Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ХИМИЯ

З. Т. ЗОНОВА и В. А. ЛАНИН

ПАРАФИНОВЫЕ И НАФТЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ КРЕКИНГ-КЕРОСИНА СЛАНЦЕВОГО ДЕГТЯ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 13 XI 1954)

Из газойля, полученного путем каталитического крекинга средней нейтральной фракции дегтя прибалтийских сланцев, методом хроматографического разделения на силикагеле была выделена фракция парафиновых и нафтеновых углеводородов (1). Эта фракция имела следующую характеристику: n_D^{20} 1,4397; d_4^{20} 0,7904; сульфирующихся 0; иодное число 0; средний молекулярный вес 195; элементарный состав (в %): С 85,06; Н 14,91; S 0.

Из исследуемого продукта в виде комплекса с мочевиной были выделены *н*-парафиновые углеводороды в количестве 38% (2); *н*-парафины разгонялись на узкие фракции, характеристика которых приведена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика узких фракций *н*-парафиновых углеводородов

№№ фракций	Т. кип. при норм. давл. в °С*	Вес фракции в %	n_D^{20}	d_4^{20}	Т. заст. в °С	$R=\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$	Н в % выч. по R	Присутствует
1	196—210	2,32	1,4218	0,7493	от —18 до —20,5	0,3390	15,46	
2	210—212,5	6,83	1,4217	0,7510	—10	0,3381	15,36	Додекан
3	212,5—225	2,01	1,4238	0,7528	от —16,5 до —15,5	0,3388	15,43	
4	225—232	15,78	1,4251	0,7564	от —3 до —6,5	0,3381	15,36	Тридекан
5	232—248	5,38	1,4277	0,7629	от —6 до —8	0,3372	15,25	
6	248—251,5	11,72	1,4283	0,7638	+ 5	0,3373	15,26	Тетрадекан
7	251,5—263	3,24	1,4301	0,7691	от 0 до —0,1	0,3360	15,12	
8	263—268	3,66	1,4311	—	+5,5 до +8,5	0,3358	15,10	
9	268—270	10,55	1,4313	0,7694	+10 до +9,5	0,3360	15,12	Пентадекан
10	270—283	3,79	1,4327	0,7729	+ 6 до +7,5	0,3359	15,11	
11	283—286	6,40	1,4347	0,7757	+14,5 до +15	0,3360	15,12	Гексадекан
12	286—295	4,36	1,4354	0,7783	+14,5 до +15	0,3355	15,09	
13	295—302	2,42	1,4362	0,7705	+18,3 до +19	0,3351	15,02	
14	Выше 302	8,09	—	—	Крист. при комн. т-ре	—	—	

* Пересчитано по номограмме.

Сопоставляя данные табл. 1 с литературными данными (3,4), можно сделать заключение о присутствии в исследуемых фракциях следующих *н*-парафинов: во 2-й — додекана (т. кип. 216°, n_D^{20} 1,42182, d_4^{20} 0,7493, т. заст. — 9,65°, Н 15,39%); в 4-й — тридекана (т. кип. 226, 230—234°, n_D^{20} 1,42560, d_4^{20} 0,7563, т. заст. — 5,35°, Н 15,31%); в 6-й — тетрадекана (т. кип. 251°, n_D^{20} 1,42888, d_4^{20} 0,7630, т. заст. + 5,76°, Н 15,25%); в 9-й — пентадекана (т. кип. 268, 272,7°, n_D^{20} 1,43185, d_4^{20} 0,7684, 0,7689, т. заст. +9,81°, Н 15,19%); в 11-й — гексадекана (т. кип.

280°, 286,5°, n_D^{20} 1,43449, d_4^{20} 0,7735, 0,7749, т. заст. +18,09°, H 15,14%), а также других вышекипящих парафинов.

Смесь изопарафинов и нафтенов, оставшаяся после удаления из исходного продукта *н*-парафинов, подвергалась дегидрогенизации по Зелинскому на 20% платинированном угле с добавкой железа ([5]) при 310° и объемной скорости 0,1 *. В результате 2-кратного пропускания продукта над катализатором показатель преломления его повысился с 1,4450 до 1,4505, удельный вес с 0,8038 до 0,8124, а анилиновая точка снизилась с 80 до 71°. Полученный продукт был разделен на фракции адсорбцией на силикагеле (табл. 2).

Таблица 2

Хроматографическое разделение катализата

№№ фракций	Вес фракции в %*	n_D^{20}	Формолитовая реакция	Бромн. число
1	87,0	1,4420	—	0
2	1,7	1,4538	+	68,9
3	1,7	1,4870	+	1,8
4	9,6	1,5030	+	—

* Вес фракций дается с учетом потерь, составляющих около 7%.

Из данных табл. 2 видно, что 11,3% катализата (фракции 3 и 4) составляют ароматические углеводороды. Чтобы выяснить их характер, 4-я фракция подвергалась разделению на силикагеле с активностью 12 при отношении силикагель / вещество = 10 (табл. 3).

