

## О ПРИРОДЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛЕГКОЙ ФРАКЦИИ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

А. Т. КЫЛЛЬ,

кандидат химических наук

З. А. ДЕГТЕРЕВА

Смола полукоксования кукерских сланцев прибалтийского бассейна, по данным ряда исследователей<sup>(2,9)</sup>, состоит в основном (до  $\frac{2}{3}$ ) из кислородсодержащих соединений. Эти соединения распределяются по фракциям неравномерно: низкокипящие фракции содержат их от 5 до 12%, средние — около 24%, а высококипящие почти целиком состоят из кислородсодержащих соединений. Это и является чертой, характерной для сланцевой смолы и отличающей ее от нефти. Основным направлением использования сланцевой смолы является переработка ее на моторные и другие виды топлива. Однако моторные топлива из сланца до сих пор уступают по качеству нефтяным дистиллатам, главным образом вследствие недостаточной стабильности. Поэтому естественно, что вопрос изучения кислородных соединений, входящих в состав сланцевых дистиллатов, привлекает в последнее время внимание исследователей.

Большинство кислородных соединений как кислого, так и нейтрального характера весьма реакционноспособны: легко вступают в реакции полимеризации, присоединения, замещения и т. д. Поэтому справедливо полагают, что своей нестабильностью сланцевые моторные топлива в основном обязаны наиболее нестойкой части кислородных соединений нейтрального характера, которые остаются в них после рафинации. Эти нейтральные кислородные соединения не могут быть полностью удалены обычной очисткой серной кислотой, так как это связано с большим расходом сырья и кислоты. Поэтому вопрос о природе нейтральных кислородных соединений и выделении их из дистиллатов сланцевой смолы все еще является актуальным.

### Методы определения содержания нейтральных кислородных соединений и выделения их из смеси

Из существующих в настоящее время методов определения содержания суммы нейтральных кислородных соединений широко используется метод Робинсона-Стадникова<sup>(6)</sup>, основанный на измерении разности объемов исследуемой фракции до и после обработки ее концентрирован-



ным раствором хлорного железа в соляной кислоте с удельным весом 1,19 (1 : 1); отношение реагента к фракции берется 1 : 3. Этот метод оказался неприемлемым для сланцевых дестиллатов, даже легких. Он не дает сходящихся результатов параллельных определений. При взбалтывании фракции с реагентом происходит образование чрезвычайно вязкого комплекса, который растекается по стенкам бюретки, и все содержимое окрашивается в черный цвет, интенсивность которого увеличивается при отстаивании. В результате установить границы раздела жидкостей становится невозможным даже в сильном проходящем свете. Не помогает здесь также и разбавление смеси петролевым эфиром. Ошибки определений при этом методе слишком велики из-за относительно малого содержания нейтральных кислородных соединений в легкой фракции сланцевой смолы.

Адсорбционный метод, разработанный сотрудниками Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке сланца (ВНИИПС) (1) применительно к сланцевым дестиллатам, напротив, дает вполне сходящиеся результаты параллельных определений. Поэтому мы пользовались этим методом.

Следует все же отметить, что в настоящее время нет еще удобных, до конца разработанных методов выделения нейтральных кислородных соединений. Все попытки, сделанные в направлении создания методов определения, базируются в основном на способности нейтральных кислородных соединений

1) образовывать комплексы с солями тяжелых металлов —  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,

2) легко вступать в реакцию с магнией-органическими соединениями, в результате которой при омылении продуктов реакции образуются различные спирты (7),

3) избирательно экстрагироваться различными растворителями (11, 12),

4) адсорбироваться активной поверхностью адсорбента (4).

