

З. Т. ЗОНОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ СЛАНЦЕВОГО КРЕКИНГ-КЕРОСИНА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 20 VIII 1953)

Объектом настоящего исследования является крекинг-керосин, полученный путем каталитического крекинга на алюмосиликатном катализаторе средней нейтральной фракции дегтя прибалтийских горючих сланцев.

Крекинг проводился при 450° с объемной скоростью 0,5 при продолжительности цикла 30 мин. Керосин имел следующие характеристики: элементарный состав в %: С 88,47, Н 10,24, N 0,05, S 0,75, O (по разности) 0,49; сульфидующихся 68%; иодное число (по Маргошецу) 9,25; дает красные пикраты.

Керосин в количестве 1440 г подвергался разделению на компоненты методом адсорбционной хроматографии на силикагеле марки АСМ с активностью 10—13. При этом было получено 6 фракций, характеристика которых дана в табл. 1. 5-я фракция, содержащая преимущественно конденсированные ароматические углеводороды, разгонялась на колонке точной ректификации при 9 и 3 мм. Остаток выше 350° разгонялся при 2 мм из колбы с дефлегматором. Всего было получено 36 фракций, кипящих в пределах от 205 до 425° (пересчитано на давление 760 мм). Во всех жидких фракциях содержалась сера в количестве от 0,51 до 2,33%.

Кристаллические фракции и кристаллы, полученные из жидких фракций путем вымораживания, перекристаллизовывались несколько раз из

Таблица 1

Характеристика фракций, полученных из крекинг-керосина
путем хроматографии

№ фракции	Фракция	Количество		n_D^{20}	d_4^{20}	Элементарный состав в %			Сульфид %
		в г	в %			С	Н	S	
1	Парафины и нафты	393,5	27,3	1,4397	0,7904	85,06	14,91	0	0
2	Ароматические углеводороды I	143,5	10,0	1,5025	0,8800	88,00	11,07	0,23	98,8
3	Ароматические углеводороды II	83,3	5,7	1,5282	—	—	—	—	100
4	Ароматические углеводороды III	165,7	11,5	1,5650	—	—	—	—	100
5	Полициклич. аромат. углеводороды	555,7	38,7	1,6000	1,0227	90,76	8,15	1,23 S+O	100
6	Смолы	47,7	3,3	—	—	89,70	7,0	3,3	—

этилового спирта до получения кристаллов, плавящихся в интервале не более 1°. Они были идентифицированы по элементарному составу и температуре плавления пикратов. Идентификация жидких конденсированных углеводородов была затруднена из-за содержания во фракциях серы, которая входила в соединения, способные давать пикраты.

Известно, что тионафтен и его гомологи по своим константам очень близки к нафталину и его гомологам и обладают способностью давать пикраты. При окислении тионафтена перекисью водорода образуется сульфон и некоторое количество смолообразных веществ (1).

Исходя из предположения, что присутствующая во фракциях сера входит в состав соединений ряда тионафтена, для обессеривания была применена обработка их H_2O_2 . С этой целью фракция в растворе ледяной уксусной кислоты смешивалась с 3-кратным (против теории) количеством H_2O_2 и нагревалась 1/2 часа на водяной бане. Продукт реакции или перегонялся над металлическим натрием или фильтровался через силикагель. Таким путем достигалось полное удаление сернистых соединений.

Обессеренные фракции растворялись в 5-кратном количестве спирта и обрабатывались сухой пикриновой кислотой по методу С. С. Наметкина, Е. С. Покровской и Т. Г. Степанцевой (2). Пикраты очищались перекристаллизацией из спирта и разлагались щелочью в эфирном растворе. Углеводороды перегонялись над металлическим натрием. Свойства выделенных углеводородов приведены в табл. 2.

Сравнивая приведенные в таблице константы выделенных веществ с константами индивидуальных углеводородов, можно сделать следующие заключения.

1. Кристаллическое вещество, выделенное из фракции, кипящей при 97—102°/9 мм, является нафталином (т. кип. 218°, т. пл. 80°, т. пл. пикрата 149°) (3).

$C_{10}H_8$. Вычислено %: С 93,70; Н 6,30

2. Кристаллическое вещество, вымороженное из фракции, кипящей при 102—110°/9 мм, является β-метилнафталином (т. кип. 241°, т. пл. 34,5°, т. пл. пикрата 116—117° и 115,8°) (4).

