

АННЕ КАСБЕРГ

УДК 662.749.4

ОБ ОБРАЗОВАНИИ ПЕРЕКИСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В НИЗКОКИПАЮЩИХ ФРАКЦИЯХ ЭСТОНСКОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Смолообразование — это явление, давно известное в нефтехимической практике. Хотя его химическая природа не совсем ясна, считается, что его обуславливают углеводороды с высокой степенью ненасыщенности — диены и триены — вследствие аутоокисления и сопровождающих его полимеризации и поликонденсации, в результате чего образуются смолообразные продукты, снижающие антидетонационные свойства нефтяных бензинов [1]. В случае сланцевой смолы смолообразование исследовалось в основном в связи с применением ее в качестве моторных топлив. Считается, что смолообразование в сланцевой смоле обусловлено не только окислением олефинов, но и нейтральными кислородными соединениями, которые являются главными смолообразователями [2, 3]. Помимо диолефинов, смолообразование в бензинах обуславливают также сернистые соединения [4]. Это подтверждают и наши данные, полученные при дистилляции нейтрального масла, выделенного из фенолята сланцевого бензина. Содержание сернистых соединений в масле составляло 3,6%. Фракции с пределами кипения 130—145 °C и 160—170°, в которых ввиду накопления производных тиафена содержание серы было 6—8%, превратились после кратковременного хранения в густую твердую массу.

Так как при выполнении работы по изучению состава нейтральных кислородных соединений сланцевой смолы, кипящих до 200° [5], пришлось повторно столкнуться с названным явлением, ниже приводятся некоторые данные о происхождении и составе продуктов аутоокисления этой части сланцевой смолы.

После 2—3-месячного хранения фракций туннельной смолы, кипящих в пределах 66—145°, при комнатной температуре на дно сосуда выделялась светло-коричневая вязкая фаза, богатая кислородом. Смеси с высоким содержанием кислорода получались также и при адсорбционно-хроматографическом разделении кипящих до 180° фракций в колонке с окисью алюминия при вымывании ацетоном или метанолом. Реакция на пероксигруппу с кислым раствором иодида калия дала положительные результаты [6]. Во фракциях, кипящих выше 180°, ввиду присутствия фенолов, являющихся сильными ингибиторами окисления, смолообразования не наблюдалось.

Более подробно изучались нами перекисные соединения, выделенные из фракции туннельной смолы с пределами кипения 157—183°. Фракция разделялась адсорбционно-хроматографически в колонке с окисью алюминия. Соотношение адсорбента и разделяемого вещества составляло 10:1, элюентами служили петролейный эфир, бензол и ацетон. Результаты разделения представлены в таблице.

Содержание кислорода во фракциях определено по методике, описанной в работе [7]. Во фракции VII оно примерно в два раза выше, чем во

Результаты адсорбционно-хроматографического разделения фракции туннельной смолы (157—183°) и характеристика полученных фракций

Фракция	Вес фракции, г	n_D^{20}	d_{20}^{20}	Содержание кислорода, %
I	7,0	1,4455	0,755	—
II	2,5	—	—	—
III	1,8	—	—	—
IV	0,3	1,4835	0,875	—
V	0,25	1,4460	0,851	8,9
VI	0,95	1,4550	0,865	16,7
VII	2,1	1,4270	0,908	31,0

фракции VI, в которой, по данным газохроматографического анализа, присутствуют карбонильные соединения. Так как фракция VII дает также характерную для пероксигруппы реакцию, то в ней, вероятно, содержатся перекисные соединения, образовавшиеся в результате хранения или в процессе хроматографического разделения.

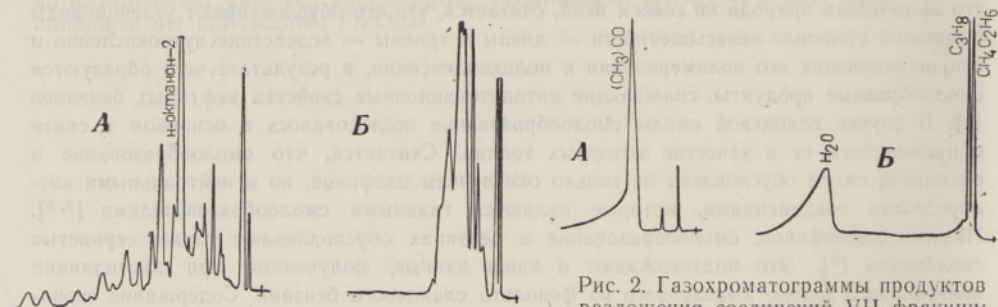


Рис. 1. Газохроматограммы: А — карбонильных (VI фракция) и Б — перекисных соединений (VII фракция), выделенных из фракции туннельной смолы с пределами кипения 157—183°С.

