

Академик А. В. ТОПЧИЕВ, Л. М. РОЗЕНБЕРГ, Н. А. НЕЧИТАЙЛО
и Е. М. ТЕРЕНТЬЕВА

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОЧЕВИНЫ С *n*-ПАРАФИНАМИ *

Методы прямого определения того или иного класса или типа углеводородов с одновременным их выделением являются весьма ценными. К таким методам углеводородного анализа нефтяных фракций относится, избирательное комплексообразование мочевины с *n*-парафинами.

Впервые исследования о способности мочевины давать кристаллические продукты взаимодействия с алифатическими углеводородами и другими органическими соединениями нормального строения были опубликованы в 1940 г. (1). Открытие совершенно нового типа комплексных соединений привлекало внимание широкого круга исследователей как у нас, так и за рубежом (2-7). Исследования в этом направлении позволили выяснить некоторые существенные закономерности этого интересного явления. Однако еще много вопросов, связанных как с природой самого комплекса, так и с разработкой аналитического метода разделения парафиновых углеводородов, особенно высокомолекулярных, на нормальные и изо-строения при помощи мочевины требуют дальнейшего исследования. Из ряда вопросов, изучаемых нами, в настоящем сообщении описаны некоторые данные, связанные с выяснением условий комплексообразования твердых парафиновых углеводородов, на примере *n*-октадекана, представляющие научный и практический интерес.

В соответствии с поставленной задачей для исследования объектов был применен дифференциально-термический метод (8). Дифференциально-термический анализ проводился на установке, разработанной в ИОНХ им. Н. С. Курнакова АН СССР Г. Г. Цуриновым, В. А. Вольновой и Г. Б. Равичем и смонтированной в нашей лаборатории (9). На примере октадекана $C_{18}H_{38}$ изучались: влияние степени очистки парафина на способность его к комплексообразованию, термическая стойкость комплекса и действие активатора различной химической природы. *n*-Октадекан был получен синтезом по Вюрцу из нонилбромидов. Исходный *n*-нониловый спирт (т. кип. 245° при 760 мм, d_4^{20} 0,8279, n_D^{20} 1,4311) бромировался по описанной методике (11). Константы полученного нонилбромидов: т. кип. $89-93^\circ$ при 8-10 мм; d_4^{20} 1,076; n_D^{20} 1,4540; MR_D вычислено 51,52, найдено 51,12. После многократной перекристаллизации полученный углеводород плавился при 28° , что соответствует литературным данным для *n*-октадекана (12).

Найдено %: С 85,01; 85,03; Н 14,95; 14,96
 $C_{18}H_{38}$. Вычислено %: С 84,93; Н 15,07

Нами были записаны термограммы исходных продуктов, т. е. *n*-октадекана и мочевины.

* В экспериментальной части принимала участие Л. Я. Чарыгина.

На рис. 1 *а* приведена термограмма *н*-октадекана, имеющая один экстремум на дифференциальной кривой, соответствующий плавлению парафина при 28°.

На рис. 1 *б* представлена термограмма мочевины. Дифференциальная кривая указывает на ряд превращений, происходящих с мочевиной при ее нагревании. Первый небольшой эндотермический эффект при 40—60°, повидимому, соответствует удалению гигроскопической влаги, присутствующей в небольшом количестве в мочевины. Термограмма об-

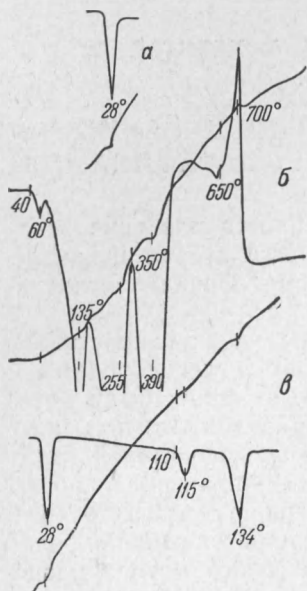


Рис. 1. *а* — *н*-октадекан; *б* — мочевина; *в* — 50% *н*-октадекана, 50% мочевины

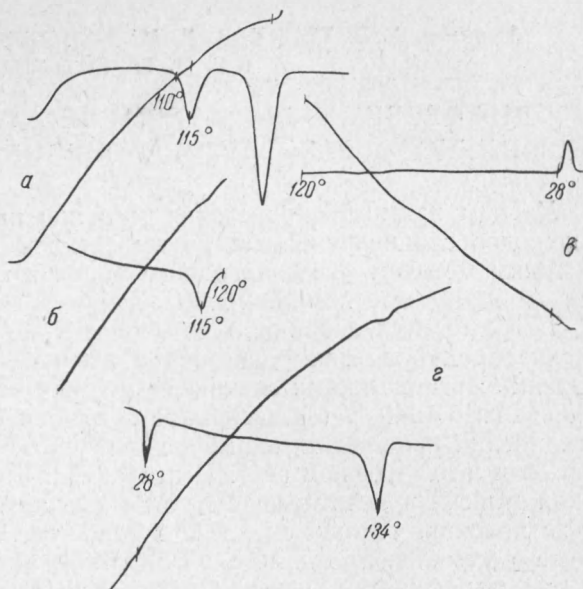


Рис. 2. *а* — нагревание комплекса; *б* — комплекс нагрет до 120°; *в* — охлаждение комплекса; *з* — нагревание прогретого комплекса

разца мочевины, высушенного предварительно в эксикаторе в присутствии CaCl_2 , не имеет этого эффекта. Эффект при 134° соответствует плавлению мочевины. При более высоких температурах мочевина претерпевает ряд превращений, но они протекают при температурах значительно более высоких, чем плавление мочевины, и не имеют существенного значения при термическом исследовании комплексобразования с парафинами.