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

Жидкий продукт, полученный из той же фракции через пикрат, соответствовал смеси α- и β-метилнафталинов (4,5) (температура плавления смесей их лежит в пределах 115—141°). Судя же по температуре застывания, это была смесь 33% α- и 67% β-метилнафталинов (6).

3. Кристаллическое вещество, выделенное из фракции 122—123,5°/9 мм, является 2,6-диметилнафталином (т. пл. 110—110,5°, т. кип. 261° и т. пл. пикрата 141—142°) (7).

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

Константы выделенного из той же фракции жидкого вещества хорошо совпадали с данными для 1,6-диметилнафталина (т. заст. — 17, — 15°, т. кип. 262—263°; n_D^{20} 1,6072, d_4^{20} 1,0017 и т. пл. пикрата 110—111°) (7).

4. Кристаллическое вещество из фракции, кипящей в пределах 126—130°/9 мм, является 2,3-диметилнафталином (т. пл. 104—105°, т. кип. 265—266°, т. пл. пикрата 122—123°) (7).

Константы выделенного из той же фракции жидкого вещества хорошо совпадали с данными для 1,7-диметилнафталина (т. заст. — 14, — 28°, т. кип. 263°, n_D^{20} 1,6083, d_4^{20} 1,0115 и т. пл. пикрата 123—124°) (7).

5. Из фракции, кипящей в пределах 133—136°/9 мм, путем дробной кристаллизации было выделено 0,025 г оранжево-желтого пикрата

Таблица 2

Характеристика конденсированных ароматических углеводородов, выделенных из узких фракций полициклических ароматических углеводородов (фракция 5 табл. 1)

Т. кип. фр. при 9 мм в °	Свойства выделенных углеводородов						Т. пл. вторичного пикрата в °
	г. кип. в °С	т. заст. в °	n_D^{20}	n_D^{20}	С, %	Н, %	
97—102	—	79,5—80	—	—	93,50; 93,54	6,41; 6,42	147—148
102—110 кр.	240	34,5	—	—	93,17	6,94	114,5—115
110—118	—	10	—	1,6123	92,85; 93,00	7,15; 7,01	115—119
122—123,5 кр.	259	109,6	—	—	92,34; 92,00	3,18; 7,84	141—141,4
122—123,5	259	—15,5; —17	1,0014	1,6060	92,13; 92,54	7,86; 7,73	110—112
126—130	263—265	104,2—104,6	—	—	92,34; 92,14	7,84; 7,93	122,5—123
126—130 кр.	263—265	—28; —32	1,0110	1,6105	92,18; 92,18	7,73; 7,79	122—123
133—136	270	—	—	—	—	—	153—154
133—136	270	—	—	1,6026	91,95; 91,76	8,06; 8,33	90—100
136—141	—	—	—	—	57,63; 57,38*	4,52; 4,52	141°
141—144	275—280	—20; —32	0,9968	1,6040	91,13; 91,31	8,37; 8,34	113—115
144—147	281—285	99—100	—	—	91,78; 91,72	8,46; 8,28	131—131,2
147—151	—	—	—	1,6117	91,60; 91,78	8,33; 8,28	123—126
151—156	287	—	1,0083	1,6080	91,68; 91,58	8,38; 8,58	153—156
159,5—163,4	—	—	1,0117	1,6103	91,28; 91,30	8,76; 8,80	136—136,5
159,5—163,5 кр.	—	189,5—190	—	—	91,36; 91,28	8,70; 8,80	178
163 при 9 мм —154 при 3 мм	—	—	1,0430	1,6240	92,20; 92,20	7,86; 7,80	140—141

* С и Н для пикрата.

с т. пл. 153—154°, что соответствует пикрату 1,8-диметилнафталина, имеющего т. пл. пикрата 156° (7).

Элементарный состав углеводородов, выделенных из той же фракции через пикраты, соответствует смеси ди- и триметилнафталинов.

$C_{13}H_{14}$. Вычислено %: С 91,71; Н 8,29

6. Светлооранжевый пикрат из фракции 136—141°/9 мм по температуре плавления и элементарному составу соответствовал пикрату 1,3,7-триметилнафталина*.

