

И. КЛЕСМЕНТ, А. КАСБЕРГ

## О СОСТАВЕ И МЕТОДИКЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ЛЕГКОГО МАСЛА ТУННЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

### Введение

При полукоксовании сланца в туннельных печах в производственных условиях вместе с другими фракциями выделяется и легкое масло. Выход его составляет 25% от суммарной смолы. Большая часть легкого масла кипит в пределах температур 180—350° С. В течение многих десятилетий эта фракция служила исходным сырьем для производства моторных топлив и фенолов. Его составную часть — олефины — начинают применять при изготовлении синтетических моющих веществ [1]. Повышенный интерес промышленности к легкому маслу является стимулом для многих аналитических работ.

Благодаря относительно низкому молекулярному весу состав легкого масла изучен намного лучше, чем состав более высококипящих фракций. В более ранних работах [2, 3] был определен, в основном методом адсорбционной хроматографии, групповой состав масел. Выяснилось, что при повышении температуры кипения содержание парафинов и олефинов в сланцевой смоле непрерывно уменьшается, содержание кислородных соединений возрастает, а количество ароматических остается сравнительно постоянным. В последующих работах методом газовой хроматографии было установлено, что имеющиеся в масле парафины [4] так же как и олефины [5], являются соединениями с прямой цепью. В некоторой мере изучен и состав ароматических соединений [6]. Произведен анализ фенолов, выкипающих до 280° [7, 8]. Из-за очень большого числа возможных изомеров нейтральных кислородных соединений об их составе почти ничего не известно.

Настоящая работа является первым звеном предусмотренных планом исследований по изучению состава нейтральных кислородных соединений. Целью ее было определить, в какой мере групповой состав легкого масла зависит от температуры кипения. За основу была взята фракция с узкими пределами кипения. Для успешного проведения работы был усовершенствован применяемый ранее метод тонкослойной хроматографии и изучена эффективность разделения в тонком слое.

В отличие от проведенных ранее работ [4, 5], ректифицировали не отдельные группы соединений, полученные при хроматографировании, а суммарное масло. Одной из причин выбора такого направления было стремление получить данные о распределении компонентов при ректификации.

Известно, что в смеси со сложным групповым составом распределение компонентов зависит не только от температуры кипения и изменения давления паров в вакууме. При ректификации такой сложной смеси, как сланцевая смола, на селективность разделения компонентов оказывает влияние также межмолекулярное взаимодействие.

## Характеристика исходного масла и ректификация

Изучаемое легкое масло туннельных печей имело удельный вес  $d_4^{20}$  0,9078 и показатель преломления  $n_D^{20}$  1,4989.

Фракционный состав по Энглеру был следующий: начало кипения  $109^\circ$ , до  $150^\circ$  выкипает 3%, до  $200^\circ$  — 16%, до  $250^\circ$  — 43%, до  $300^\circ$  — 71%, до  $350^\circ$  — 80%, конец кипения при  $380^\circ$ .

Суммарное масло, как выяснилось при последующем анализе, имело следующий групповой состав: парафинов — 21%, олефинов — 18%, ароматических углеводородов — 29%, нейтральных кислородных соединений — 20%, фенолов — 11,3% и карбоновых кислот — 0,7%.

Ректифицировали 1,5 л масла, применяя колонку с разделительной способностью в 40 теоретических тарелок. Та же самая установка при таких же условиях использовалась раньше для ректификации фенолов легкого масла смолы [7]. В результате ректификации было получено 46 фракций, пределы кипения которых, в пересчете на атмосферное дав-

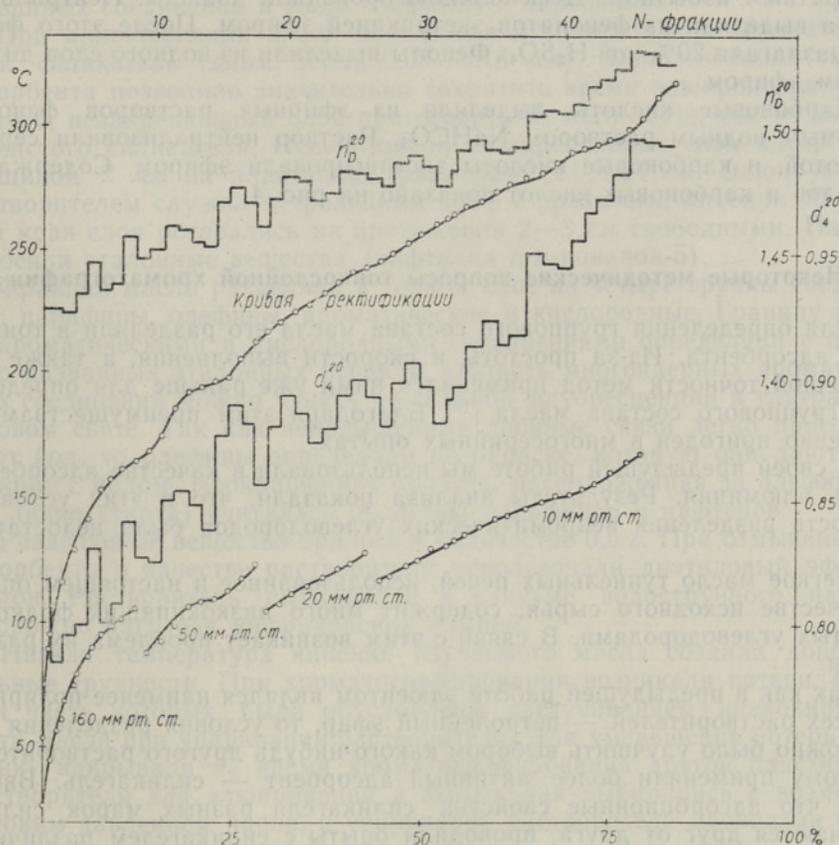


Рис. 1. Кривые ректификации и характеристических показателей фракций.

