. При дальнейшем увеличении продолжительности адсорбции — как показали предварительные эксперименты — остающиеся в растворителе «ненормальные» парафины количественно не уменьшаются.

После адсорбции *n*-углеводородов с молекулярного сита сцеживали изооктановый раствор. Как остающееся на нутч-фильтре молекулярное сито, так и приемник фильтрата дважды промывали 25 мл очищенного от *n*-углеводородов изооктана при 75°C , а соединенные растворы в специальном стакане (см. 1. рисунок) выпаривали на водяной бане до постоянного веса. За

постоянный вес нами принимается вес образца, который после дальнейшей 3-часовой выпарки показывал весовое уменьшение менее 1 мг.

Вытеснение н-углеводородов, адсорбированных на молекулярных ситах, проводили н-гексаном. По имеющемуся опыту, предложенные О'Коннором и Норрисом замачивание при комнатной температуре в течение 500 часов в 1 литре н-гексана и периодическое встряхивание также не дают хорошего результата. Таким образом нам удалось получить лишь 30% адсорбированного вещества.⁵ Поэтому нами была введена более эффективная, многоступенчатая десорбция, проводящаяся при более высокой температуре и состоящая в следующем. В конической колбе на песчаной бане с применением дефлегматора в течение 10 часов кипятили молекулярное сито, насыщенное н-парафинами, со 100 мл н-гексана. После этого проводили фильтрацию на

Таблица 2
Данные разделения парафина на молекулярном сите

Номер образца	1		2		3	
	г	%	г	%	г	%
Навеска	2,000	100,0	2,000	100,0	2,000	100,0
Часть, не адсорбированная на молекулярном сите	0,185	9,4	0,346	17,3	1,565	78,3
Часть, адсорбированная на молекулярном сите	1,815	90,6	1,654	82,7	1,435	21,7
Часть, полученная обратно десорбцией	1,781	89,1	1,551	77,7	0,391	19,6
Полученная обратно из молекулярного сита часть в %-ах адсорбированной части	—	98,5	—	94,2	—	89,8

нутч-филт্রে в горячем состоянии, двукратную промывку 25 мл теплого н-гексана, фильтрат и промывочную жидкость сливали в специальный стакан, затем проводили выпарку на водяной бане до постоянного веса. В интересах извлечения еще не десорбированных из молекулярного сита н-парафинов вышеописанный процесс получения повторили. Экстракт, полученный во второй ступени, соединяли с полученным ранее; после выпарки наблюдалось увеличение веса, что означало, что повторение десорбции было успешным. Вопреки этому, в молекулярном сите и после вторичного извлечения оставались н-парафины, вследствие этого нами применялись дальнейшие десорбционные ступени. Десорбцию считали практически законченной в том случае, если после следующей десорбционной ступени увеличение соединенных экстрактов не превышало 1 мг. Эффективность многоступенчатой десорбции показана на рисунке 2.

⁵ По мнению автора, на которого делается ссылка, в течение того же времени возможно обратное получение 95% парафина, адсорбированного на молекулярном сите.

Как видно из рисунка 2, у макрокристаллических парафинов после 9, а в случае микрокристаллических парафинов после 8 десорбционных ступеней десорбция закончена.

Материальный баланс разделения на молекулярном сите приведен в таблице 2. Данные представляют собой среднюю величину результатов по крайней мере двух параллельных экспериментов. Количество адсорбированных и неадсорбированных частей было определено из остатка выпарки филтратата. Как можно установить из данных таблиц 1 и 2, полученная снова из молекулярного сита часть с увеличением молекулярного веса уменьшается.