Каждый из этих методов имеет свои недостатки, однако, имея перед собой определенную цель исследования, можно воспользоваться одним из них. Так, учитывая особенность сланцевых дестиллатов, исключаются первые два из перечисленных выше методов из-за сильного хлорирующего и полимеризующего действия реагентов на непередельную углеводородную часть их. Лучшими методами, безусловно, являются два последних. Экстрагирование растворителями имеет то преимущество перед адсорбцией, что полученный экстракт содержит соединения в неизменном виде, тогда как адсорбция реакционноспособных соединений на сильно развитую активную поверхность может вызвать полимеризацию. Это подтверждается тем фактом, что десорбированная нами с силикагеля часть нейтральных кислородных соединений с трудом поддается разгонке даже под уменьшенным давлением, давая большие остатки дестилляции (65—70%) в виде густой смолы, тогда как 30 и 100% метанольные экстракты легко перегоняются при остаточном давлении 50—30 мм рт. ст. Однако при экстрагировании растворителями не удается полностью извлечь все нейтральные кислородные соединения из исследуемой фракции.

Таким образом, лучшим методом для удаления всех нейтральных кислородных соединений из исследуемой фракции является метод адсорбции, тогда как для извлечения их с целью дальнейшего исследования, лучшим, по нашему мнению, является метод экстрагирования растворителями.

Рядом исследователей (5) отмечено и нами также установлено избирательное экстрагирование нейтральных кислородных соединений фенолятными щелочами в случае, если для дефенолирования применяются



концентрированные щелочи ( $\sim 40\%$ ). В этом случае при смешивании обрабатываемой фракции со щелочью, взятой с избытком в 20% (по количеству растворимых в щелочах соединений), образуется средний слой в виде комплекса: фенолят с нейтральным маслом. При разбавлении отделенного слоя двойным количеством воды фенолят уходит в водный слой, а на поверхность всплывает нейтральное масло, которое по своему составу в отношении нейтральных кислородных соединений почти равноценно метанольному экстракту — содержит их 28—30%, но выход этого концентрата не превышает 1% на обрабатываемую фракцию, т. е. в восемь раз меньше, чем при экстрагировании метанолом.

### Характеристика исследуемой фракции сланцевой смолы

Легкие фракции сланцевой смолы, как уже указывалось выше, по сравнению с другими дистиллатами, содержат наименьшее количество нейтральных кислородных соединений. Тем не менее для исследования нами была выбрана именно легкая фракция, так как установление природы нейтральных кислородных соединений этой фракции представляло интерес с точки зрения рафинации и стабилизации получаемых из нее продуктов. Выбранная фракция представляла собой смесь из 20% газового бензина, 20% печного бензина и 60% дистиллата легкого масла (получаемых из конденсационной системы завода) со следующими показателями: удельный вес  $d_{20}^{20} = 0,792$ ; рефракция  $n_D^{20} = 1,4522$ ; количество оснований (с 10% HCl) — 1,6%; количество растворимых в 10% NaOH соединений — 2,4%; элементарный состав смеси в процентах: С — 84,3; Н — 12,98; S — 0,93 (по Гроте); N — 0,23; O по разности — 1,56. Освобожденная от кислых и основных составляющих, высушенная над безводным  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и отогнанная до  $200^\circ\text{C}$ , эта фракция содержала нейтральных кислородных соединений, определенных методом адсорбции, 9,4%; вся фракция, с концом кипения до  $293^\circ$ , содержала их 18,4%.

Чтобы получить представление о групповом составе нейтральных кислородных соединений, мы провели определения процентного содержания кислорода различных функциональных групп. Кислород карбонильной группы определялся нами методом окислирования<sup>(13)</sup>; кислород сложноэфирной группы определялся омылением фракции 0,5N спиртовым раствором КОН и оттитровыванием непрореагировавшей щелочи 0,5N HCl (по фенолфталеину)<sup>(8)</sup>. Количество кислорода гидроксильной группы устанавливалось по разности кислорода омыленной группы до и после ацетилирования продукта, деленной на 2. Ацетилирование проводилось уксусным ангидридом в присутствии ацетата натрия<sup>(8)</sup>.

В результате определений установлено, что в состав нейтральных кислородных соединений легкой фракции сланцевой смолы входят в основном соединения со следующими функциональными группами:  $>\text{CO}$ , —OCOR, —OH, кислород которых в сумме составил  $\sim 95,4\%$  от общего содержания его по данным элементарного анализа. Если сумму кислорода указанных групп принять за 100, тогда на долю кислорода карбональной группы приходится 54%, сложноэфирной группы — 17% и гидроксильной — 29%, т. е. основной составляющей смеси нейтральных кислородных соединений являются соединения карбонильного характера.