ление [9], так же как и другие показатели, приведены на рис. 1. Фракции, выкипающие до  $300^\circ$ , имели желтый или голубой цвет, который при стоянии превращался в красновато-коричневый. Фракции 29—37 были гетерогенными, при стоянии из них выпадала твердая кристаллическая фаза.

На кривой температуры кипения заметны некоторые горизонтальные участки, указывающие на концентрирование индивидуальных соединений в этих областях. Еще более отчетливо эти участки проявляются на кривых показателей преломления и удельного веса. На них в определенном порядке чередуются максимумы и минимумы. Температуры, соответствующие минимумам, являются температурами кипения нормальных парафинов. Такое дифференцированное распределение парафинов в дистилляте указывает на хорошую разделяющую способность установки.

### Выделение фенолов и карбоновых кислот

Как уже установлено [10], при адсорбционно-хроматографическом разделении фенолы плохо отделяются от нейтральных кислородных соединений. Поэтому целесообразно их выделять предварительно обработкой щелочью. Для этой цели применяли 10%-ный раствор NaOH, взятый с двукратным избытком. Дефеноляцию проводили дважды. Нейтральные масла выделяли из фенолятов экстракцией эфиром. После этого фенолят разлагали 20%-ной  $H_2SO_4$ . Фенолы выделяли из водного слоя диэтиловым эфиром.

Карбоновые кислоты выделяли из эфирных растворов фенолов 10%-ным водным раствором  $NaHCO_3$ . Раствор нейтрализовали серной кислотой, и карбоновые кислоты экстрагировали эфиром. Содержание фенолов и карбоновых кислот показано на рис. 4.

### Некоторые методические вопросы тонкослойной хроматографии

Для определения группового состава масла его разделяли в тонком слое адсорбента. Из-за простоты и скорости выполнения, а также достаточной точности метод применялся нами уже раньше для определения группового состава масла [10]. Благодаря этим преимуществам он особенно пригоден в многосерийных опытах.

В своей предыдущей работе мы использовали в качестве адсорбента окись алюминия. Результаты анализа показали, что в этих условиях четкость разделения неароматических углеводородов была недостаточной.

Легкое масло туннельных печей, использованное в настоящем опыте в качестве исходного сырья, содержит много низкокипящих фракций, богатых углеводородами. В связи с этим возникает проблема их разделения.

Так как в предыдущей работе элюентом являлся наименее полярный из всех растворителей — петролейный эфир, то условия разделения возможно было улучшить выбором какого-нибудь другого растворителя. Поэтому применяли более активный адсорбент — силикагель. Ввиду того, что адсорбционные свойства силикагеля разных марок сильно отличаются друг от друга, проводили опыты с силикагелем различных марок. Данные табл. 1 показывают, что из трех испытанных марок адсорбента лучше всего разделяет углеводороды силикагель ШСМ. Ошибки, возникающие при хроматографировании на слое силикагеля ШСМ, связаны с определением на пластинке границы между ароматическими углеводородами и нейтральными кислородными соединениями, потому что соединения обеих групп продвигаются вперед на небольшое расстояние, образуя узкие близко расположенные друг от друга полосы.

Силикагель КСК и окись алюминия близки по адсорбционным свой-

Таблица 1  
*R<sub>f</sub>* индивидуальных соединений в тонком слое разных адсорбентов

| Название соединения   | <i>R<sub>f</sub></i> |                   |                   |
|-----------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
|                       | на окиси алюминия    | на силикагеле КСК | на силикагеле ШСМ |
| <i>n</i> -Додекан     | 0,95                 | 0,91              | 0,91              |
| <i>n</i> -Децен-1     | 0,94                 | 0,80              | 0,69              |
| <i>n</i> -Бутилбензол | 0,85                 | 0,72              | 0,31              |
| Тетралин              | 0,83                 | 0,61              | 0,16              |
| Нафталин              | 0,77                 | 0,55              | 0,08              |
| <i>n</i> -Нонанон-5   | 0,40                 | 0,13              | 0,02              |

ствам. Ароматические и кислородные соединения разделяются на них гораздо лучше, чем на силикагеле ШСМ. Поэтому они более пригодны в качестве адсорбентов для разделения смесей, содержащих много названных соединений и мало олефинов и парафинов.

При приготовлении слоев использовали относительно крупнозернистый силикагель (диам. зерна 0,05—0,16 мм). Использование такого адсорбента позволило значительно сократить время элюирования. Кроме того, незакрепленный слой приготовить из него легче, чем из мелкозернистого силикагеля. Использовали незакрепленные слои адсорбента толщиной 2 мм на пластинках размерами 24×24 см. Элюирующим растворителем служил петролейный эфир с пределами кипения 40—60°. Оба края слоя оставались на протяжении 2—3 см свободными. На них наносили эталонные вещества (нафталин и *n*-нонанон-5).

Фракции масла разделяли в тонком слое на четыре группы соединений: парафины, олефины, ароматические и кислородные. Границу между ароматическими и кислородными соединениями определяли с помощью названных эталонных веществ. Область многоатомных ароматических соединений можно узнать по сильной флуоресценции в ультрафиолетовом свете. Так как ненасыщенные двойные связи легко присоединяют йод, то олефины определяли по окраске, которую они дают при реакции с йодом. Неокрашенная область, расположенная за олефинами (от линии старта) считалась областью парафинов и нафтенов.

Разделяемое вещество бралось в количестве 0,5 г. При отмывании от адсорбента в качестве растворителя использовали диэтиловый эфир и ацетон. Растворитель выпаривали в вакууме водоструйного насоса, осторожно нагревая инфракрасной лампой.

Низкая температура кипения изучаемого масла создала дополнительные трудности. При хроматографировании возникали потери, большая часть которых была обусловлена улетучиванием низкокипящей части масла при упаривании растворителя. Для уменьшения потерь пластинку накрывали на время хроматографирования другой пластинкой. Растворители для элюирования и вымывания выбирались с возможно высоким давлением паров, и упаривание растворителя проводили осторожно.

