

С. С. НИФОНТОВА, Р. Я. СУЩИК и А. А. СУЧКОВА

ОБ УГЛЕВОДОДАХ РЯДА ДЕКАЛИНА ДОССОРСКОЙ НЕФТИ

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 3 V 1952)

Сведения о природе нафтеновых углеводородов высококипящих фракций советских нефтей ограничены. Проведенные исследования в этой области дают, в основном, представление о количественном содержании нафтеновых углеводородов, мало касаясь их химического строения (1). С 1950 г. в лаборатории им. С. С. Наметкина ведутся работы по исследованию нафтеновых углеводородов керосиновых погонов различных советских нефтей. В первую очередь в них изучаются углеводороды ряда декалина.

В настоящей работе нами были использованы, в основном, два метода: дегидрогенизационный катализ по Н. Д. Зелинскому (2) и пикратный метод, позволяющий идентифицировать образовавшуюся в процессе дегидрирования простейшую конденсированную ароматику. В качестве объекта исследования был взят керосин доссорской нефти (юрских отложений). Он имел d_4^{20} 0,8260, n_D^{20} 1,4553, т. заст. ниже -30° и содержал 12% ароматических углеводородов. Керосин был разогнан на 10-градусные фракции, кипевшие от 170 до 300° при атмосферном давлении. Всего было отобрано 13 фракций.

Дезароматизация фракций проводилась обработкой 3 объемами 98,4% серной кислоты при получасовом взбалтывании с последующей перегонкой в вакууме над металлическим натрием. n_D^{20} выделенных фракций от 1,4367 до 1,4650 и d_4^{20} от 0,7915 до 0,8504. Дезароматизированные керосиновые фракции подвергались исчерпывающему дегидрированию в слабом токе водорода при температуре $300-305^\circ$ над платино-железным катализатором, нанесенным на активированный уголь, приготовленный по инструкции Института органической химии АН СССР.

Присутствие гексаметиленовых углеводородов в исследованных фракциях подтверждается наличием ароматических углеводородов, образовавшихся в результате дегидрирования, на что указывали повышение показателя преломления и плотности и понижение анилиновых точек. Для идентификации образовавшихся в процессе дегидрирования простейших конденсированных ароматических углеводородов особенно успешным оказалось применение пикратного метода (3), широко используемого в работах лаборатории им. С. С. Наметкина при изучении простейших конденсированных ароматических углеводородов в различных керосинах (4). Каждая фракция в отдельности нами многократно обрабатывалась сухой пикриновой кислотой при нагревании и с последующим вымораживанием пикратов при температуре -20° . Температура плавления и элементарный состав выделенных нами пикратов из фракций доссорского керосина приведены в табл. 1.

Пикраты из фракций $190-200^\circ$, $200-210^\circ$ и $210-220^\circ$, близкие по температуре плавления и составу, объединялись для разложения слабой щелочью. В результате было выделено масло, кипевшее при

Свойства выделенных пикратов

Т. кип. фракции в °	Т. пл. пикрата в °	Элемент. состав в %				
		С	Н	N		
190—200	114—115	} объедин. для разл.	55,10	3,45	11,47	$C_{17}H_{13}O_7N_3$. Вычисл. %: С 54,97; Н 3,63; N 11,32
200—210	114—116		55,01	3,55	11,44	
210—220	113—114,5	}	55,01	3,75	10,91	$C_{18}H_{15}O_7N_3$. Вычисл. %: С 56,09; Н 3,92; N 10,90
220—230	113—114,5		54,99	3,43	10	
230—240	111—113,5	} объедин. для разл.	56,11	3,81	10,96	$C_{18}H_{15}O_7N_3$. Вычисл. %: С 56,09; Н 3,92; N 10,90
230—240	111—113,5		56,07	3,92	10,91	
240—250	118—119,5	} объедин. для разл.	56,05	3,97	10,73	$C_{18}H_{15}O_7N_3$. Вычисл. %: С 57,16; Н 4,29; N 10,52
	122—123,5		56,09	3,98	10,77	
240—250	117—118,5	} объедин. для разл.	56,25	4,03	—	$C_{18}H_{15}O_7N_3$. Вычисл. %: С 57,16; Н 4,29; N 10,52
	121—122		56,09	3,98	—	
250—260	119—120,5	}	56,56	3,97	—	$C_{18}H_{15}O_7N_3$. Вычисл. %: С 57,16; Н 4,29; N 10,52
—	130—131,5		56,61	4,00	—	
	130—131,5		57,42	4,24	—	
			57,26	4,06	—	

239—244° при 760 мм. Его константы: d_4^{20} 1,0097; n_D^{20} 1,6120; т. заст. — 12°.

Найдено %: С 92,74, 93,05; Н 7,14, 7,01

$C_{11}H_{10}$. Вычислено %: С 92,91; Н 7,09

Анализ показывает, что масло отвечает метилнафталину, однако его физические константы указывают на смесь α - и β -метилнафталина.

Из фракций с т. кип. 220—230°, 230—240° путем разложения пикратов с т. пл. 111—113° было выделено масло со следующими константами: т. кип. 268—264°; d_4^{20} 1,0024; n_D^{20} 1,6085; т. заст. — 17°.

Найдено %: С 92,22, 92,08; Н 7,84, 7,88

$C_{12}H_{12}$. Вычислено %: С 92,26; Н 7,74

Литературные данные для 1,6-диметилнафталина: т. кип. 264°; d_4^{20} 1,0017; n_D^{20} 1,6072; т. заст. — 17—15° (5).

Таким образом, выделенный нами углеводород по своим константам соответствует 1,6-диметилнафталину.

Пикраты с т. пл. 117—118,5°, 119—120,5° и 122—123,5° были выделены в незначительных количествах и для разложения объединялись вместе. В результате было получено масло с т. кип. 250—268°; d_4^{20} 1,0045; n_D^{20} 1,6100, т. заст. ниже — 28°.

Найдено %: С 91,99, 91,98; Н 7,92, 7,7

$C_{12}H_{12}$. Вычислено %: С 92,26; Н 7,74

Полученное масло по элементарному составу отвечает диметилнафталину, но приведенные константы указывают на смесь изомеров.

Крайне ограниченное количество пикрата с т. пл. 130—131,5° не позволило выделить из него обратно углеводород.

Поступило
3 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Химический состав нефтей и нефтяных продуктов, 1935, стр. 136, 157; Советские нефти. ² Н. Д. Зелинский, ЖРХО, 43, 1220 (1911). ³ J. F. Birch and W. S. Norris, J. Chem. Soc., 2445 (1923). ⁴ С. С. Наметкин, Е. С. Покровская и Т. Г. Степанова, ДАН, 67, 847 (1949); 73, 715 (1950); 74, 169 (1950). ⁵ A. S. Bailey, K. C. Breuant and R. A. Hancock, J. Inst. Petrol., 33, 503 (1947).