Таблица 3

Характеристики разделенных на молекулярном сите фракций

Номер образца	Показатель преломления при 80°C	Показатель преломления при 90°C	Ротационная температура застывания, °C	Молекулярный вес	Асимметрическая величина	Циклическая величина	Суммарная величина
1. сырье	1,4265	1,4235	52,5	355	2	1,5	3,5
нормальная часть образца	1,4256	1,4226	52,5	353	0,5	0,5	1,0
ненормальная часть образца	1,4320	1,4290	40,0	375	14	10	24
2. сырье	1,4295	1,4265	58	390	0,5	4	4,5
нормальная часть образца	1,4284	1,4253	61	392	0	0	0
ненормальная часть образца	1,4340	1,3202	46	396	11,5	9,5	21
3. сырье	1,4410	1,4384	70—75	570			
нормальная часть образца	1,4414	1,4384	79	605			
ненормальная часть образца	1,4390	1,4379	71	550			

Характеристики фракций, полученных в ходе разделения (таблица 3) подтверждают эффективность разделения на молекулярном сите. Хорошо показывают это в случае микрокристаллических парафинов расхождения величин температуры застывания и показателя преломления адсорбированных и неадсорбированных частей по сравнению друг с другом и с исходным веществом. Поскольку известно, что в случае одинакового молекулярного веса *n*-парафины без ответвлений имеют наиболее высокую температуру застывания, ответвления и кольца в одинаковой мере уменьшают ее. В случае показателей преломления положение обратно вышеописанному.

У 3-го образца расхождение показателей проявляется в правильном направлении только у температуры застывания, в то же время как изменение, наблюдаемое в случае показателей преломления, лишь незначительно, и его направление противоположно предлагаемому. Это, по нашим предположениям, является следствием того, что встречающиеся в микрокристаллических

парафинах гетероатомные соединения собираются в неадсорбированной части.

Из асимметрических, циклических и суммарных величин, высчитываемых из величин температуры застывания, показателя преломления и среднего атомного веса, можно сделать вывод, что нормальная часть образцов 1 и 2 практически не содержит «ненормальных» компонентов. У 3-го образца вследствие наблюдаемой у показателя преломления — уже упомянутой — аномалии расчет не может быть произведен. Отсутствие в «ненормальной» части *n*-парафинов с помощью этих показателей доказать невозможно. С этой целью нами применялись приведенные ниже результаты масс-спектрометрических анализов.

В соответствии с вышесказанным адсорбированная на молекулярном сите фракция может рассматриваться в качестве смеси *n*-парафинов. В соответствии с этим содержание *n*-парафинов в микрокристаллических парафинах в 1-м образце составляет 90,6%, во 2-м же образце — 82,7%. Содержание *n*-парафинов микрокристаллического образца всего 21,7%.

2. Определение распределения нормальной части 1-го образца по числу углеродных атомов с помощью масс-спектрометра

Масс-спектрометрический анализ смесей высокомолекулярных органических соединений возможен с помощью действующего в режиме с высокой температурой масс-спектрометра, который, наряду с соответствующей чувствительностью и разрешающей способностью располагает системой напуска образца, необходимой для количественного испарения испытуемого образца при пониженном (10^{-1} — 10^{-2} мм рт. ст.) давлении, его испытания в газобразном состоянии. При наличии подобного аппарата открывается возможность и для аналитического испытания встречающихся в нефтяной промышленности многокомпонентных смесей с высокой температурой кипения, что доказывается большим числом (см., например, [22—24]) разработанных в этой области методов высокотемпературного масс-спектрометрического испытания. Значительную часть этих методов — сюда относится и способ, пригодный для определения распределения числа углеродных атомов в смесях, содержащих только нормальные парафиновые углеводороды [22] — составляют так называемые методы «молекулярных ионов» (parent peak method). Их общей характеристикой является то, что в ходе оценки масс-спектра смесей опираются на соотношения интенсивности пиков молекулярных ионов и не принимают во внимание так называемые фрагментные ионы, которые образуются вследствие диссоциации части молекулярных ионов. Применяемость этого метода становится возможной вследствие того, что в масс-спектре какого-либо компонента смеси, содержащего *n*-углеродных атомов, наряду с на-