#### Газохроматографическая проверка эффективности разделения метода тонкослойной хроматографии

В настоящей работе для определения группового состава впервые широко применяется тонкослойная хроматография. Перед началом работы проверялась полнота разделения отдельных групп. Опыты проводили с фракцией 20, выкипающей при 220—225°. Распределение групп



в тонком слое силикагеля и концентрация вещества в полосах (баланс материалов) показаны на рис. 2. Для лучшего изучения четкости разделения брали большее число полос, чем обычно.

Для определения состава тонкослойных фракций анализировали их газохроматографически, используя полиэтиленгликолевую колонку (колонка 1 в табл. 2). Для лучшего выяснения групповой принадлежности газохроматографически разделенных компонентов фракции гидрировали и анализировали в микрореакторно-газохроматографической установке [1]. Перед вводом в колонку фракции пропускали через катализатор (платина на диатомите); температура 350°. В этих условиях катализа олефиновые связи насыщаются, из кислород-

Рис. 2. Разделение фракции 20 в тонком слое и концентрация вещества в полосах.

Групповые компоненты в полосах: I и II — парафины; III и IV — олефины; V и VI — ароматические соединения; VII — кислородные соединения.

ных соединений образуются углеводороды с таким же числом углеродных атомов, а ароматическая структура не изменяется.

На хроматограмме исходного вещества (рис. 3) видны две группы соединений. Первая группа состоит из парафинов и олефинов, разделение которых нечеткое. Пики ароматических и кислородных соединений второй группы также перекрываются. При катализе число компонентов первой группы уменьшается, потому что из олефинов в таких условиях образуются парафины. Происходят изменения и во второй группе соединений. Из кислородных соединений образуется *n*-декан, который выходит из колонки раньше других соединений.

Таблица 2

Характеристика газохроматографических колонок и условий разделения

| № колонки | Неподвижная фаза           |               | Длина колонки, м | Носитель                 | Температура, °С | Газ-носитель, расход  | Газовый хроматограф |
|-----------|----------------------------|---------------|------------------|--------------------------|-----------------|-----------------------|---------------------|
|           | название                   | % от носителя |                  |                          |                 |                       |                     |
| 1         | Полиэтиленгликоль 4000     | 20            | 6                | Хромосорб W, 40—60 меш   | 180             | Водород, 60 мл/мин    | УХ-1                |
| 2         | Апиезон L                  | 20            | 6                | Хромосорб W, 40—60 меш   | 190             | Водород, 60 мл/мин    | УХ-1                |
| 3         | Полипропиленгликольдипинат | 5             | 3                | Хромосорб G, 100—120 меш | 120—220         | Водород, 45—75 мл/мин | УХ-1                |
| 4         | Полипропиленгликольдипинат | 5             | 1,2              | Хромосорб W, 60—80 меш   | 200             | Аргон, 85 мл/мин      | «Пай»               |

Состав фракции I, продвинувшейся дальше всех в тонком слое, при катализе не изменяется. Она содержит *n*-додекан и *n*-тридекан. Фракция II более сложная и состоит в основном из парафинов. За ними следуют фракции олефинов III и IV. Из результатов гидрогенизации выяснилось, что олефины селективно разделялись: они не содержали соединений других групп.

Ароматическая фракция V при катализе не изменялась, но изменялась фракция VI (см. рис. 3). В результате гидрогенолиза на хрома-

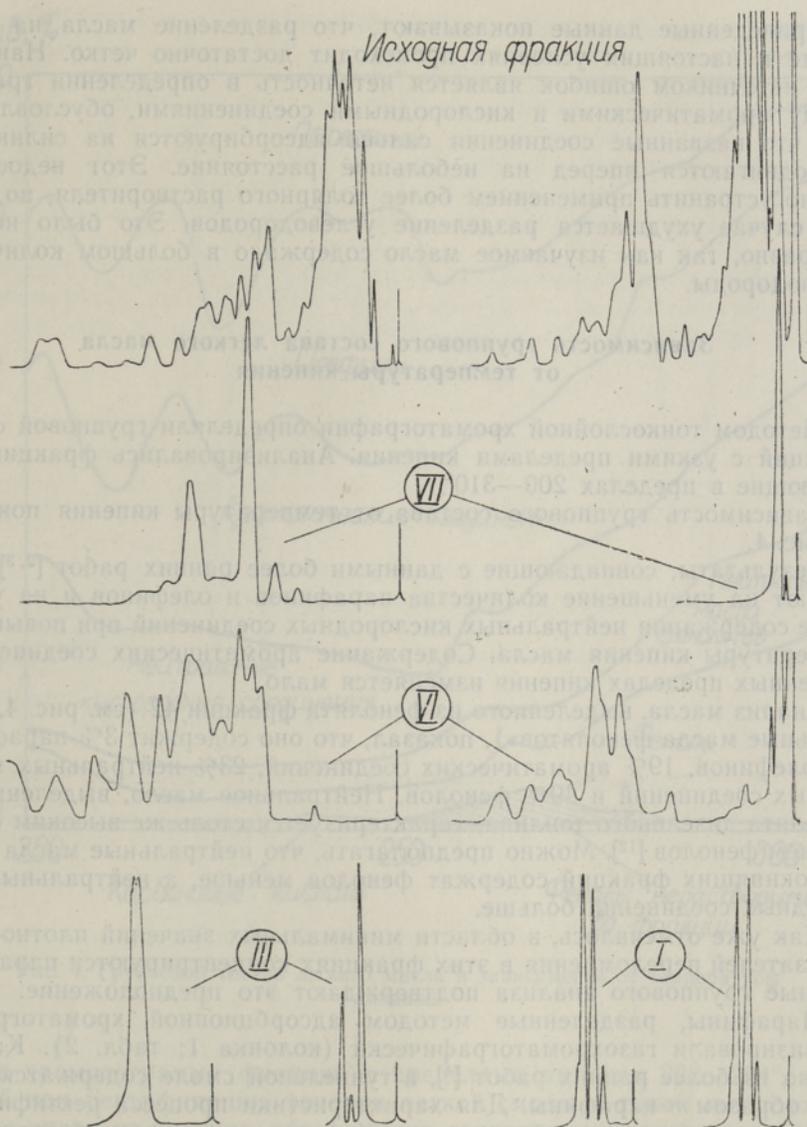


Рис. 3. Установление селективности разделения тонкослойного метода способами газовой и реакционной хроматографии:

