

ХИМИЯ

Академик С. С. НАМЕТКИН, Е. С. ПОКРОВСКАЯ и Т. Г. СТЕПАНЦЕВА

ОБ УГЛЕРОДАХ РЯДА НАФТАЛИНА МАЙКОПСКОЙ НЕФТИ

Недавно нами было опубликовано исследование с применением пикратного метода углеводородов ряда нафталина в керосиновых фракциях от 190 до 252° сурханской легкой масляной нефти (1). Продолжая работу по характеристике нефтей различных месторождений в отношении содержания в них простейшей полициклической ароматики, мы произвели исследование с применением того же метода керосина из майкопской нефти (из третичных отложений, Сев. Кавказ).

Керосин, имевший $d_4^{20} = 0,8440$, $n_D^{20} = 1,4717$, температуру вспышки 70°, температуру застывания —6° и содержащий 30% ароматики, был разогнан из колбы с колонкой Гальперна один раз на 10-градусные и два раза на 5-градусные фракции, которые после общей характеристики были обработаны несколько раз 10—15% пикриновой кислоты при нагревании на водяной бане. Осадки пикратов фильтровались после вымораживания. Однако и после указанных трех разгонок эти первичные пикраты, полученные из фракций от 185 до 205°, плавились в довольно широких пределах и из них не удалось выделить чистого пикрата нафталина. Поэтому несколько порций пикратов из фракции от 185—190° до 200—205°, имевшие т. пл. от 135 до 149°, были разложены перегонкой с водяным паром. В водном отгоне выпали кристаллы нафталина, которые после перекристаллизации имели т. пл. 79—80° и состав $C_{10}H_8$ (анализ). Пикраты, выделенные в дальнейшем из других фракций, тоже разлагались перегонкой с водяным паром или обработкой щелочью. Выделенное масло подвергалось соответствующему исследованию для идентификации его углеродных компонентов.

Из некоторых фракций масла были вновь получены пикраты (вторичные), точки плавления которых давали дополнительные указания на присутствие тех или иных углеводородов. Полученные данные приведены в табл. 1.

Из фракций 215—225° было выделено вещество с т. пл. 31—32° состава $C_{11}H_{10}$ (анализ). Эти данные полностью соответствуют β -метилнафталину.

Пикрат, полученный из жидкой части исследованной фракции, имел т. пл. 118—120° и представлял собой, повидимому, смесь пикратов α - и β -метилнафталинов, смесь которых (1:1) имеет т. пл. 121—122° (4). Из фракции 250—255° было выделено масло с т. кип. 262—264° и составом $C_{12}H_{12}$ (анализ). Константы этого вещества хорошо совпадают с указанными в литературе для 1,6-диметилнафталина; т. кип. 264°, $d_4^{20} = 1,0017$, $n_D^{20} = 1,6072$, т. застывания —17—15°, т. пл. пикрата от 111 до 114° (3).

Таблица 1

Обработка пикриновой кислотой фракций майкопского керосина и свойства углеводородов, выделенных из пикратов

| Т. кип. фракции керосина в °C | % углеводо- рода на фр. | Т. пн. пикратов в °C | Свойства углеводородов, выделенных из пикратов | | | | Т. пл. пикра- тов (вторич- ных) в °C |
|--|----------------------------|----------------------|---|-------------------------------|------------|---------------|--|
| | | | т. кип. в °C | т. пл. и застыван. в °C | d_4^{20} | n_D^{20} | |
| 185—190 | 142—149 | | | | | | |
| 190—195 | 135—146 | | | | | | |
| 195—200 | 2,3 | 144—148 | объед. для разлож. | | 79—80 | | |
| 200—205 | 3,6 | 137—143 | | | | | |
| 215—220 | 6,2 | 115—118; 114—115 | объед. | 235—240 | 34—32 | | 116—118 |
| 220—225 | 6,4 | 113—115; 113—118 | для разлож. | 237—240 240—244 | 30—32 | | 118—120 |
| 250—255 | 8,5 | 110—113; 104—108 | | 262—264 | —16 —18 | 1,0025 1,6090 | 113—115 |
| 260—265 | 8,5 | 111,5—113,5 | | 264—268 | —32 | 1,0025 1,6083 | 117,5—119,5 |
| 105—110, 2 мм | 6,1 | 110—115,5 | объед. для разлож. | 274—280 | | 1,0003 1,6062 | 120—122 |
| 110—115, 2 мм | 6,5 | 110—115 | | 280—286 | —36 | 1,0006 1,6052 | 122—123 |
| 120—125, 2 мм | | 125—127 | | 290—300 | —36 | 1,0121 1,6165 | |
| 120—125, 2 мм | 2,8 | 128,132 | | | не заст. | | |
| 125—130, 2 мм | | | объед. для разлож. | 300—310 | —36 | 1,0240 1,6212 | 134—136,5 |
| 130—135, 2 мм | 3,2 | 123—125 | | 310—320 | +92—94 | | |
| | | 126—129 | | | | | |

