

АННЕ КАСБЕРГ

НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О СОСТАВЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЭСТОНСКОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ, КИПЯЩИХ ДО 200°С

Нейтральные кислородные соединения (НКС) являются самой большой и характерной группой соединений эстонской сланцевой смолы, но ввиду сложного состава и отсутствия достоверных методов анализа о них известно еще мало. Нами представлена общая характеристика НКС, кипящих до 360° [1]. Ниже приводятся некоторые данные об индивидуальном составе НКС, выкипающих до 200°. Названная часть НКС присутствует и в исходном сырье производства синтетических моющих веществ, обуславливая появление в технологической схеме дополнительных приемов и аппаратов [2]. В связи с этим изучение состава НКС этой фракции смолы представляет интерес с точки зрения как улучшения качества синтетических моющих веществ, так и выяснения состава этой части НКС как нового специфичного сырья для химической промышленности.

Исходным веществом для исследования служила легкая смола туннельных печей плотностью d_{20}^{20} 0,889. Проба смолы ректифицировалась на узкокипящие фракции на установке с разделительной способностью в 40 теоретических тарелок.

Кислородные соединения выделялись из фракций, кипящих в пределах температур 66—200°, адсорбционной хроматографией в колонке с окисью алюминия. Во избежание возможного изменения НКС под действием щелочи предварительное обесфеноливание фракций не проводилось. Фенолы, попадающие во фракции НКС, не мешают анализу, так как в газохроматографической колонке, жидкой фазой которой является полярный полиэтиленгликоль, они задерживаются значительно сильнее, чем НКС соответствующих фракций.

Соотношение адсорбента и разделяемого вещества составляло 8:1, количество разделяемой фракции — 10 г. Элюентами служили петролейный эфир, диэтиловый эфир и ацетон. Последующий газохроматографический анализ показал, что петролейный эфир вымывал углеводороды, а кислородные соединения элюировались диэтиловым эфиром и ацетоном.

Фракция, выкипающая до 200°, составляет 24% от суммарной исходной смолы. Среднее содержание НКС этой части смолы, по данным адсорбционно-хроматографического разделения, равно 13%.

Анализ фракций НКС был проведен на газовом хроматографе УХ-1. Для идентификации компонентов использовались времена выхода эталонных веществ — кетонов разного строения, а также реакционно-газохроматографические методы установления углеводородного скелета [3] и двойных связей [4] кислородных соединений и определения кислородных соединений с прямой углеродной цепью [5].

Установление структуры углеродных скелетов кислородных соединений проводится гидрированием их в соответствующие углеводороды в доколочном реакторе на активном платиновом катализаторе (5% Pt/силикагель ШСК) при температуре 330—350° [3]. Если тот же катализатор использовать в схеме с заколочным реактором, а образовавшиеся углеводороды пропустить через молекулярные сита типа СаА, которые удерживают углеводороды с прямой цепью, можно установить кислородные соединения, имеющие прямую углеродную цепь [4]. Для определения двойных связей в кислородных соединениях их гидрируют на малоактивном платиновом катализаторе (5% Pt/хромосорб W) в доколочном реакторе при 300°. В этих условиях насыщаются двойные связи, а кислород от молекул не отщепляется [5].

Анализ, проведенный по описанной методике, показал, что НКС, выкипающие до 200°, содержат 66% соединений с прямой углеродной цепью. Для исследуемой области НКС суммарное содержание *n*-алканов-2 отдельных фракций составляет 31%. Ранее мы предполагали [1], что *n*-алканы-2 образуют примерно 35% от НКС, выкипающих до 300°. Можно все же считать, что их содержание несколько меньше, так как результат 31% получен для низкокипящей области смолы, а содержание *n*-алканов-2 в НКС с повышением температуры кипения уменьшается.

Содержание некоторых идентифицированных НКС
в легкой смоле туннельных печей

Название компонента	Т. кип. при нормальном давлении, °С	Содержание, %		
		в НКС, кипящих до 200°	в суммарных НКС легкой смолы	в легкой смоле
Пропанон	56,7	0,43	0,07	0,02
Бутанон	79,6	0,51	0,09	0,02
Метилбутанон	93	0,07	0,01	0,01
Пентанон-2	101,7	3,01	0,51	0,10
Пентанон-3	102,7			
4-Метилпентанон-2	119	0,68	0,11	0,02
Гексанон-2	127,2	5,49	0,92	0,19
Пентен-3-он-2	122—4	1,69	0,23	0,06
Гексен-5-он-2	129,5	0,90	0,15	0,03
Гептанон-2	150,0	9,29	1,55	0,32
Циклопентанон	130,6	2,74	0,49	0,10
Октанон-2	173,5	7,55	1,26	0,27
Циклогексанон	156,7	2,35	0,39	0,08
Метилциклогексаноны		2,34	0,39	0,08
Нонанон-2	194—6	4,67	0,79	0,16
Деканон-2	211	0,32	0,05	0,01
Всего		42,04	7,03	1,47

На рисунке изображена зависимость содержания кислородных соединений с разной структурой в изученных НКС от температуры кипения. В области более низких температур кипения преобладают соединения с прямой углеродной цепью. При 125—130° возрастает содержание изо- и циклических соединений ввиду концентрирования в этой области циклопентанона. Увеличение содержания названных соединений в пределах температур 155—170° обусловлено преобладанием циклогексанона и изомерных метилциклогексанонов.