Таблица 3

Хроматографическое разделение ароматических углеводородов, полученных при дегидрогенизации нафтенов и изопарафинов, и характеристика полученных фракций

№№ фракций	n_D^{27}		D_4^{20}	Элементарн. состав		Мол. вес	Эмпирическая формула	Ряд	Интерцепт	Вес в %
	начальн.*	конечн.**		С, %	Н, %					
3	1,4870		0,8610			—			1,0565	16
4_1	1,4851	1,4912	0,8743	88,10	11,92	180	$C_{13,22}H_{21,32}$	$C_nH_{2n-5,12}$	1,0530	17,7
4_2	1,4912	1,4945	0,8804						1,0549	18,8
4_3	1,4945	1,4970	0,8832			170,5			1,0567	14,0
4_4	1,4970	1,5000	—							7,0
4_5	1,5000	1,5100	0,8985	89,20	10,85	159,6	$C_{11,86}H_{17,16}$	$C_nH_{2n-6,56}$	1,0582	13,3
4_6	1,5100	1,5470	—							6,0
4_7	1,5470	1,5390	—	90,4	9,60					7,2

* При начале отбора фракции.
** В конце отбора фракции.

Из данных табл. 3 следует, что показатели преломления и удельные веса большей части полученных фракций соответствуют удель-

* При бо́льших объемных скоростях дегидрогенизация не шла.

ным весам и показателям преломления алкилзамещенных бензола, так как эти показатели у циклозамещенных бензола, имеющих тот же молекулярный вес, значительно выше (1,1,2-триметилиндан имеет n_D^{20} 1,5137 и d_4^{20} 0,919; 5,7-диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин n_D^{20} 1,5409 и d_4^{20} 0,960; циклогексилбензол n_D^{20} 1,5249 и d_4^{20} 0,9431 ([6])). Эмпирические формулы рассматриваемых фракций также более соответствуют ряду C_nH_{2n-6}, чем C_nH_{2n-8}, а интерцепты — ароматическим углеводородам, имеющим в молекуле одно ароматическое кольцо.

На основании приведенных данных можно полагать, что шестичленные нафтены, входящие в состав исследуемой смеси, представляют собой, главным образом, производные циклогексана, количество которых составляет около 11,3% на фракцию предельных углеводородов, лишенную *н*-парафинов, или около 7% на исходную парафино-нафтеновую фракцию.

2-я фракция (табл. 2) представляла собой олефиновые углеводороды, образовавшиеся, повидимому, в результате побочных процессов, сопровождавших дегидрогенизацию шестичленных нафтенов.

3-я фракция (табл. 2) могла состоять из смеси изопарафинов и нафтенов, неспособных дегидрироваться. Для исследования эта смесь разгонялась на узкие фракции. На основании констант узких фракций (т. кип. от 219 до 296°; n_D^{20} от 1,4367 до 1,4491; d_4^{20} от 0,7845 до 0,8128; удельная рефракция от 0,3333 до 0,3300 и интерцепт от 1,0445 до 1,0422) можно сделать заключение о присутствии в них как изопарафинов, так и нафтенов. Это подтверждается также эмпирическими формулами узких фракций, которые могут быть выражены в виде ряда C_nH_{2n+a}, где a колеблется в пределах 0,8—0,2.

Был снят спектр комбинационного рассеяния света* смеси этих фракций, в котором были обнаружены следующие интенсивные частоты: $\Delta\nu$ ($см^{-1}$); 840(2), 895(2—3), 1032(1—2), 1080(1—4), 1158(1—2ш), 1304(5—6), 1349(1—2), 1360(2), 1442(10), 1454(10).

На основании этих частот были сделаны выводы: 1) об отсутствии в исследуемом продукте шестичленных нафтенов и 2) о наличии в нем изопарафинов и пятичленных нафтенов.

Количественное определение неспособных дегидрироваться нафтенов ([7]), сделанное на основании показателей преломления и удельных весов отдельных узких фракций, показало, что содержание их в среднем было равно 50 объемн. %.

В пересчете на исходную парафино-нафтеновую фракцию количество недегидрирующихся нафтенов в ней было равно 28 вес. %, а изопарафинов 27 вес. %.

На основании полученных данных групповой состав парафино-нафтеновой фракции может быть выражен следующим образом: *н*-парафинов 38 вес. %; шестичленных нафтенов 7 вес. %; неспособных дегидрироваться нафтенов 28 вес. %; изопарафинов 27 вес. %.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
12 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. Т. Зонова, ДАН, **92**, № 1, 65 (1953). [2] Л. М. Розенберг, И. С. Генех, ДАН, **84**, № 3, 523 (1952). [3] G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, **1**, 1933; M. P. Doss, Physical Constants of Hydrocarbons, 1943. [4] А. В. Иогансен, ДАН, **81**, № 6, 1077 (1951). [5] И. А. Мусаев, Г. Д. Гальперн, ДАН, **88**, № 1, 71 (1953). [6] G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, **3**, 1946, p. 265; **4**, 1947, p. 23, 36. [7] R. Sigwalt, A. Chmelevsky, Third World Petroleum Congress in the Hague, **6**, 25 (1951).

* Спектр комбинационного рассеяния света был снят в ИГИ АН СССР Ю. П. Егоровым.