Во фракциях 260—265° и 265—270°, судя по константам выделенного масла с т. кип. 264—268, присутствует 1,7-диметилнафтилин, для которого в литературе приведены следующие свойства: т. кип. 263°, $d_4^{20} = 1,0115$, $n_D^{20} = 1,6083$, т. застывания —28,5°, т. пл. пикрата от 114—117° до 123—124° (3).

Из фракций керосина с т. кип. 105—110° и 110—115° при 2 мм через пикраты было выделено масло, кипевшее при 280—286° и показавшее состав $C_{13}H_{14}$ (анализ). Т. пл. 122—123° пикрата, полученного из этой фракции масла, совпадает с температурой плавления пикрата 1,2,6- trimетилнафтилина. Присутствие указанного углеводорода, жидкого при обычновенной температуре, во фракции 280—286° вполне возможно.

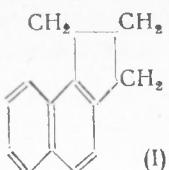
Для масел, выделенных через пикраты из фракций от 120—125° до 130—135° при 2 мм, наблюдается резкое повышение удельных весов и показателей преломления.

Фракция 300—310°

Найдено %: С 91,78, 91,79; Н 8,16, 8,11

Тетраметилнафталин $C_{14}H_{16}$. Вычислено %: C 91,24; H 8,76

Эти данные можно объяснить примесью к присутствующим в указанных фракциях алкилнафталинам углеводородов более сложной структуры, имеющих, помимо конденсированных ароматических циклов, нафтеновые кольца в сопряженном положении, как, например, в циклопентанонафталине (I):



Появление подобной нафтеновой группировки влечет за собой резкое повышение указанных констант; так, 1,2-цикlopентанонафталин имеет т. кип. 296°, $d_4^{20} = 1,066$ и $n_D^{20} = 1,6290$, 5-этилнафтен — т. кип. 310°, $d_4^{20} = 1,0407$ и $n_D^{20} = 1,6117$; α -тетрагидрофенантрен — т. кип. 307° при 737 мм, $d_4^{20} = 1,080$ (4).

Все указанные углеводороды образуют кристаллические пикраты. Таким образом, выделенное масло с т. кип. 300—310° вполне может содержать гомологи нафталина в смеси с какими-либо углеводородами указанного типа.

Пикрат красного цвета, полученный из фракции масла 300—310°, после нескольких перекристаллизаций имел т. пл. 134—136,5° и состав $C_{20}H_{19}O_7N_3$ (анализ), соответствующий пикрату тетраметилнафталина. Т. пл. 134—136,5 близка к точке плавления 133—134° пикрата 1,2,6,8-тетраметилнафталина (5), однако вопрос об идентичности полученного нами пикрата с пикратом указанного гомолога нафталина нельзя считать окончательно решенным, поскольку мы имели дело лишь с очень малым количеством смеси углеводородов, повидимому, разного типа, из которой трудно было выделить совершенно индивидуальный пикрат.

Фракция масла 310—320° при охлаждении застывала в кристаллическую массу. Из нее удалось выделить небольшое количество (около 0,01 г) кристаллического вещества с т. пл. 92—94°.

Найдено %: С 93,24, 93,10; Н 6,25, 6,03

Большое содержание углерода указывает на какую-то сложную полициклическую систему.

Выводы

Нами установлено, что в керосиновом погоне майкопской нефти содержатся в довольно значительных количествах нафталины, метилнафталины 1,6, 1,7 и другие диметилнафталины, триметилнафталины и высшие гомологи нафталина вместе с другими полициклическими углеводородами более сложной структуры.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
6 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. С. Наметкин, Е. С. Покровская и Т. Г. Степанцева, ДАН, 17, № 5 (1949). ² R. Meuerg. W. Meuerg, Ber., 52, 1249 (1919). ³ A. S. Bailey, K. C. Bignell, R. A. Hancock, S. H. Mogrell and J. C. Smith, Journ. Inst. Petr., 34, 677 (1948). ⁴ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 1947, 3, 132, 137. ⁵ L. Ruzicka u. L. Ehmann, Helv. Chim. Acta, 16, 314 (1933).