

Л. М. РОЗЕНБЕРГ

## О ДЕКАЛИНЕ И ЕГО ГОМОЛОГАХ В СУРАХАНСКОЙ МАСЛЯНОЙ НЕФТИ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 6 VIII 1951)

На присутствие нафтеновых углеводородов в кавказской нефти впервые было указано В. В. Марковниковым (1). Выделенные из нефти нафтеновые углеводороды, входящие в состав бензиновых фракций, относятся, главным образом, к ряду циклогексана и циклопентана. При переходе к керосиновым фракциям значительно усложняется их углеводородный состав; кроме моноциклических нафтенов, появляются нафтены более сложного строения — бициклические. О присутствии последних в нефти в литературе встречаются самые общие, недостаточно убедительные высказывания.

Изучение нафтеновых углеводородов крайне затруднено из-за отсутствия надежных методов их разделения и идентификации.

В настоящее время в лаборатории химии нефти им. С. С. Наметкина проводится систематическое изучение нафтеновых углеводородов в керосинах различных нефтей Советского Союза, в первую очередь, на содержание в них декалина и его гомологов\*.

В качестве объекта исследования взят был индивидуальный керосин из легкой сураханской масляной нефти с т. кип. 139—312°,  $d_4^{20} = 0,8434$ ,  $n_D^{20} = 1,4692$ , содержащей непредельных 1,9%, ароматических 28,0%, нафтенов 56,0%, парафинов 14,1%.

Дезароматизированный керосин подвергался разгонке на узкие фракции на колонке. Первые 10 фракций отобраны при 30 мм, последние 3 — при 10 мм рт. ст. Всего было отобрано 13 фракций в температурном интервале 170—300° (при атмосферном давлении).

Показатели преломления выделенных фракций — от  $n_D^{20} = 1,4352$  до  $n_D^{20} = 1,4615$  и с плотностью от  $d_4^{20} = 0,7873$  до  $d_4^{20} = 0,8342$ .

Все фракции в дальнейшем подвергались исчерпывающей дегидрогенизации на платинированном угле. Ароматические углеводороды, образовавшиеся в результате дегидрогенизации гексаметиленовых, были количественно отделены от нафтено-парафиновой части с помощью молекулярно-адсорбционной хроматографии.

Параллельно в тех же фракциях определялось количество ароматических углеводородов методом сульфирования 100% серной кислотой. Как видно из табл. 1, сходимость полученных результатов очень хорошая.

Отделение ароматических углеводородов моноциклических от конденсированных на силикагеле протекает четко, что видно из рис. 1. Нафталин и его гомологи идентифицировались через пикраты.

\* Экспериментальная часть выполнена при участии П. А. Никитиной и И. С. Генех.

Групповой состав фракций после дегидрогенизации (в вес. %)

Т. кип. фракций в ° при 760 мм	Установлено методом				Потери
	сульфирования		адсорбции		
	ароматич.	нафтены + + парафины	ароматич.	нафтены + + парафины	
170—185	28,56	71,44	28,50	70,0	1,5
185—195	33,30	67,70	32,85	65,15	2,0
195—210	37,28	62,72	35,42	62,58	2,0
210—225	30,10	69,90	28,1	70,0	1,9
225—232,5	29,73	70,27	28,5	70,0	1,5
232,5—240	26,79	73,21	27,5	70,0	2,5
240—247,5	24,40	75,60	24,0	73,8	2,2
247,5—255	20,33	79,67	21,0	76,0	3,0
255—262,5	24,58	75,42	24,0	75,0	1,0
262,5—272,5	—	—	—	—	—
272,5—285	22,03	77,97	20,0	78,26	1,74
285—292,5 } 292,5—300 }	19,32	80,68	18,4	79,8	1,8

Были выделены пикраты нафталина, смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталина и 1,6-диметилнафталина, температуры плавления которых соответствовали литературным данным (см. табл. 2). Для всех трех пикратов определялся элементарный состав.