На левой стороне — хроматограммы исходного вещества и тонкослойных фракций, на правой — их катализатор, полученных в микрореакторе гидрирования. Групповые компоненты тонкослойных фракций (см. рис. 2): I — парафины; III — олефины; VI — ароматические соединения; VII — нейтральные кислородные соединения.

тограмме этой фракции часть последних пиков накладывалась на первые пики. Вступившие в реакцию ароматические соединения, вероятно, содержат в боковой цепи ненасыщенные связи. При катализе образуется некоторое количество низкомолекулярных соединений (*n*-декан), судя по которому фракция VI может содержать до 15% кислородных соединений.

По данным гидрогенизации, единственными компонентами фракции кислородных соединений являются деканоны.

Приведенные данные показывают, что разделение масла на силикагеле в настоящих условиях происходит достаточно четко. Наибольшим источником ошибок является неточность в определении границы между ароматическими и кислородными соединениями, обусловленная тем, что названные соединения сильно адсорбируются на силикагеле и продвигаются вперед на небольшое расстояние. Этот недостаток можно устранить применением более полярного растворителя, но в таком случае ухудшается разделение углеводов. Это было нецелесообразно, так как изучаемое масло содержало в большом количестве углеводороды.

### Зависимость группового состава легкого масла от температуры кипения

Методом тонкослойной хроматографии определяли групповой состав фракций с узкими пределами кипения. Анализировались фракции, кипящие в пределах 200—310°.

Зависимость группового состава от температуры кипения показана на рис. 4.

Результаты, совпадающие с данными более ранних работ [2, 3], указывают на уменьшение количества парафинов и олефинов и на увеличение содержания нейтральных кислородных соединений при повышении температуры кипения масла. Содержание ароматических соединений в изученных пределах кипения изменяется мало.

Анализ масла, выделенного из фенолята фракции 42 (см. рис. 4, «нейтральные масла фенолятов»), показал, что оно содержит 3% парафинов, 7% олефинов, 19% ароматических соединений, 23% нейтральных кислородных соединений и 49% фенолов. Нейтральное масло, выделенное из фенолята дизельного топлива, характеризуется столь же высоким содержанием фенолов [12]. Можно предполагать, что нейтральные масла более низкокипящих фракций содержат фенолов меньше, а нейтральных кислородных соединений больше.

Как уже отмечалось, в области минимальных значений плотностей и показателей преломления в этих фракциях концентрируются парафины. Данные группового анализа подтверждают это предположение.

Парафины, разделенные методом адсорбционной хроматографии, анализировали газохроматографически (колонка 1; табл. 2). Как известно из более ранних работ [4], в туннельной смоле содержатся главным образом *n*-парафины. Для характеристики процесса ректификации можно отметить, что приблизительно  $\frac{3}{4}$  полученных фракций содержали только один *n*-парафин, остальные фракции были переходные.

### Состав фенолов

Фенолы выделяли из всех узкокипящих фракций, полученных при ректификации. Данные группового состава показывают, что содержание фенолов в низкокипящей части масла невелико, но резко повышается при 280°. Выделенные фенолы изучались газохроматографически (колонка 2). Полученные хроматограммы указывают на небольшое число компонентов в фенольных фракциях.

Одной из задач настоящей работы было изучить, какое влияние оказывают разные соединения сланцевой смолы при дистилляции суммарного масла на эффективность разделения компонентов одной группы. На рис. 5 изображена хроматограмма фенолов, выделенных из фракции с пределами кипения 210—212°. Для сравнения на том же рисунке при-