Бензин, после экстрагирования его 95% метанолом, содержал указанные группы почти в том же соотношении: O  $>$  CO — 54%, O—OCOR — 18,6%, O—OH — 27%.



## Сравнительная характеристика метанольного и щелочных экстрактов

Из охарактеризованной выше фракции были получены щелочные экстракты, представляющие собой часть нейтрального летучего с водяным паром масла из соответствующих фенолятов, а именно: 10%, 25% и 40% NaOH. Выход нейтрального масла увеличивается с увеличением концентрации используемых щелочей. В таблице 1 приведена сравнительная характеристика соответствующих фенолятов.

Таблица 1

Концентрация применяемой щелочи в %	Количество растворимых в щелочах соединений в расчете на исходную фракцию бензина в %	Количество летучих из фенолятов в расчете на исходную фракцию бензина в %	Содержание нейтральных кислородных соединений в нейтральном масле в %
10	3,50	0,36	16,85
25	5,50	0,55	35,0
40	7,35	1,25	35,60

Приведенные в таблице данные показывают, что 40% щелочь растворяет большую часть обрабатываемой фракции, чем 25 и 10% щелочь, и при этом соответствующее нейтральное масло богаче нейтральными кислородными соединениями.

При обработке исследуемой фракции 40% щелочью образуется средний слой, в котором связано нейтральное масло с фенолятом. Анализ среднего слоя показал, что он содержит 2,92% фенолов в расчете на исходную фракцию бензина, т. е. 97% от всех полученных фенолов, и 1,18% нейтрального масла. Из щелочного же раствора выделено 0,19% фенолов. Фенолы, выделенные из среднего слоя, хорошо растворялись в 40% щелочи с образованием растворимых фенолятов. Метанольный экстракт был получен обработкой исследуемой фракции 95% метиловым спиртом, взятом в отношении к фракции как 1 : 2, и представляет собой 30% концентрат нейтральных кислородных соединений с выходом 8% на обрабатываемую фракцию.

Данные физико-химической характеристики щелочных и метанольного экстрактов приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Исследуемые продукты	Удельный вес $d_{20}^{20}$	Рефракция $n_D^{20}$	Групповой состав нейтральных кислородных соединений в % кислорода			Найдено кислорода по группам в % а	% кислорода по элементарному анализу б	Отношение а к б в %	Содержание нейтральных кислородных соединений в экстракте в %
			O > CO	O - OCOR	O - OH				
Исходный бензин	0,7920	1,4522	0,80	0,25	0,45	1,50	1,55	96,1	9,4
Метанольный экстракт	0,8928	1,4790	2,32	0,69	0,67	3,68	4,10	89,0	30,0
Щелочной экстракт 40%	—	—	2,33	1,40	0,19	3,92	4,29	91,0	27,0
Щелочной экстракт 10%	0,8219	1,4486	1,89	1,44	0,18	3,51	3,66	95,9	17,0
Метанольный экстракт бензина	0,7850	1,4457	0,32	0,11	0,16	—	—	—	—



На основании приведенных данных по групповому составу нейтральных кислородных соединений можно судить о том, что щелочные экстракты содержат одинаковые группы и приблизительно в равном соотношении: на долю кислорода карбонильной группы приходится 54—60%, кислорода сложноэфирной группы — 36—40%, кислорода гидроксильной группы — около 5% от суммы кислорода всех групп. В метанольном экстракте кислород карбонильной группы составляет ~63%, остальной кислород распределяется между сложноэфирной и гидроксильной группами поровну.

Количество и состав нейтральных кислородных соединений в легких фракциях сланцевой смолы из различных действующих установок — вращающихся реторт и туннельных печей — не имеют существенного различия, если их фракционный состав одинаков. Фракции с концом кипения до 200° содержат нейтральных кислородных соединений 9,4—9,9%.

В таблице 3 приведены данные анализа проб бензина из различных промышленных установок.