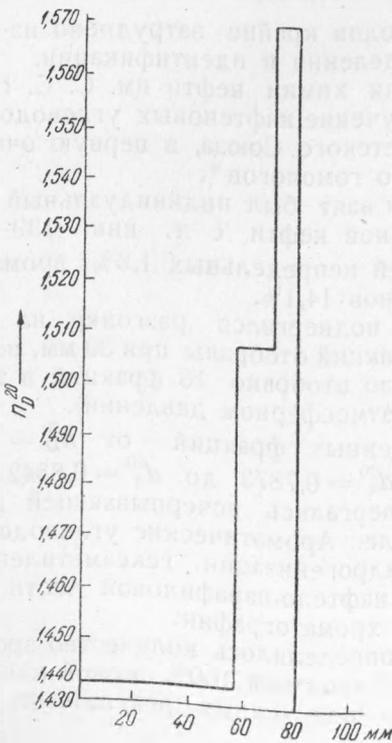


Рис. 1. Фракция 195—210°

Таблица 2  
Свойства выделенных пикратов

Т. кип. фракций в ° при 760 мм	Т. пл. выделенных пикратов в °
170—185	149
185—195	148—149*
195—210	148
	115—116**
210—225	115—116
	111,2—113
225—232,5	111—113
232,5—240	110,5—112,8***
240—247,5	111,5—113,2
247,5—255	111—113
255—262,5	110,9—112,1
262,5—285	—
285—292,5 } 292,5—300 }	111,9—113

\* Соответствует пикрату нафталина.

\*\* Соответствует пикрату  $\beta$ -метилнафталина. В литературе есть указание (\*), что примеси  $\alpha$ -метилнафталина до 30% не повышают температуры плавления  $\beta$ -метилнафталина.

\*\*\* Соответствует 1,6-диметилнафталину.

Пикрат нафталина

Найдено %: С 53,83; Н 3,05; N 11,81  
Вычислено %: С 53,78; Н 3,08; N 11,37

Пикрат метилнафталина

Найдено %: С 54,9 9; Н 3,69; N 11,37  
 $C_{17}H_{18}O_7N_3$ . Вычислено %: С 54,9 7; Н 3,53; N 11,32

Пикрат 1,6-диметилнафталина

Найдено %: С 56,11; Н 3,80; N 10,99  
 $C_{18}H_{16}O_7N_3$ . Вычислено %: С 56,09; Н 3,92; N 10,90

Крайне ограниченное количество пикратов не позволило выделить обратно углеводороды.

Количественное содержание циклогексановых и декалиновых углеводородов во фракциях приводится в табл. 3.

Таблица 3

Содержание шестичленных моно- и бициклических нафтенов в сураханском керосине (в вес. %)

№ фракции	Т. кип. фракции в ° при 760 мм	Сумма нафтенов	На фракцию		На керосин	
			нафтены		нафтены	
			циклогексановые	декалиновые	циклогексановые	декалиновые
1	170—185	28,56	18,30	10,26	0,63	0,35
2	185—195	32,85	8,75	24,1	0,27	0,76
3	195—210	35,42	13,76	21,66	0,57	0,89
4	210—225	28,1	15,1	13,0	0,82	0,71
5	225—232,5	28,5	19,63	8,87	0,62	0,28
6	232,5—240	27,5	18,4	9,10	0,36	0,12
7	240—247,5	24,0	20,67	3,33	0,27	0,06
8	247,5—255	21,0	20,13	0,87	0,38	0,014
9	255—262,5	25,0	24,41	0,59	0,33	0,008
10	262,5—272,5	—	—	—	—	—
11	272,5—285	20,0	19,49	0,51	0,60	0,015
12	285—292,5	18,4	18,06	0,34	0,76	0,014
13	292,5—300					

На основании выделенных пикратов нами установлено в керосине сураханской масляной нефти присутствие декалина, смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилдекалинов и 1,6-диметилдекалина, другие гомологи отсутствуют.

С. С. Наметкиным, Е. С. Покровской и Т. Г. Степанцовой<sup>(6)</sup> из той же нефти были выделены нафталин, смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -метилнафталинов и 1,6-диметилнафталин.

Наличие аналогичных гомологов декалина и нафталина в сураханской нефти представляет большой интерес как с точки зрения изучения состава керосина, так и для выяснения вопроса генетической связи между углеводородами, входящими в состав нефти.

Можно предположить, что дальнейшее исследование бициклических нафтенов ряда декалина в керосиновых погонах нефтей различных месторождений поможет установить существование закономерности одновременного присутствия углеводородов ряда декалина и нафталина.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
30 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. В. Марковникон и В. Оглоблин, ЖРФХО, 13, 179 (1881); 14, 36 (1882); 15, 237, 307 (1883). <sup>2</sup> T. Coscing, Petr. Zs., 34, № 17, 5 (1938). <sup>3</sup> J. Gavatu. J. Irimescu, Ber., 75, 820 (1942). <sup>4</sup> R. Meyer u. W. Meyer, Ber., 52, 1249 (1919). <sup>5</sup> С. С. Наметкин, Е. С. Покровская и Т. Г. Степанцова, ДАН, 67, 847 (1949).