Для получения комплекса было взято 50% *н*-октадекана, многократно перекристаллизованного из спирта или петролейного эфира, и 50% мочевины. Смесь растиралась в агатовой ступке и затем помещалась в пробирку, где производилась запись термограммы. На термограмме, записанной со смесью, приготовленной вышеуказанным способом (см. рис. 1 *в*), обнаруживаются три эндотермических эффекта: при 28, 110—115 и 134°. Истолкование указанных эффектов может быть однозначным, так как температуры 28 и 134° в точности соответствуют плавлению индивидуальных исходных веществ — *н*-октадекана и мочевины. Очевидно, что при растирании в ступке мочевина и октадекан частично вступили во взаимодействие, образовав комплекс, фазовому превращению которого соответствует на термограмме эффект при 110—115°.

Для выяснения природы этого фазового превращения предварительно был получен соответствующий комплекс по аналогии с ранее полученным нами комплексом для *н*-гексадекана (⁶) из расчета 1 моль *н*-октадекана на 16 мол. мочевины. Комплекс отмывался изоктаном от избытка углеводорода и высушивался при комнатной температуре. При

нагревании его (см. рис. 2 а) наблюдаются два эндотермических эффекта: при 110—115° и при 134°. Первый из этих эффектов может соответствовать либо плавлению либо разложению комплекса и второй — плавлению мочевины (рис. 1 б). Нами было установлено, что эффект при 110—115° на рис. 1 в и 2 а соответствует не плавлению комплекса, а его разложению в указанном интервале температур. Для доказательства этого полученный комплекс нагревался до 120° (рис. 2 б) и выдерживался при этой температуре в блоке для записи в течение 1 часа, после чего записывалась его кривая охлаждения (рис. 2 в). На ней видно отсутствие экзотермического эффекта кристаллизации комплекса, который имел бы место, если бы эффект при 100—115° соответствовал плавлению комплекса. При 28° происходит выделение тепла, отвечающее кристаллизации *n*-октадекана, выделившегося при разложении комплекса. После того как блок с комплексом принял комнатную температуру, вновь записывалась его кривая нагревания (рис. 2 г), на которой видно наличие двух эндотермических эффектов при 28 и 134°, соответствующих плавлению *n*-октадекана и мочевины, выделившихся из разложившегося комплекса. Отсутствие эндоэффекта при 110—115° при подобной повторной записи кривой нагревания доказывает полное разложение комплекса.

Было изучено также влияние степени очистки *n*-октадекана на его способность к комплексообразованию. Смесь 50% мочевины и 50% *n*-октадекана (после одной перекристаллизации) растиралась в агатовой ступке. Отсутствие на термограмме (см. рис. 3 а) эффекта разложения комплекса при 110—115° позволяет утверждать, что *n*-октадекан и мочевина не вступили в реакцию комплексообразования. Затем в аналогичную смесь была внесена 1 капля метилового спирта как активатора реакции комплексообразования. В этом случае комплекс образовался, о чем свидетельствует наличие эффекта его разложения (рис. 3 б).

Из сопоставления термограмм рис. 3 б и 1 в можно сделать вывод, что недостаточно чистый октадекан образует комплекс с мочевиной лишь в присутствии активатора. Более тщательно очищенный октадекан, как было установлено ранее, реагирует с мочевиной без активатора.

Нами выяснено также, что на способность к комплексообразованию октадекана в отсутствие активатора влияет такой фактор, как степень измельчения исходных продуктов, что хорошо видно на термограммах. Смеси 50% мочевины и 50% октадекана (высокой степени чистоты) приготавливались различными способами. Если исходные вещества растирались в ступке вместе, то комплекс образовался (рис. 1 в). Если исходные вещества помещались в пробирку без предварительного из-