Таблица 3

Исследуемое вещество	Взято для исследования в г	Получено				Элементарный состав в %			
		углеводородная часть		кислородная часть		С	Н	S	O+ +N+ +Hal
		в г	в %	в г	в %				
Бензин туннельных печей	45,20	37,0	82,0	8,20	18,0	84,13	12,99	0,95	1,93
Фракция бензина из туннельных печей, отогнанная до 200° С . . . . .	42,0	33,65	80,0	4,18	9,9	—	—	—	—
Бензин из вращающихся реторт . . . . .	23,13	20,70	89,89	2,21	9,6	84,50	13,30	1,24	0,96
Фракция бензина из вращающихся реторт, отогнанная до 200° С . . . . .	43,0	36,63	85,30	4,04	9,4	—	—	—	—
Углеводородная часть бензина из туннельных печей *	—	—	—	—	—	85,49	13,81	0,31	0,39
Кислородная часть бензина из туннельных печей *	—	—	—	—	—	78,84	10,13	2,22	8,81
Углеводородная часть бензина из вращающихся реторт *	—	—	—	—	—	85,20	14,34	0,21	0,25
Кислородная часть бензина из вращающихся реторт *	—	—	—	—	—	77,08	10,18	4,26	8,48

\* Элементарный состав углеводородных и кислородных частей бензина дан для широкой фракции бензина.

### Исследование экстрактов

На основании того, что групповой состав нейтральных кислородных соединений, входящих в состав бензина до и после экстрагирования метанолом, как уже указывалось выше, почти одинаков, мы имели основание полагать, что в полученном нами экстракте представлены те же группы нейтральных кислородных соединений, что и в исходном бензине.



Для концентрации нейтральных кислородных соединений с целью выделения отдельных, богатых кислородом фракций была предпринята дистилляция полученного метанольного экстракта сначала на 25-градусные, затем на двухградусные фракции. Дистилляция проводилась при атмосферном давлении до температуры кипения смеси 130°, затем включался вакуум, соответствующий остаточному давлению 100, 50 и 30 мм рт. ст. Характеристика полученных фракций приведена в таблице 4.

Таблица 4

№№ фракций	Выход в %		Температура кипения в °С	Удельный вес $d_{20}^{20}$	Рефракция $n_D^{20}$	Групповой состав нейтральных кислородных соединений в % кислорода групп			% серы по Гроте
	к экстракту	к исходной фракции бензина				>CO	-OCOR	-OH	
1	0,58	0,05	48—75	—	1,4318	6,35	1,0	—	2,73
2	0,58	0,05	75—100	—	1,4264	6,09	0,77	—	1,84
3	2,50	0,21	100—120	0,8190	1,4419	4,50	0,62	0,33	3,10
4	2,11	0,18	120—130	0,8226	1,4496	5,02	0,52	0,32	2,76
5	7,62	0,65	130—153	0,8325	1,4512	3,79	0,40	0,12	2,44
6	16,0	1,35	153—182	0,8420	1,4598	3,83	0,23	0,33	2,0
7	16,52	1,40	182—204	0,8650	1,4720	3,55	0,33	0,17	1,46
8	9,45	0,80	204—219	0,8812	1,4821	1,19	0,23	0,40	1,45
	55,36	4,69							
Остаток	38,8		выше 220	0,9485	—	0,4	—	—	1,89
Потери	5,84								

Из приведенных в таблице 4 данных следует, что с увеличением температуры кипения фракция имеет место снижение абсолютного количества кислорода карбонильной группы, причем он составляет 80—88% от суммы кислорода всех групп.

По сравнению с исходным экстрактом, в котором кислород карбонильной группы составлял ~ 63%, часть, отогнанная до 220°, обогащается соединениями карбонильного характера за счет кислорода других групп, что указывает на относительную устойчивость карбонильных соединений по сравнению с нейтральными кислородными соединениями других групп, которые, повидимому, в процессе дистилляции претерпевают химическое изменение и переходят в высококипящие фракции. Сера распределяется по фракциям равномерно, и содержание ее колеблется в пределах 3—1,5%. Снижение содержания сложноэфирной группы определено выражено от первой фракции к восьмой.