$C_{13}H_{14} \cdot C_6H_3O_7N_3$. Вычислено %: С 57,13; Н 4,29

7. Фракция, кипящая в пределах 141—144°/9 мм, обессеривалась кипячением с металлическим Na, благодаря чему в масле, полученном при разложении пикрата, содержалось 0,2% S. Можно думать (судя по температуре плавления пикрата), что основную массу этого масла составляет 1,3,6-триметилнафталин, имеющий т. пл. пикрата 115°.

8. Кристаллическое вещество из фракции, кипящей в пределах 144—147°/9 мм, представляло собой 2,3,6-триметилнафталин (т. пл. 102° (8) и 92—93°; т. кип. 286° и т. пл. пикрата 130°).

9. Фракция, кипящая в пределах 147—151°/9 мм, содержала жидкие триметилнафталины.

* Константы триметилнафталинов взяты из Словаря органических соединений.

10. Фракция, кипящая в пределах 151—156°/9 мм, содержала (судя по элементарному составу) смесь три- и тетраметилнафталинов с преобладанием последних, так как наивысшая температура плавления пикратов триметилнафталинов 147°.

11. Кристаллическое вещество из фракции, кипящей в пределах 159,5—163,5°/9 мм, представляло 2,3,6,7-тетраметилнафталин (т. пл. 191°, т. пл. пикрата 179—180°) (9).

В этой же фракции обнаружены и другие жидкие тетраметилнафталины.

$C_{14}H_{16}$. Вычислено %: С 91,24; Н 8,76

12. Во фракции, кипящей от 163,5°/9 мм до 154°/3 мм, судя по элементарному составу, высокому показателю преломления и удельному весу, весьма вероятно присутствие углеводородов, имеющих, помимо конденсированных ароматических циклов, также конденсированные нафтеновые кольца. Появление подобной группировки влечет за собой резкое повышение указанных констант; так, 1,2-циклопентан-нафталин имеет т. кип. 296°, d_4^{20} 1,066 и n_D^{20} 1,6290; 5-этилаценафтен т. кип. 310°, d_4^{20} 1,0407 и n_D^{20} 1,6117; α -тетрагидрофенантрен т. кип. 307°/737 мм, d_4^{20} 1,080 (10). Все указанные углеводороды дают пикраты.

Общая характеристика фракций, кипящих от 154°/3 мм до 217°/2 мм, представлена в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика высококипящих фракций полициклических ароматических углеводородов

Т. кип. в вакууме в ° и давление в мм	Т. кип. при * атм. давл. в °	n_D^{20}	Элементарный состав в %				
			С	Н	S	сумм	О по разности
154—159/3	322—330	1,6230	91,05	7,82	0,51	99,38	0,62
166—173/3	340—350	1,6503	91,12	7,13	0,85	99,10	0,90
173/3—196/2	350—395	1,6642	91,22	7,14	0,90	99,26	0,74
207—217/2	410—425	1,6717	91,48	7,16	0,80	99,44	0,56
Выше 217	Выше 425	—	91,80	6,71	0,65	99,16	0,84

* Пересчитано по номограмме.

На основании приведенных данных можно сделать заключение, что основную массу высококипящих фракций представляют, повидимому, три- и тетрациклические углеводороды с примесью сернистых и кислородных соединений.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
4 V 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Lanfry, C. R., 8, 519 (1912). ² С. С. Наметкин, Е. С. Покровская, Т. Г. Степанцева, ДАН, 73, 715 (1950); 67, 847 (1949). ³ F. Beilstein, Handb. d. Organ. Chem., 5, 533 (1922); 6, 272 (1923). ⁴ S. H. Morrell, G. B. Pickering, J. S. Smith, J. Inst. Petr., 34, 677 (1948). ⁵ R. Meyer, W. Meyer, Ber., 52, 1249 (1919). ⁶ H. Haldenwanger, Ueber die Zusammensetzung der Methylnaphtalinfraktion des Steinkohlenteers, 1939. ⁷ A. S. Bailey, K. S. Bryant et al., J. Inst. Petr., 33, 503 (1947). ⁸ O. Kruber, Ber., 72, 1973 (1939). ⁹ O. Kruber, A. Raeithel, Chem. Ber., 85, 327 (1952). ¹⁰ G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, 4, 1947, p. 132, 133, 137.