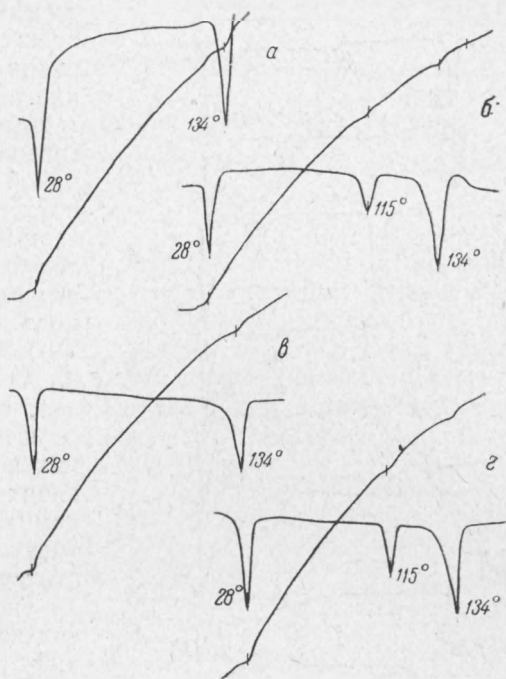


Рис. 3. а — 50% *n*-октадекана (после одной перекристаллизации), 50% мочевины; б — 50% *n*-октадекана (после одной перекристаллизации), 50% мочевины, в смесь добавлен метиловый спирт; в — смесь не измельчалась, перемешивание в пробирке проволокой; г — вещества по отдельности измельчены, перемешивание в пробирке проволокой

мельчения их в ступке, а в пробирке смесь тщательно перемешивалась проволокой, комплекс не образовался (рис. 3 в). Если исходные вещества по отдельности растирались в ступке и помещались в пробирку, где тщательно перемешивались проволокой, то комплекс образовался (рис. 3 г).

В литературе имеются указания ⁽³⁾, что в качестве активатора, рекомендуется главным образом метанол или вода. Представлялось инте-

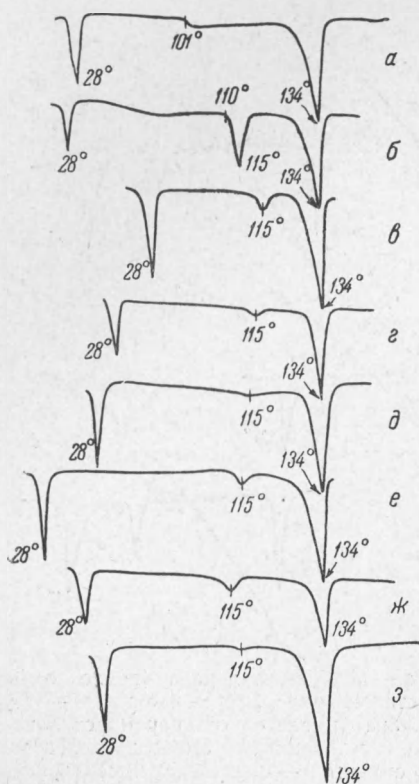


Рис. 4

ресным выяснить активирующую способность ряда других химических веществ в реакции комплексообразования. Для этого в пробирку со смесью *н*-октадекана и мочевины (предварительно не измельченной) вносилось по одной капле различных химически чистых веществ, после чего записывались термограммы. На рис. 4 приведены термограммы смесей, где в качестве активаторов взяты: дистиллированная вода (а), абсолютный этиловый спирт (б), бутиловый спирт (в), *н*-гептиловый спирт (г), *н*-октадециловый спирт (д), ацетон (е), этилбутират (ж), абсолютный серный эфир (з). Из сравнения величин экстремумов, соответствующих разложению образовавшихся комплексов, видно, что наилучшим активатором, наряду с метиловым, является этиловый спирт.

Таким образом установлено, что октадекан, имеющий высокую степень чистоты и измельчения, при комнатной температуре взаимодействует с мочевиной без активатора. Образующийся комплекс не плавится, а разлагается при нагревании в пределах 110—115°. Тот же углеводород недостаточно чистый не реагирует с мочевиной в отсутствие активатора, даже при высокой

степени измельчения. С повышением молекулярного веса спиртов активирующая способность к комплексообразованию падает.

Полученные данные об условиях комплексообразования *н*-октадекана позволяют предположить, что применение активатора при работе с нефтяными фракциями обусловлено, повидимому, присутствием в них веществ, пассивирующих реакции комплексообразования.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
18 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Bengen, Techn. Oil Mission Film, No. 6, Item 11-7 German Pat. Application 12438, March 8, 1940. ² T. Bengen, V. Schlenk, Experientia, 5, 200 (1949). ³ V. Schlenk, Lieb. Ann., 565, 204 (1949). ⁴ W. J. Limmerschied, K. A. Dinerstein et al., Ind. Eng., Chem., 42, No. 7 (1950). ⁵ H. J. Nepp, E. O. Box, G. G. Ray, ibid., 112 (1953). ⁶ Л. М. Розенберг, И. С. Генех, ДАН, 84, № 3, 523 (1952). ⁷ Л. М. Розенберг, И. С. Генех, П. А. Никитина, Азерб. нефт. хоз., № 12, 18 (1953). ⁸ Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография, Кривые нагревания и охлаждения, Изд. АН СССР, 1944. ⁹ Г. Г. Пуринов, Пирометр Н. С. Курнакова, Изд. АН СССР, М., 1953; Г. Б. Павич, Г. Г. Пуринов, В. А. Вольнова, Изв. СФХА, 25 (1954). ¹⁰ A. Würtz, Ann., 96, 364 (1855). Organ. Synthes, 15, p. 24, 1935. ¹¹ Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М.—Л., 1953.