блюдаемым у массового числа C_nH_{2n+2} максимумом молекулярных ионов, фрагментные максимумы ионов могут быть обнаружены у массовых чисел C_mH_{2m+1} , C_mH_{2m} или же C_mH_{2m-1} , C_mH_{2m-2} . (Здесь $m = n$, $n-1$, $n-2$). Из этого следует, что в масс-спектре смеси таких углеводородов пики молекулярных ионов компонентов с меньшим числом углеродных атомов не перекрываются фрагментными пиками с большим числом углеродных атомов. Это определение при строгом рассмотрении справедливо лишь для так называемой моноизотопной системы. Наблюдаемый масс-спектр парафинов вследствие содержания соответствующего количества тяжелых изотопов ^{13}C и 2H более сложен, поскольку наступает перекрытие изотопов. Поэтому в ходе оценки масс-спектров из измеренного полиизотопного спектра следует рассматривать данные моноизотопных интенсивностей, т. е. такой спектр, который мог бы быть получен, если бы парафины были построены только из ^{12}C и 1H . Этот пересчет может быть проведен при знании общей формулы ионов и распределении изотопов.

Вторая существенная проблема метода вызвана тем, что в случае нормальных парафинов вероятность ионизации молекул, а также стабильность молекулярных ионов, наступающая под влиянием бомбардировки электронами, зависит от длины углеродной цепи. Это влияет на относительную интенсивность пика молекулярных ионов, касающегося компонентов. Поэтому для определения распределения по молекулярному весу или числу углеродов необходимо также знание относительных коэффициентов чувствительности в отношении пиков молекулярных ионов. (Эти коэффициенты дают соотношения интенсивностей пика молекулярных ионов такой смеси, которая содержит испытуемые компоненты в эквимольном количестве.) Относительная чувствительность в небольшой мере зависит от условий измерения: от температуры ионизационной камеры, от ионизирующей электронной энергии, от конструкции ионного источника, от геометрического расположения, следовательно, характерна и для применяемого типа прибора. Поэтому для проведения точных измерений они должны быть определены для данных условий [24].

Для наших испытаний величины относительных коэффициентов чувствительности, относящихся к пикам молекулярных ионов, были взяты из таблицы [25] Полякова и Хмельницкого. Те данные, которые касаются нормальных парафинов с числом углеродных атомов между 13 и 32, определяли также с помощью прибора типа МН-1303, при используемых нами параметрах, одинаковых с условиями измерения. Справедливость использования в нашем случае этих калибровочных данных подтвердилась и проведенным в целях проверки испытанием смеси, содержащей $n-C_{22}H_{46}$ и $n-C_{26}H_{54}$ в известном молярном соотношении; в ходе испытания соответствующее данное чувствительности, сообщенное в [23], было воспроизведено с точностью до 2%.

Измерения производились масс-спектрометром типа МН-1303. Этот прибор располагает секторно-магнитным отклонением однолучевым действием, съемка масс-спектров происходит при изменении силы магнитного поля, при ионсоускорительном напряжении в 2 кв. В ходе измерений температура системы напуск образца и температура источника ионов поддерживалась на 200°C. Энергия ионизирующих электронов 50 эв, ток эмиссии вольфрамового катода был постоянным и составлял 1,5 ма, в качестве выпускной щели ионного источника применялось отверстие шириной 0,1 мм. Разделяющая способность прибора в ходе измерений соответствовала величине $(M/\Delta M) 5\% \approx \approx 480$.

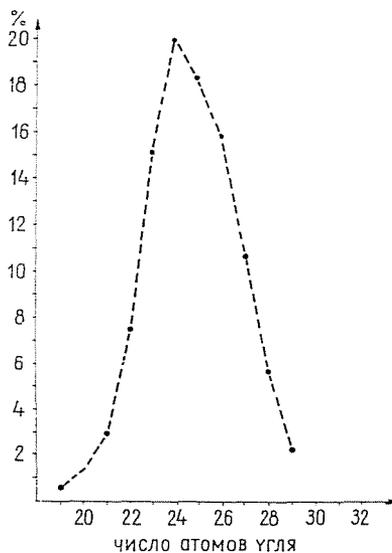


Рис. 3

Необходимые для расчета интенсивности пика моноизотопных молекулярных ионов данные соотношения изотопов были взяты из [26].

