

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

К ХАРАКТЕРИСТИКЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЭМБЕНСКИХ НЕФТЕЙ

По вопросу о содержании в нефтях конденсированных ароматических углеводородов в литературе имеются значительные разногласия. С одной стороны, было высказано мнение, впрочем недостаточно обоснованное, что „конденсированная ароматика встречается лишь в немногих нефтях“⁽¹⁾. С другой стороны, имеются решительные высказывания, что „производные конденсированной ароматики и нафтенов по меньшей мере преобладают в керосиновых и газойлевых фракциях прямойгонки“⁽²⁾. В одной работе⁽³⁾ описана фракция нефти, ароматические углеводороды которой, кипящие в пределах от 218 до 260°, состоят почти исключительно из нафтилена и его гомологов.

Подобные разногласия имеют причиной недостаточность данных по химическому составу керосиновых и масляных дистиллятов.

Для выяснения интересного вопроса о конденсированных ароматических углеводородах в нефтях мы проводим в настоящее время систематическое изучение ароматической части керосиновых погонов из нефей различных месторождений, и в первую очередь на содержание в них углеводородов ряда нафтилена, применяя при этом хорошо разработанный пикратный метод.

Нами уже было установлено, что керосины некоторых кавказских нефей, а именно сурханская легкая масляная и майкопская, богаты углеводородами указанного ряда и содержат их в количестве, достигающем 15—20% от всей ароматики⁽⁴⁾.

В настоящей работе произведено аналогичное исследование двух нефей района Эмбы, доссорской и макатской, и доказано практически полное отсутствие в них нафтилена и его гомологов. Подобное сопоставление нефей различных месторождений показывает резкое их различие в отношении содержания углеводородов одного и того же ряда.

Исследуемые керосины разгонялись на десятиградусные фракции, которые обрабатывались небольшим количеством (0,5—2,0%) пикриновой кислоты по способу, описанному нами ранее⁽⁴⁾, затем определялись температуры плавления выделенных осадков и смешанных проб с пикриновой кислотой.

Керосин доссорской нефти (из юрских отложений) имел $d_4^{20} = 0,8260$, $n_D^{20} = 1,4555$, темп. заст. — 20° и содержал 12% ароматики. Он был разогнан на десятиградусные фракции, кипевшие от 160° при атмосферном давлении до 150° при 3 мм с удельными весами от $d_4^{20} = 0,7928$ до $d_4^{20} = 0,8734$ и показателями преломления от $n_D^{20} = 1,4390$ до $n_D^{20} = 1,4795$.

Таблица 1

Обработка пикриновой кислотой фракций керосина
доссорской нефти

Кип. фракции в °C	Т. пл. осадка в °C	Т. пл. смешан. пробы с пикриновой кислотой в °C	Смесь с индивид. углеводородами ряда нафталина	Т. пл. пикрата в °C
190—200	122—123	122,5—123	Фр. 190—200° + + 0,5% нафталина	149—149,5; смешан. пробы с пикратом нафта- лина 149—150
200—210	122—123	122,5—123		
210—220	122—123	122,5—123		
220—230	122—123	122,5—123	Фр. 220—230° + + 0,5% β -метилнафталина	105—107
230—240	111—114			
240—250	122—123	121—122		
250—260	121,5—122,5	122—123		
260—270	121—122	121—122	Фр. 260—270° + + 0,3% 2,6-диме- тилнафталина	110—140
270—280	100—105			
130—150	102—105			
при 3 мм				

Как видно из табл. 1, при обработке пикриновой кислотой фракций 190—200°, 200—210°, 210—220° и 220—230° выпадала чистая пикриновая кислота. Все осадки после кристаллизации имели точки плавления 122—123° и с пикриновой кислотой депрессии не давали, откуда следует, что они не содержали ни нафталина, ни его гомологов. Из фракции 230—240° было выделено очень небольшое количество пикрата с т. пл. 111—114°. В этой фракции содержится, повидимому, какой-то гомолог нафталина.

Из фракции 240—250°, 250—260° и 260—270° выпадала опять-таки только чистая пикриновая кислота, а из фракций 270—280° и 130—150° при 3 мм были получены пикраты светлокоричневого цвета, по внешнему виду не похожие на пикраты гомологов нафталина и имеющие точки плавления 100—105° и 102—105°. В этих двух последних фракциях, видимо, содержались какие-то ароматические углеводороды с конденсированными циклами.