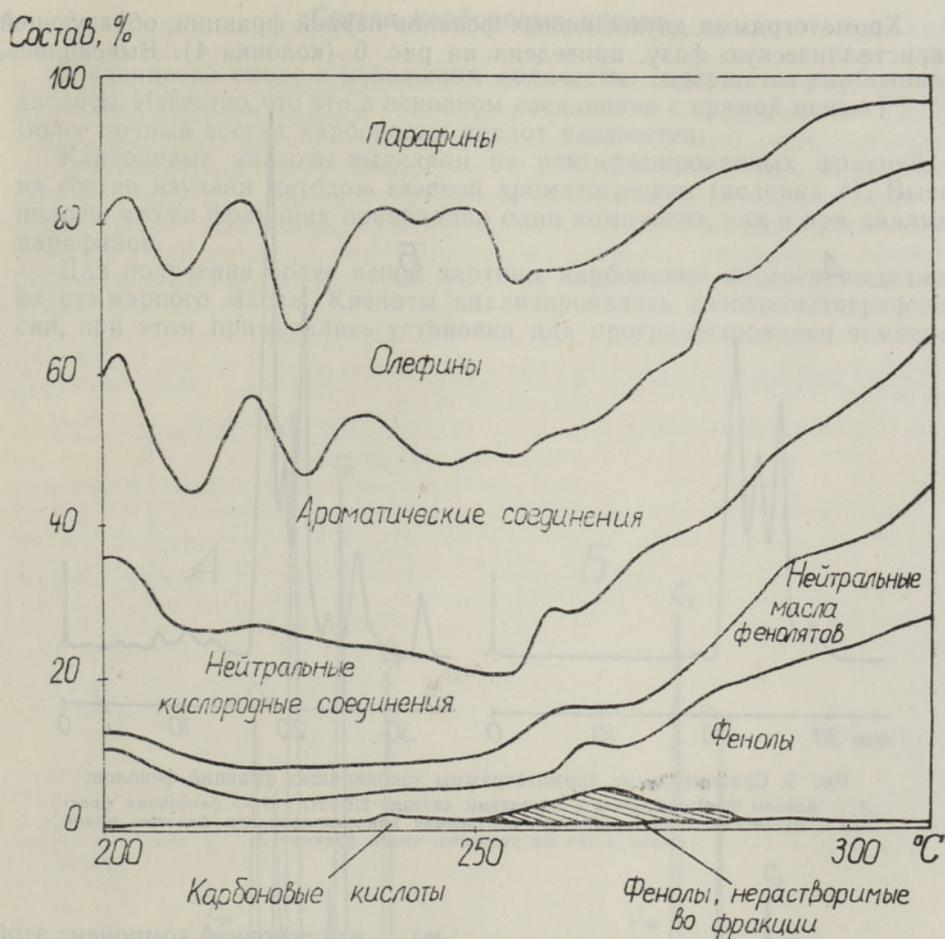


Рис. 4. Групповой состав легкого масла в зависимости от температуры кипения.

ведена хроматограмма фракции с пределами кипения 222—224°, полученной при ректификации фенолов легкой смолы в таких же условиях [7]. Как видно из рисунка, обе фракции содержат одинаковые компоненты, причем во фракции суммарной смолы число фенолов даже меньше. По-видимому, дистилляция фенолов вместе со смолой не оказывала отрицательного влияния на четкость их разделения.

Как уже отмечалось, в интервале температур 250—285° выкристаллизовываются какие-то соединения. Уже в работах [13, 14] в этой области была отмечена кристаллизация двухатомных фенолов в дистилляте. Следует обратить внимание на то, что такое явление происходит только при использовании ректификационных колонок с большой эффективностью, на которых при ректификации получают узкокипящие фракции с высоким содержанием углеводородов. Имеются данные о том, что из суммарного дистиллята, полученного при коксовании под давлением и содержащего много углеводородов, также выкристаллизовываются фенолы [15]. Явление это обусловлено малой растворимостью двухатомных фенолов в неполярных растворителях. Состав выкристаллизованных двухосновных фенолов раньше не изучался.

Хроматограмма двухосновных фенолов первой фракции, образующей кристаллическую фазу, приведена на рис. 6 (колонка 4). Выяснилось,

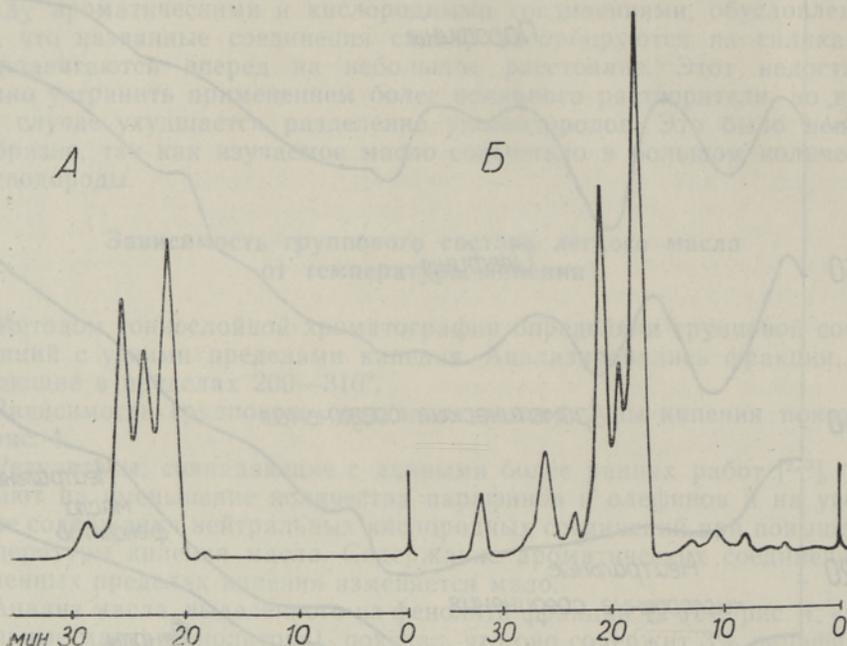
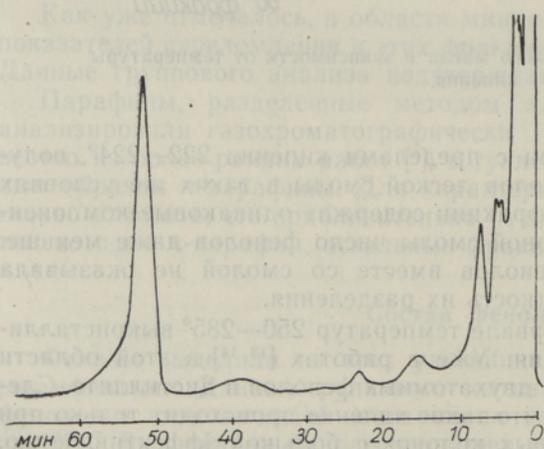


Рис. 5. Сравнительные хроматограммы узкокипящих фракций фенолов:

А — фенолы фракции смолы с пределами кипения 210—212°; Б — фенольная фракция с пределами кипения 222—224°, полученная при ректификации фенолов легкой смолы в тех же условиях, что и фракция А.



что основной компонент этой фракции — 5-метилрезорцин. Кроме двухосновных фенолов, кристаллические соединения содержат некоторое количество одноатомных фенолов и углеводородов. 2-Метилрезорцина, присутствие которого установлено в продуктах переработки сланца [16], кристалличе-

Рис. 6. Газохроматограмма выкристаллизовавшихся фенолов фракции 29. Основной компонент на хроматограмме — 5-метилрезорцин.