Данные масс-спектрометрических измерений, относящихся к нормальной части парафинового образца 1, приведены в таблице 4. Во втором столбце этой таблицы показаны величины интенсивности, пересчитанные для моноизотопного случая максимумов молекулярных ионов, по шкале, нормированной для наиболее интенсивного ионного пика. Данные представляют собой средние величины результатов двух параллельных серий измерений. Средняя случайная ошибка средней величины $\pm 1\%$, за исключением пиков с малым числом углеродных атомов (C_{21} , C_{20} и C_{19}), ошибка которых в отдельных случаях может достигать и 2–5%, поскольку величина моноизотопной интенсивности этих пиков была получена путем вычитания изотопных пиков фрагментных ионов с очень высокой по сравнению с первыми интенсивностью.

В 3-ем столбце таблицы приведены относительные коэффициенты чувствительности, взятые из [25], по шкале, отнесенной к *n*-гексадекану. Их точность обычно равна 2%. Распределение по числу углеродных атомов, рассчитанное с помощью применения данных чувствительности, показано в 4-ом столбце таблицы и на рисунке 3.

Из данных этого распределения по числу углеродных атомов для нормальной части образца 1 получена величина среднего молекулярного веса $M = 349$. Сравнив этот результат с данными среднего молекулярного веса, получаемыми по методу Милльса (табл. 3), можно заметить хорошее совпадение. (Отклонение прибр. 1%).

Заметим, что масс-спектрометрическое определение распределения числа углеродов парафинов, полученных из образцов 2 и 3, при вышеописанных условиях было невозможным, поскольку указанные образцы содержали также *n*-парафины с углеродным числом свыше 32. В отношении последних мы не располагали соответствующими калибровочными данными. Испарение компонентов с высоким молекулярным весом и, в первую очередь, испарение нормальной части 3-его образца может происходить лишь при температуре значительно выше 200°C (поскольку в указанной нормальной части вероятно и наличие компонентов выше C_{40}). Это означает и то, что для испытания этих образцов была необходима калибрация, относящаяся к соответствующей температуре, охватывающая всю область молекулярных весов, определение относительного коэффициента чувствительности.

Масс-спектрометрический анализ был использован и для проверки эффективности разделения, которая проводилась следующим образом:

Таблица 4

Число углеродных атомов	Относительная интенсивность	Относительный коэффициент чувствительности	Распределение компонентов по числу углеродных атомов (3)
19	0,048	0,784	0,6
20	0,103	0,719	1,4
21	0,194	0,656	2,9
22	0,452	0,597	7,4
23	0,836	0,542	15,0
24	1,000	0,489	19,8
25	0,823	0,440	18,2
26	0,635	0,393	15,8
27	0,379	0,350	10,5
28	0,175	0,311	5,5
29	0,058	0,274	2,1
30	0,023	0,241	0,9

Известно, что среди предельных углеводородов с более высоким числом углеродных атомов (выше C_{20}) только в масс-спектре углеводородов нормального строения появляются молекулярные ионы при массовом числе C_nH_{2n+2} , предельные углеводороды разветвленного строения дают фрагментные (осколочные) ионные пики с массовым числом, меньше по сравнению с первым. (Это является следствием меньшей стабильности углеродной цепи.)

Это обстоятельство было использовано нами для подтверждения отсутствия нормальных парафинов в остающейся в ходе разделения на молекулярном сите «ненормальной» части.

С этой целью был снят масс-спектр «ненормальных» частей образцов 1 и 2 в области массовых чисел, превосходящих C_{19} , в выше упомянутых условиях, затем полученный полиизотопный спектр был пересчитан на моноизотопные величины. В полученном таким образом моноизотопном спектре у массовых чисел C_nH_{2n+2} ионные пики не появлялись. Этот результат является непосредственным доказательством того, что полученная в ходе разделения на молекулярном сите «ненормальная» часть, как это было описано в 1-м разделе настоящей работы, не содержит нормальных компонентов.