Более детальная разгонка полученных широких фракций на двухградусные в колонке с числом теоретических тарелок 46 (по смеси  $C_6H_6$  с  $CCl_4$ ) не дала ожидаемого эффекта. Входящие в состав смеси соединения или имели близкие температуры кипения, или образовали постоянно кипящие смеси, которые нельзя разделить разгонкой. Однако при определении физических показателей полученных 68 фракций — удельного веса, рефракции — выявилась определенная закономерность в постепенном увеличении их до максимума, с последующим плавным снижением до минимума. Такая периодичность наблюдалась неоднократно. Для характеристики мы выбрали только те фракции, удельный вес и рефракция которых отвечали максимальному или минимальному значению, полагая при этом, что именно в этих фракциях представлены наиболее чистые соединения указанных групп. Были определены молекулярный вес (криоскопией в бензоле), сера (по Гроте), активный водород и карбонил (по Чугаеву-Церевитинову, на установке Таллинского политехнического ин-



ститута), элементарный состав вышеуказанных фракций. Данные определений представлены в таблице 5.

Таблица 5

№№ фракций	Пределы кипения в °С (при атмосферном давлении)	Удельный вес $d_{20}^{20}$	Рефракция $n_D^{20}$	Молекулярный вес	Элементарный состав в %			% серы по Гроте	Активный водород в мол. OH/100 г.	Карбонил в мол. CO/100 г.
					С	Н	О+N по разн.			
7	110—112	0,8684	1,4692	—	78,0	9,98	7,02	5,0	0,067	0,175
10	117—120	0,8077	1,4300	113,0	73,2	11,50	13,68	1,62	0,083	0,185
14	132—134	0,8748	1,4760	112,6	77,65	10,11	6,14	6,10	0,064	0,145
21	142—143	0,8048	1,4360	117,1	77,6	12,25	9,51	0,64	0,083	0,236
28	159—160	0,8669	1,4700	124,3	77,5	10,61	6,87	5,02	0,063	0,185
34	166—168	0,8070	1,4395	126,5	80,0	12,70	6,62	0,68	0,053	0,236
40	176—178	0,8812	1,4775	136,6	78,85	10,57	8,26	2,32	0,101	0,210
53	187—188	0,8280	1,4440	139,1	80,0	12,50	7,09	0,41	0,033	0,223
63	198—200	0,8999	1,4905	140,0	81,6	10,40	6,52	1,48	0,044	0,163

Из полученных 68 фракций в девяти сосредоточились две различные группы нейтральных кислородных соединений, одна из которых содержала кислорода значительно больше, чем серы. Эта группа имела минимальные удельные веса и рефракции. Другая группа содержала в отдельных случаях серу в количестве, равном кислороду; коэффициент рефракции и удельный вес фракций этой группы имели максимальные значения. Из первой группы во фракциях №№ 10, 21 и 34 удалось выделить кристаллические производные — семикарбазоны, хотя и в небольших количествах. Из второй группы во фракциях №№ 14 и 28 ни кристаллических производных карбонильной группы, ни кристаллических производных с сулемой (на сульфиды) не удалось получить. На основании данных определения элементарного состава и молекулярного веса исключается возможность предположения того, что здесь имеются соединения, содержащие одновременно кислород и серу, так как в этом случае молекулярные веса фракций, содержащих серу и кислород одновременно, были бы заметно больше, чем у соединений, содержащих только кислород, а это не имеет места. Так, фракция № 14 содержит серы 6,1%, молекулярный вес ее 112,6; фракция № 21 содержит серы 0,64%, молекулярный вес ее 117,1; фракция № 28 содержит серы 5,02%, молекулярный вес ее 124,3; фракция № 34 содержит серы 0,68%, молекулярный вес ее 126,5. Для фракций №№ 40 и 53 молекулярные веса, соответственно, 136,6 и 139,1. Содержание углерода в рассматриваемых здесь группах соединений также должно было бы заметно отличаться, но и этого не наблюдается для ближайших пар фракций: 14 и 21; 28 и 34; 40 и 53; и т. д. Поэтому мы имеем больше оснований полагать, что здесь сернистые соединения являются примесями к кислородным соединениям и постоянно их сопровождают. Отделить их с помощью дистилляции оказалось невозможным, и поэтому мы применили химический метод, перевод их в кристаллические производные.