ские фракции не содержали, что, вероятно, обусловлено его лучшей растворимостью в неполярных растворителях.

При повышении температуры кипения состав кристаллической части становится сложнее, оставаясь все же близким к составу двухосновных фенолов, выделенных из подсмольных вод.

## Состав карбоновых кислот

В сланцевой смоле в небольшом количестве содержатся карбоновые кислоты. Известно, что это в основном соединения с прямой цепью [25, 26]. Более точный состав карбоновых кислот неизвестен.

Карбоновые кислоты выделяли из ректифицированных фракций, и их состав изучали методом газовой хроматографии (колонка 4). Выяснилось, что во фракциях преобладал один компонент, как и при анализе парафинов.

Для получения более ясной картины карбоновые кислоты выделяли из суммарного масла. Кислоты анализировались газохроматографически, при этом применялась установка для программирования темпера-

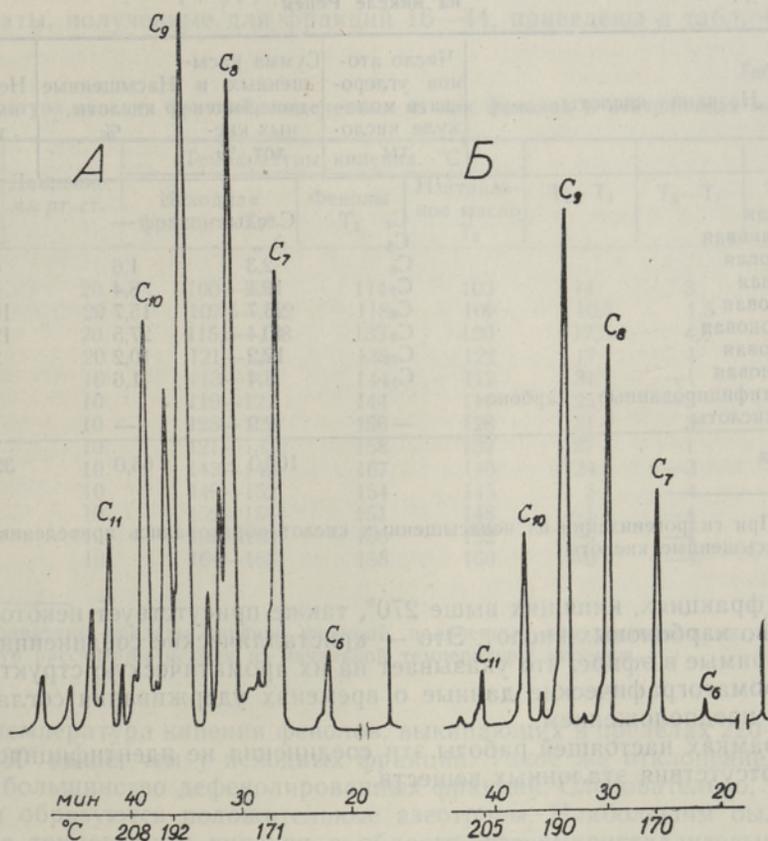


Рис. 7. Газохроматографический анализ карбоновых кислот:

А — исходные кислоты; Б — гидрогенизат. Номера пиков означают количество углеродных атомов в соответствующих кислотах. Названия кислот см. в табл. 3.

туры колонки (колонка 3) [17]. Из хроматограмм (рис. 7) следует, что компоненты, содержащиеся в наибольшем количестве, выходят из колонки в условиях программирования за равные промежутки, что указывает на наличие гомологического ряда кислот. Действительно, с помощью эталонных веществ были идентифицированы насыщенные кар-

боновые кислоты с прямой цепью  $C_6-C_{11}$ . В смеси также присутствуют следы кислот  $C_4$  и  $C_5$ . Кроме названных, смесь содержит в меньших количествах и другие кислоты. Чтобы установить, какую структуру имеют эти соединения — ненасыщенную или изоструктуру, их подвергли гидрогенизации. Реакцию проводили в растворе этилового спирта в присутствии никеля Ренея при температуре кипения растворителя [18].

В результате гидрогенизации получили насыщенные кислоты с прямой цепью. Следовательно, почти все карбоновые кислоты, насыщенные или ненасыщенные, являются соединениями с нормальной структурой. В табл. 3 приведен качественный и количественный состав карбоновых кислот.

Таблица 3

Состав карбоновых кислот по данным газовой хроматографии и гидрогенизации на никеле Ренея

| Название кислоты                        | Число атомов углерода в молекуле кислоты | Сумма насыщенных и ненасыщенных кислот, % | Насыщенные кислоты, % | Ненасыщенные кислоты *, % |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------|---------------------------|
| Масляная                                | $C_4$                                    | Следы                                     | —                     | —                         |
| Валериановая                            | $C_5$                                    | „                                         | —                     | —                         |
| Капроновая                              | $C_6$                                    | 2,3                                       | 1,6                   | 0,7                       |
| Энантовая                               | $C_7$                                    | 13,1                                      | 8,4                   | 4,7                       |
| Каприловая                              | $C_8$                                    | 25,7                                      | 15,7                  | 10,0                      |
| Пеларгоновая                            | $C_9$                                    | 40,4                                      | 27,5                  | 12,9                      |
| Каприновая                              | $C_{10}$                                 | 12,2                                      | 10,2                  | 2,0                       |
| Ундекановая                             | $C_{11}$                                 | 3,4                                       | 1,6                   | 1,8                       |
| Неидентифицированные карбоновые кислоты | —                                        | 2,9                                       | —                     | —                         |
| Сумма                                   |                                          | 100,0                                     | 65,0                  | 32,1                      |

\* При гидрогенизации из ненасыщенных кислот образовались приведенные в таблице насыщенные кислоты.