Резюме

Парафины, полученные из легкого, среднего и остаточного масла ромашкинской нефти с помощью молекулярного сита были разделены на нормальные и ненормальные группы углеводородов.

Адсорбция нормальных групп на молекулярном сите проводилась в горячем изоктановом растворе, десорбция же горячим *n*-гексаном с помощью многоступенчатого вытеснения.

Селективность разделения подтверждалась, с одной стороны, чистотой фракции нормальных парафинов, с другой стороны, отсутствием *n*-парафинов в ненормальной фракции. Для подтверждения вышесказанного были использованы расчеты, построенные на основе традиционных эмпирических зависимостей, а также масс-спектрометрический анализ.

С помощью масс-спектрометра было проведено исследование распределения *n*-парафинов по числу углеродных атомов.

Литература

1. FONTANA, R. J.: J. Phys. Chem. **57**, 222 (1953).
2. TURNER, W. R.; BROWN, D. S.; HARRISON, D. V.: Ind. Eng. Chem. **47**, 1219 (1955).
3. WEST, C. C.: J. Am. Chem. Soc. **59**, 742 (1937).
4. KOLWOORT, C. C. H.: Inst. Petrol. Technologists **24**, 338 (1938).
5. WEST, C. D.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **10**, 627 (1938).
6. JOHNSON, J. F.: Ind. Eng. Chem. **46**, 1046 (1954).
7. EDWARDS, R. T.: Petroleum **22**, 45 (1959).
8. BENGEN, F.; SCHLENK, W.: Experimentia **5**, 200 (1949).
9. BÁTHORY, J.: 25-й Выпуск мафки (1952)
10. LOMMERZHEIM, W.: Erdöl und Kohle **7**, 212 (1954).
11. BÁTHORY, J.; ORSZÁGH, I.; ÉRDI, M.: 95-й Выпуск мафки
12. HOOD, A.; CLERC, K. J.; O'NEAL, N. J.: Ins. Petroleum **45**, 168 (1959).

13. BARRER, R. M.: Diffusion in and through solids. Oxford, Oxford University Press 1952.
14. HERSH, C. K.: Molecular Sieves. New York, Reinhold 1961.
15. GÖRÖG, É.; KLOPP, G.; SÜTÖ, J.: Magyar Kémikusok Lapja **23**, 199 (1968).
16. VAN DER WIEL, A.: Erdöl und Kohle- Erdgas- Petrochem. **18**, 632 (1965).
17. NELSON, K. H.; GRIMES, M. D.; HEINRICH, B. J.: Anal. Chem. **29**, 1027 (1957).
18. O'CONNOR, J. G.; NORRIS, M. S.: Anal. Chem. **32**, 701 (1960).
19. O'CONNOR, J. G.; DUROW, P. H.; NORRIS, D. V.: Anal. Chem. **34**, 82 (1962).
20. MILLS, L. V.; HIRSCHLER, A. K.; KURCZ, S. S.: Ind. Eng. Chem. **38**, 442 (1946).
21. GROSZ, H.; GRODDE, K. H.: Öl und Kohle 419 (1942).
22. HOOD, A.; O'NEAL, M. J.: Status of applications of mass spectrometry to heavy oil analysis. Advances in Mass Spectrometry, p. 175. Waldron, Pergamon Press, London 1959.
23. Полякова, А. А., Хмельницкий, Р. А.: Введение в масс-спектрометрию органических соединений. Изд. Химия, Москва (1966).
24. BEYNON, J. H.: Mass spectrometry and its applications to organic chemistry. Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1967.
25. Полякова, А. А., Хмельницкий, Р. А.: Введение в масс-спектрометрию органических соединений. Изд. Химия, Москва 1966, стр. 167.
26. BEYNON, J. H.; WILLIAMS, E.: Mass and abundance tables for use in mass spectrometry. Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1964.

Dr. István SZERGÉNYI Budapest, XI. Budafoki út 8.

Dr. József TAMÁS Budapest, VIII. Puskin u. 11—13.

Zsuzsa SOMOGYI-HEGEDÜS Százhalombatta, Vengrija