### Выделение карбонильных соединений

Так как основной составляющей смеси нейтральных кислородных соединений являются соединения карбонильного характера, наиболее стойкие по сравнению с другими группами, то мы и попытались выделить их из смеси через кристаллические производные — семикарбазоны. Для этой



Откуда выделен кетон	Характеристика фракций кетонов				Характеристика семикарбазона												
	Температура кипения в °С при остаточном давлении	Удельный вес $d_{20}^{20}$	Рефракция $n_D^{20}$	Элементарный состав			Элементарный состав										
				С	Н	О+S по разности	теоретически										
							С	Н	О	С	Н	О					
Температура плавления в °С	Предполагаемый кетон			экспериментально			теоретически										
Из нейтрального масла (щелочной экстракт) с температурой кипения до 200°С через бисульфитные соединения	67—68 (40 мм)	0,8233	1,4114	73,95	12,28	13,77	С <sub>7</sub>	73,68	12,28	14,04	111—112	56,56	10,21	33,23	56,2	9,94	33,86
То же	70 (18 мм)	0,8320	1,4208	75,1	12,37	12,53	С <sub>8</sub>	75,0	12,50	12,50	107	58,17	10,39	31,44	58,2	10,27	31,53
То же	71—73 (10 мм)	0,8505	1,4352	76,87	12,91	10,22	С <sub>9</sub>	76,05	12,67	11,28	99—100	60,61	10,53	28,86	60,3	10,55	29,15
То же	73—74 (7 мм)	—	—	77,06	12,60	10,34	С <sub>10</sub>	76,93	12,82	10,25	109—110	61,51	10,50	27,99	61,97	10,79	27,24
То же	—	0,8140	1,4100	69,35	11,39	19,26	С <sub>6</sub>	69,80	11,63	18,57	—	—	—	—	—	—	—
Из нейтрального масла (щелочной экстракт) с температурой кипения 150—168° через семикарбазоны	154 (777 мм)	0,8329	1,4192	—	—	—	С <sub>8</sub>	—	—	—	107	—	—	—	—	—	—
То же	177 (763 мм)	0,8469	1,4330	76,67	12,51	10,82	С <sub>9</sub>	76,05	12,67	11,28	—	—	—	—	—	—	—
То же из фракции с температурой кипения 168—175°	50—55 (42 мм)	0,8247	1,4100	74,99	12,49	12,52	С <sub>8</sub>	75,0	12,50	12,50	102	—	—	—	—	—	—
То же	70—73 (42 мм)	0,8314	1,4193	74,62	12,28	13,10	С <sub>8</sub>	75,0	12,50	12,50	92—93	—	—	—	—	—	—
То же	73—78 (42 мм)	0,8431	1,4296	76,4	12,25	11,35	С <sub>9</sub>	76,05	12,67	11,28	—	—	—	—	—	—	—
То же из фракции с температурой кипения 175—180°	62—64 (25 мм)	0,8340	1,4160	73,95	12,15	13,90	С <sub>7</sub>	73,68	12,28	14,04	102	—	—	—	—	—	—
Из фракции метанольного экстракта с температурой кипения 120—153°	58—60 (50 мм)	—	1,4107	73,15	11,78	15,07	С <sub>6</sub> +С <sub>7</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—



цели мы воспользовались фракциями щелочного экстракта, которые обрабатывались солянокислым семикарбазидом (<sup>10</sup>) и бисульфитом.

Кристаллические семикарбазоны были получены в количестве 30% от исходной смеси. Часть семикарбазонов растворялась в непрореагировавшем масле, и фильтрат содержал все же 7% азота.