Во фракциях, кипящих выше  $270^\circ$ , также присутствует некоторое количество карбоновых кислот. Это — кристаллические соединения, плохо растворимые в эфире, что указывает на их ароматическую структуру [19]. Газохроматографические данные о временах удерживания согласуются с этим предположением.

В рамках настоящей работы эти соединения не идентифицировались из-за отсутствия эталонных веществ.

### Некоторые данные об образовании азеотропов при дистилляции легкой смолы

При анализе групп, разделенных методом адсорбционной хроматографии, выяснилось, что внутригрупповое разделение парафинов, олефинов и карбоновых кислот при ректификации было достаточно селективным. При этом четкость разделения была близка к четкости, достигнутой при дистилляции отдельных групп. Данные показывают, что межмолекулярные силы соединений разных групп, повышающие или понижающие давление паров, действуют стабильно, ввиду чего давление паров соединений не изменяется в течение ректификации и компоненты не распределяются по многим фракциям в широком пределе температур.

При дистилляции смол со сложным составом могут образоваться разные азеотропы [20]. В одной из наших работ [14] мы пришли на основании экспериментальных данных к выводу, что фенолы сланцевой смолы, выкипающие при 280°, образуют положительные азеотропы — они кипят в составе масла при более низкой температуре, чем отдельно. Впоследствии в литературе [21] было высказано мнение, что из-за образования молекулярных соединений между фенолами и кетонами фенолы перегоняются в составе отрицательных азеотропов. Для объяснения этого противоречия в данной работе определяли температуры кипения фенолов, выделенных из ректифицированных фракций, и оставшейся дефенолированной части. Для этого применяли микрометод Гарция [22]. Определения проводили при том же давлении, при котором перегонялась исходная фракция. Так как фракции не кипят при постоянной температуре, то за температуру кипения приняли начало кипения фракции. Результаты, полученные для фракций 16—44, приведены в табл. 4. Как

Таблица 4

## Температура кипения фракций, выделенных из них фенолов и нейтральных масел

| № фракции | Давление, мм рт. ст. | Температуры кипения, °С           |                       |                                  | T <sub>2</sub> —T <sub>1</sub> | T <sub>3</sub> —T <sub>1</sub> | T <sub>2</sub> —T <sub>3</sub> |
|-----------|----------------------|-----------------------------------|-----------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|           |                      | Исходная фракция T <sub>1</sub> * | Фенолы T <sub>2</sub> | Нейтральное масло T <sub>3</sub> |                                |                                |                                |
| 18        | 20                   | 100—104                           | 114                   | 103                              | 14                             | 3                              | 11                             |
| 20        | 20                   | 107,5—112                         | 118                   | 109                              | 10,5                           | 1,5                            | 9                              |
| 22        | 20                   | 115,5—118                         | 133                   | 120                              | 17,5                           | 4,5                            | 13                             |
| 24        | 20                   | 121—124                           | 138                   | 122                              | 17                             | 1                              | 16                             |
| 26        | 10                   | 113—117                           | 144                   | 112                              | 31                             | —1                             | 32                             |
| 28        | 10                   | 119—123                           | 144                   | 117                              | 25                             | —2                             | 27                             |
| 30        | 10                   | 125—129                           | 156                   | 128                              | 31                             | 3                              | 28                             |
| 32        | 10                   | 121—133                           | 158                   | 132                              | 27                             | 1                              | 26                             |
| 36        | 10                   | 143—146                           | 167                   | 140                              | 24                             | —3                             | 27                             |
| 38        | 10                   | 149—152                           | 154                   | 145                              | 5                              | —4                             | 9                              |
| 40        | 10                   | 152—154                           | 151                   | 148                              | —1                             | —4                             | 3                              |
| 42        | 10                   | 156—160                           | 150                   | 152                              | —6                             | —4                             | 2                              |
| 44        | 10                   | 164—168                           | 158                   | 160                              | —6                             | —4                             | —2                             |

\* Приведены пределы кипения фракций, полученных при ректификации. Разницы температур рассчитаны исходя из начальной температуры кипения.

видно, температура кипения фенолов, выкипающих в пределах 220—280°, на 10—30° выше, чем у исходных фракций. Такое же отклонение показывает большинство дефенолированных фракций. Следовательно, в этой области образуются положительные азеотропы. Наибольшим было понижение температуры кипения в области, где выкристаллизовывалась часть фенолов. Температуры кипения определялись только для растворимых фенолов; можно предполагать, что понижение температуры кипения выкристаллизованных фенолов еще больше, так как физико-химические свойства их больше отличаются от свойств неполярного нейтрального масла [23].

Начиная с фракции 38 (из которой фенолы уже не выкристаллизовываются) характер азеотропов резко изменяется — температуры кипения фенолов и нейтральных масел по сравнению с исходным маслом, несколько снижаются. Как видно из рис. 4, это явление обусловлено изменением состава масла: количество кислородных соединений возрастает, а количество парафинов и олефинов уменьшается.

Интересное явление наблюдается у фенолов при переходе положительных азеотропов в отрицательные (фракции 36—38); температура кипения этих фенолов снижается по сравнению с предыдущими фракциями. Повышение температуры кипения суммарных фракций при этом замедляется. Известно, что при ректификации систем, в которых одновременно присутствуют положительные и отрицательные азеотропы, температура паров в переходной области может падать [24]. При газохроматографическом анализе фенолов существенных изменений в составе их не обнаружено. Поэтому имеющиеся данные полного ответа на этот вопрос дать не могут.

### Обсуждение результатов

В результате данного исследования установлен групповой состав легких фракций сланцевой смолы туннельных печей в зависимости от температуры кипения. Многочисленные анализы проводились методом тонкослойной хроматографии. Выяснилось, что на активном слое силикагеля можно разделять парафины и олефины. При проверке методами газовой и реакционной хроматографии выяснилось, что четкость разделения групп в тонком слое хорошая.