Условия хроматографирования: 6-метровая колонка с 15% полиэтиленгликоля от целита 545, температура 170°, расход водорода 60 мл/мин.

сорбирующаяся на окиси алюминия, выходит из полярной полигликолевой колонки быстрее, не согласуется с общими закономерностями хроматографического разделения веществ.

Описанное противоречие исчезает, если принять во внимание то, что ввиду термической нестабильности пероксисоединений полученная хроматограмма является характерной не для начальных перекисных соединений, а для продуктов их разложения. Известно, что перекисные соединения термически малостабильны и поэтому часто их газохроматографический анализ невозможен [8]. Есть данные о газохроматографическом разделении некоторых перекисей в токе гелия [9], но следует иметь в виду, что в описанном случае использовались относительно мягкие условия: умеренная температура, короткие колонки и хранение перекисей в растворе.

Термическое разложение перекисей сильно зависит от условий реакции. Присутствие даже незначительных количеств добавок или колебания температуры могут изменить относительные количества продуктов или даже механизм разложения. При температурах 100—250° в жидкой или газовой фазе в зависимости от структуры исходного соединения продук-

Рис. 2. Газохроматограммы продуктов разложения соединений VII фракции: А — катализатор 5% Pt/хромосорб W, температура 300°С; Б — катализатор 5% Pt/силикагель ШСК, 330°.

На рис. 1 представлены газохроматограммы VI и VII фракций. То обстоятельство, что VII фракция, сильнее ад-

тами разложения являются различные спирты, эфиры, альдегиды, кетоны, формальдегид, ацетон, CO_2 , CO , H_2 и O_2 [6].

На рис. 2 изображены газохроматограммы продуктов разложения исследуемых перекисных соединений на активном платиновом катализаторе (5% Pt/силикагель ШСК) при 350° и на малоактивном платиновом катализаторе (5% Pt/хромосорб W) при 300° . В первом случае образуются низкомолекулярные углеводороды ($\text{C}_1\text{—C}_3$) и в большом количестве вода, во втором случае основной продукт разложения — ацетон.

Образование перекисных соединений наблюдалось и при хранении фракции олефинов туннельной смолы с пределами кипения $66\text{—}110^\circ$. Среди продуктов разложения перекисных соединений, образовавшихся из них, присутствует формальдегид. Формальдегид обнаружен и среди продуктов разложения перекисных соединений других исследованных фракций. Установлено, что при аутоокислении олефинов образуются полимерные перекиси, обыкновенными продуктами разложения которых являются те карбонильные соединения, которые образуются при озонировании соответствующих мономерных олефинов [8]. Так как в сланцевой смоле преобладают 1-олефины [10], присутствие среди продуктов разложения формальдегида не было неожиданным.

Установление точного состава перекисей трудоемкая задача, требующая наряду с хроматографическими методами анализа применения и многих других. Необходимы также соответствующие эталонные вещества — чистые перекиси.

Выводы

В результате изучения состава фракций сланцевой смолы, кипящих до 180° , установлено, что при хранении при комнатной температуре в течение нескольких месяцев в них образуются перекисные соединения, которые имеют олефиновое происхождение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наметкин С. С., Химия нефти, М., 1955, с. 663.
2. Зеленин Н. И., Куратова О. С., Широкова Н. Е., Вераксих М. С., Тр. ВНИИПС, вып. 1, 1948, с. 57.
3. Ланин В. В., Пронина М. В., Мурзаева А. И., Тр. ИГи АН СССР, 1954, с. 95.
4. Петров А. Д., Химия моторных топлив, М., 1953.
5. Касберг А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, № 1 (1972).
6. Хавкинс Э. Дж. Э., Органические перекиси, М.—Л., 1964.
7. Klesment I., Mikrochim. Acta, No. 6, 1237 (1966).
8. Березкин В. Г., Аналитическая реакционная газовая хроматография, М., 1966.
9. Courtier J. C., Methods Phys. Anal., Jan.-March, 23 (1966).
10. Рауде Х., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. н., 15, № 2, 239 (1966).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
20/XI 1970

ANNE KASBERG

PEROKSIIDSETE ÜHENDITE MOODUSTUMISEST EESTI PÕLEVKIVIOLI MADALA KEEMISTEMPERatuurIGA FRAKTSIOONIDES

Uuriti tõrva moodustumist Eesti põlevkivioli kuni 180°C juures keevates fraktsioonides. Tehti kindlaks, et autooksüdatsiooni tulemusel moodustuvad õlis peroksiidsed ühendid, mis gaasikromatografeerimisel lagunevad. Formaldehüüdi leidumine laguproduktide hulgas viitab peroksiidide olefiinsele päritolule.