Увеличение содержания ненасыщенных соединений с повышением температуры кипения не было неожиданным, так как вероятность присутст-

вия двойной связи в молекуле возрастает с удлинением углеродной цепи. Интересно отметить высокую степень неопределенности НКС — 48%. В области более высоких температур кипения она, вероятно, еще выше. Как известно, содержание ненасыщенных соединений углеводородной части эстонской сланцевой смолы является также высоким [6].

В исследуемых НКС идентифицирован ряд соединений, которые приведены в таблице. Они составляют 42% от НКС, кипящих до 200°. Большинство из них — *n*-алканы с карбонильной группой в положении 2. В области более низких температур кипения идентифицированы также некоторые разветвленные и ненасыщенные кетоны. Значительное количество из идентифицированных соединений составляют циклические кетоны: циклопентанон, циклогексанон, метилциклогексаноны. Большинство из неидентифицированных соединений носит ненасыщенный характер, значительную часть из них составляют *n*-алканы-2 с двойной связью в углеродной цепи.

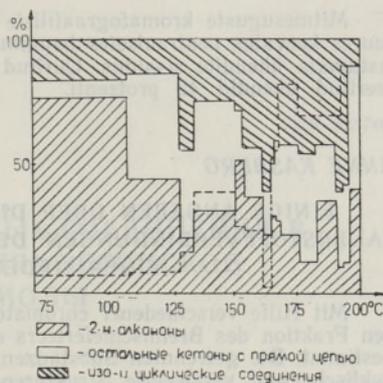
Необходимость дальнейшего изучения состава НКС сланцевой смолы не вызывает сомнений. Возможности применения хроматографии и реакционной хроматографии в этом отношении далеко не исчерпаны, и сделанное до сих пор следует считать первыми шагами на этом пути.

Выводы

1. Из части легкой смолы туннельных печей, кипящей до 200°, выделены НКС и определено их содержание (13%).
2. При изучении состава выделенных НКС выяснилось, что они содержат 66% соединений с прямой углеродной цепью, половину из которых составляют *n*-алканы-2; 48% исследованных кислородных соединений носит ненасыщенный характер.
3. Определено содержание соединений с прямой цепью, разветвленных и циклических, а также ненасыщенных в НКС эстонской сланцевой смолы в зависимости от температуры кипения.
4. Идентифицирован ряд кетонов с прямой углеродной цепью, разветвленных и циклических, составляющих 42% от НКС, кипящих до 200°.

ЛИТЕРАТУРА

1. Касберг А., Клесмент И., Бюл. Горючие сланцы, № 1, 26 (1970).
2. Синтетические моющие вещества из сланцевой смолы (монография под редакцией С. И. Файнгольда), Таллин, 1964.
3. Клесмент И. Р., Ранг С. А., Эйзен О. Г., Нефтехимия, 3, № 6 (1963).
4. Краснощекова Р., Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, № 1, 3 (1969).
5. Краснощекова Р., Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 4, 346 (1968).
6. Эйзен О. Г., В сб.: Горючие сланцы, химия и технология, вып. 4, Таллин, 1961, с. 213.



Зависимость содержания в нейтральных кислородных соединениях, кипящих до 200°C, нормальных, изо-, циклических и непредельных соединений от температуры кипения.

ANNE KASBERG

MÖNINGAID ANDMEID EESTI PÕLEVKIVIÖLI KUNI 200° C JUURES KEEVATE NEUTRAALSETE HAPNIKUÜHENDITE KOOSTISEST

Mitmesuguste kromatograafiliste meetodite abil määrati Eesti põlevkiviöli kuni 200° juures keevates neutraalsetes hapnikuühendites rea sirge ahelaga, iso-, tsükliiliste ja külastumata ühendite sisaldus. Uuritud piirkonna hapnikuühenditest moodustavad identifitseeritud ühendid 42 protsenti.

ANNE KASBERG

EINIGE ANGABEN ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG DER NEUTRALEN SAUERSTOFFVERBINDUNGEN DES ESTNISCHEN BRENNSCHIEFERTEERS VON EINER SIEDETEMPERATUR UNTER 200° C

Mit Hilfe verschiedener chromatographischer Methoden wurden in der niedrigsiedenden Fraktion des Brennschieferteers einige Sauerstoffverbindungen, hauptsächlich Ketone, bestimmt. Die getrennten Substanzen haben meistens eine gerade Kohlenwasserstoffkette; zyklische und verzweigte Strukturen sind in geringerem Maße vorhanden. Der Gehalt an identifizierten, zum Teil ungesättigten Verbindungen beträgt 42% aller Sauerstoffverbindungen der untersuchten Fraktion.