При обработке фракций щелочного экстракта концентрированным раствором бисульфита в воде было установлено, что содержание кислорода карбонильной группы после первой же обработки снижается с 17,25% до 7,07%, т. е. ~59% карбонильных соединений реагирует с бисульфитом. Часть непрореагировавшей с бисульфитом фракции обрабатывалась семикарбазидом и при этом содержание карбонильной группы снизилось до 5,2%. Всего таким образом прореагировало 70% карбонильных соединений. При последующем гидролизе кристаллических производных была выделена смесь карбонильных соединений, которая фракционировалась. Полученные фракции не давали кристаллических соединений с димедоном (реактив на альдегиды).

В таблице 6 приведены данные, характеризующие выделенные фракции кетонов из бисульфитных соединений и из семикарбазонов.

Из этих данных следует, что нейтральные кислородные соединения бензиново-керосиновой фракции состоят главным образом из соединений карбонильного характера — кетонов с длиной цепи от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub>. Легкость, с которой они реагируют с бисульфитом, указывает на их открытый характер и нормальное строение.

### Выводы

1. Из существующих методов количественного определения содержания нейтральных кислородных соединений и методов удаления их из легких фракций сланцевой смолы наиболее эффективным является метод адсорбции на силикагеле. В результате удаления нейтральных кислородных соединений таким способом углеводородная часть почти полностью освобождается от кислорода.

2. Для извлечения нейтральных кислородных соединений из легкой фракции сланцевой смолы целесообразным является метод экстрагирования растворителями или концентрированными щелочами на холоду.

3. Нейтральные кислородные соединения, входящие в состав легкой фракции сланцевой смолы, представлены следующими группами: >CO, —OCOR, —OH, кислород которых в сумме составляет 90—95% от количества кислорода, определенного по элементарному составу.

4. Основная часть нейтральных кислородных соединений представлена соединениями карбонильного характера, которые оказались относительно стойкой частью смеси нейтральных кислородных соединений.

5. Метанольные и щелочные экстракты (из концентрированных щелочей), полученные из легкой фракции, содержат до 30% нейтральных кислородных соединений.

6. Возможность применения щелочей для извлечения нейтральных кислородных соединений ограничена малой эффективностью экстрагирования.

7. Обогащение экстрактов нейтральных кислородных соединений, а также разделение их на составляющие дестилляцией не достигается.

8. Из смеси соединений карбонильного характера выделены фракции, соответствующие кетонам открытого строения с длиной цепи от C<sub>6</sub> до C<sub>10</sub>.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Гуляева, Методика определения общего содержания нейтральных кислородных соединений, Отчет ВНИИПС за 1951 г.
2. Н. И. Зеленин, Сланцевое жидкое топливо, Гостопхимиздат, Л., 1948.
3. Л. Н. Петрова и О. В. Шварц, Анализ синтетических и душистых веществ, Пищепромиздат, М., 1941.
4. М. В. Пронина, Выделение нейтральных кислородных соединений из фракций низкотемпературных дегтей и других сложных смесей, ДАН СССР, т. LXXIV, № 1, 1950.
5. Раковский и Иоффе, Состав первичных торфяных газогенераторных швельбензинов, «Химия твердого топлива», вып. 10, 1931.
6. Г. Л. Стадников, К вопросу о составе первичных дегтей из сапропелитов или сапропелито-гумусовых углей, «Химия твердого топлива», т. V, вып. 2, 1934.
7. А. П. Сиверцев и др. Удаление кислородных соединений из гдовского сланцевого бензина через магний-органический комплекс, «Химия твердого топлива», т. VIII, вып. 3, 1937.
8. Я. А. Фиалков, Методы исследования лекарственных веществ, Медгиз, М., 1946, стр. 218—228.
9. Ю. Ю. Хюссе, Химическая характеристика высших фракций генераторной смолы прибалтийского сланца, Изд. научной литературы, Тарту, 1949.
10. Р. Шрайнер и Р. Фьюсон, Систематический качественный анализ органических соединений, ИЛ, М., 1950.
11. H. Raud, Über das estländische Schieferöl, „Braunkohle“, 26. Jahrgang, 1927.
12. S. Ruchemann, Über Braunkohlenteere, ihre Aufarbeitung und Inhaltstoffe, Angew. Chemie, 36. Jahrgang, 153, 1923.