Для окончательной проверки отсутствия в исследованных продуктах нафталина и его гомологов к фракции 190—200° было прибавлено 0,5% нафталина. Из этой смеси при обработке ее пикриновой кислотой был получен чистый пикрат нафталина с т. пл. 149—149,5, который не дал депрессии с пикратом чистого нафталина. При прибавлении к той же фракции 0,2% нафталина были получены неясные результаты. Выпадала почти чистая пикриновая кислота.

К фракции 220—230° было прибавлено 0,5% β -метилнафталина. Был выделен пикрат с т. пл. 105—107°, которая довольно далека от температуры плавления пикрата β -метилнафталина (116—117°), но может указывать на смесь его с пикриновой кислотой.

К фракции 260—270° было прибавлено 0,3% 1,6-диметилнафталина (т. пл. пикрата 140°). Пикрат плавился в широких пределах 110—140°. Количество его было слишком мало для очистки.

Эти опыты показали, что углеводороды ряда нафталина в количестве 0,3—0,5% легко открываются пикратным методом.

Керосин из нефти месторождения Макат (из юрских отложений) имел $d_4^{20} = 0,8315$, $n_D^{20} = 1,4580$, температуру вспышки $+46^\circ$, температуру застывания ниже -20° и содержал 19% ароматических углеводородов. Керосин был разогнан на одиннадцать десятиградусных фракций от 180 до 290° , имевших удельный вес от $d_4^{20} = 0,8155$ до $d_4^{20} = 0,8685$ и показатели преломления от $n_D^{20} = 1,4485$ до $n_D^{20} = 1,4750$. Фракции от 200 — 210° до 280 — 290° были обработаны 0,5—1,0% пикриновой кислоты. Во всех случаях выделялась только чистая пикриновая кислота, как это видно из табл. 2.

Таблица 2

Обработка пикриновой кислотой фракций керосина макатской нефти

Т. кип. фракции в $^\circ\text{C}$	Т. пл. осадка в $^\circ\text{C}$	Т. пл. пробы с пик- риновой кислотой в $^\circ\text{C}$	Смесь с индивид. углеводородами ряда нафталина	Т. пл. пикрата в $^\circ\text{C}$
190—200	122—123	122,5—123	Смесь фракц. 190 — 200° и 200 — 210° + 0,5% нафталина	148,5—150
200—210	122—123	122,5—123		
210—220	{ 121—122	122—123,5	Смесь фракц. 220 — 230° и 230 — 240° + 0,5% β -метилнафталина	109—113
220—230				
230—240	122—123	122—123,5		
240—250	121—122	122—123,5		
250—260	{ 121,5—122,5	122—123,5		
260—270				
270—280	122—123	123—123,5		
280—290	121—122,5	122—123		

Обработка пикриновой кислотой искусственных смесей фракций 190 — 200° + 200 — 210° с 0,5% нафталина и фракций 220 — 230° + 230 — 240° с 0,5% β -метилнафталина показала, что при подобном незначительном содержании указанных углеводородов они легко могут быть обнаружены в виде пикратов.

Выводы

1. Керосиновый погон доссорской нефти не содержит нафталина и почти совершенно не содержит его гомологов. Некоторое количество этих последних присутствует во фракции 230 — 240° . Во фракциях 270 — 280° и 130 — 150° при 3 мм, видимо, также содержатся конденсированные ароматические углеводороды.

2. Керосиновый погон макатской нефти совершенно не содержит ни нафталина, ни его гомологов.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
28 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ T. Coșciug, Petr. Zs., **31**, No. 41, 5 (1935). ² A. Sachanep, The Chemical Constitution of Petroleum, 1945, p. 223. ³ C. D. Nenitzescu, D. A. Isăcescu и A. C. Tsopescu, Oesterreich. Chem. Ztg., **42**, No. 18—20, 350 (1939). ⁴ С. С. Наметкин, Е. С. Покровская и Т. Г. Степанцова, ДАН, **67**, № 5 (1949); **73**, № 4 (1950).