ANNE KASBERG

ÜBER DIE ENTSTEHUNG DER PEROXIDE IN DEN NIEDRIGSIEDENDEN FRAKTIONEN DES ESTNISCHEN BRENNSCHIEFERTEERS

Bei der Untersuchung der unter 180° C siedenden Fraktionen des Schwelteers wurde die Anwesenheit größerer Mengen harzartiger Substanzen festgestellt. Diese Stoffe bilden sich als Ergebnis einer Autooxidation und weisen peroxidische Struktur auf. Bei der gaschromatographischen Analyse sind die Peroxide nicht beständig. Die Anwesenheit des Formaldehyds in den Zerspaltungsprodukten bestätigt die Entstehung von Peroxiden aus den 1-Olefinen.

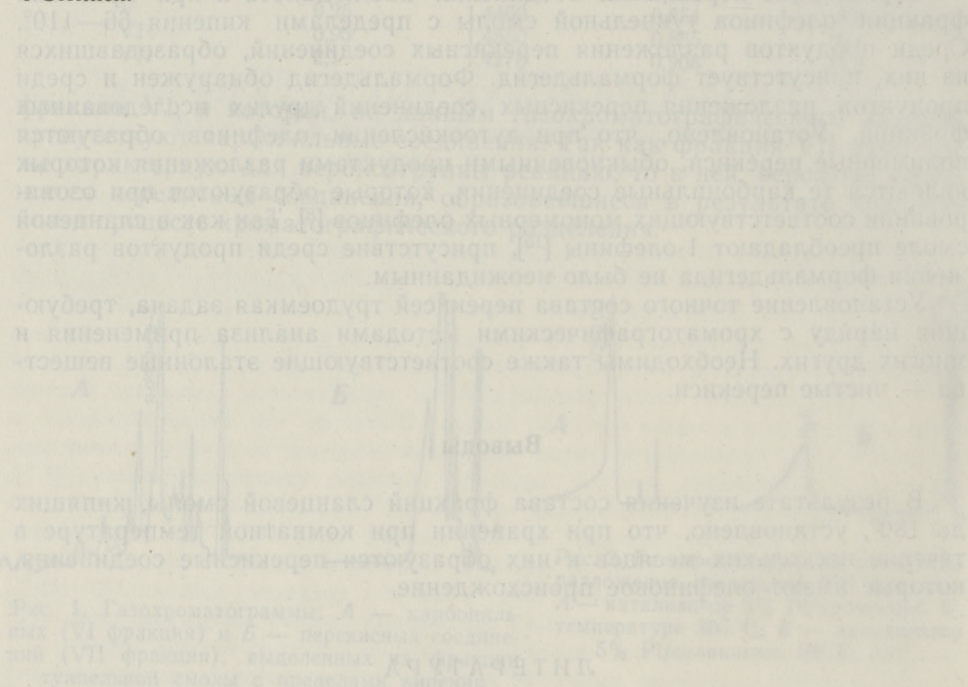


Fig. 1. Gas chromatograms of fractions A, B, and VII. The x-axis represents retention time in minutes. The y-axis represents intensity. The peaks are labeled with numbers 1 through 10. The caption indicates that the peaks correspond to different compounds: 1 - formaldehyde, 2 - acetaldehyde, 3 - propionaldehyde, 4 - butyraldehyde, 5 - pentanal, 6 - hexanal, 7 - heptanal, 8 - octanal, 9 - nonanal, 10 - decanal.

The results of the gas chromatographic analysis of the fractions A, B, and VII of the Estonian shale oil are presented in Figure 1. The chromatograms show several peaks, with the most prominent ones occurring between 10 and 100 minutes. The peaks are labeled with numbers 1 through 10. The caption indicates that the peaks correspond to different compounds: 1 - formaldehyde, 2 - acetaldehyde, 3 - propionaldehyde, 4 - butyraldehyde, 5 - pentanal, 6 - hexanal, 7 - heptanal, 8 - octanal, 9 - nonanal, 10 - decanal.

The results of the gas chromatographic analysis of the fractions A, B, and VII of the Estonian shale oil are presented in Figure 1. The chromatograms show several peaks, with the most prominent ones occurring between 10 and 100 minutes. The peaks are labeled with numbers 1 through 10. The caption indicates that the peaks correspond to different compounds: 1 - formaldehyde, 2 - acetaldehyde, 3 - propionaldehyde, 4 - butyraldehyde, 5 - pentanal, 6 - hexanal, 7 - heptanal, 8 - octanal, 9 - nonanal, 10 - decanal.