Много внимания в этой работе уделялось проблемам дистилляции масла. Анализ парафинов, фенолов и карбоновых кислот отдельных фракций показал, что внутригрупповое разделение этих соединений при дистилляции суммарной смолы не хуже, чем при дистилляции отдельных групп.

В ходе работы получены некоторые данные об азеотропах, образующихся при участии фенолов. Выяснилось, что фенолы фракций, кипящих до 280°, образуют положительные, а выкипающие в пределах 280—310° — отрицательные азеотропы. Такое явление обусловлено групповым составом масла. В области низких температур много углеводородов и мало кислородных соединений и поэтому здесь образуются азеотропы с участием алифатических углеводородов, имеющие положительный характер. В области высоких температур состав масла резко изменяется, уменьшается количество парафинов и олефинов, возрастает содержание фенолов и нейтральных кислородных соединений. Этим и объясняется образование их азеотропов.

В настоящей работе не изучался характер азеотропов фенолов, кипящих выше 310°. Опыт сланцевой промышленности показал, что сырые фенолы содержат всегда тяжелые остатки, кипящие при более высокой температуре, чем исходная сырая смола. Это явление может быть обусловлено увеличением количества фенолов в высококипящих фракциях, а также процессами конденсации при дефеноляции, но надо также учитывать возможность образования положительных азеотропов, вследствие чего высококипящие фенолы попадают в более низкие фракции.

### Выводы

1. Определен групповой состав легкой фракции сланцевой смолы в зависимости от температуры кипения.
2. Показано, что на тонком слое силикагеля можно разделять парафины и олефины.
3. Определен качественный и количественный состав карбоновых кислот.

4. Установлено, что фенолы при дистилляции смолы образуют в зависимости от полярности и количества других компонентов, принимавших участие в образовании азеотропа, положительные и отрицательные азеотропы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетические моющие вещества из сланцевой смолы, Эстгосиздат, 1964.
2. Аарна А. Я., Каск К. А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 51 (1953).
3. Гуляева Л. И., Пышкина Н. И., Тр. ВНИИПС, вып. 4, 137 (1955).
4. Рауде Х., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 4, 614 (1965).
5. Рауде Х., Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 2, 239 (1966).
6. Эйзен О., Рауде Х., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 4, 623 (1965).
7. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 1, 141 (1965).
8. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 4, 598 (1965).
9. Коллеров Д. К., Житенская В. А., Тр. ВНИИПС, вып. 3, 86 (1955).
10. Клесмент И., Касберг А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 1, 88 (1966).
11. Клесмент И. Р., Сб. «Газовая хроматография», № 4, 1966, с. 102.
12. Клесмент И. Р., Тр. Ин-та сланцев, вып. 11, 259 (1962).
13. Семенов С. С., Дымшиц С. А., Битук С. М., Паршина Е. П., Орлова Н. С., Тр. ВНИИТ, вып. 10, 166 (1961).
14. Клесмент И., Халлик Э., Тр. Ин-та сланцев, вып. 12, 169 (1963).
15. Иоонас Р., Леэпер Р., Кукк Т., Бюлл. НТИ «Сланцевая химия и химическая промышленность», № 6, 30 (1966).
16. Лилле Ю. Э., Кундель Х. А., Бюлл. НТИ «Сланцевая химия и химическая промышленность», № 6, 17 (1965).
17. Клесмент И., Изв. АН ЭССР, Хим. \* Геол., 17, № 3 (1968).
18. Бартошевич Р., Мечниковска-Столярчик В., Опшондек Б., Методы восстановления органических соединений. Изд-во иностр. лит., 1960, с. 313.
19. Физер Л., Физер М., Органическая химия, т. 2, Изд-во «Химия», 1966, с. 334.
20. Свентославский В. В., Физическая химия каменноугольной смолы, Изд-во иностр. лит., 1958.
21. Аарна А., Мэлдер Л., Сиймер Э., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 3, 423 (1966).
22. Clark S. J., Quantitative methods of organic microanalysis, Butterworths Publications, London, 1956, p. 221.
23. Крель Э., Руководство по лабораторной ректификации, Изд-во иностр. лит., 1960, с. 601.
24. Коган В. Б., Азеотропная и экстрактивная ректификация, Госхимиздат, 1961, с. 123.
25. Клесмент И. Р., Тр. Ин-та сланцев, вып. 10, 228 (1962).
26. Валдек Р. Г., Изв. АН ЭССР, 2, № 2, 235 (1953).

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
11/III 1968

## I. KLESMENT, A. KASBERG

## TUNNELAHJU KERGEÖLI KOOSTISEST JA LAHUTAMISE METOODIKAST

Tunnelahju kergeöli grupikoostise määramiseks kasutati tema preparatiivset lahutamist õhukeses kihis. Selgus, et aktiivses silikageelikihis on parafiinide ja olefiinide lahutamise võimalik.

Rektifikatsioonifraktsioonidest eraldatud parafiinide, fenoolide ja karboksüülhapete analüüs näitas, et nende ühendite grupisene eraldumine pole summaarse õli rektifikatsiooni korral halvem kui eelnevalt eraldatud gruppide destilleerimisel. Tehti kindlaks, et õli koostises leiduvad fenoolid võivad moodustada positiivseid või negatiivseid azeotroope, sõltuvalt azeotroobi teise komponendi hulgast ja omadustest.

Määrati kergeöli karboksüülhapete kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis.

I. KLESMENT, A. KASBERG

## THE COMPOSITION AND METHODS OF THE SEPARATION OF LIGHT OIL OF TUNNEL OVENS

For determining the group composition of light shale oil, a preparative separation in a thin layer has been used. It has turned out that it is possible to separate olefines and paraffins in an active silicagel layer.

The analysis of paraffins, olefines and carboxylic acids of fractions has shown that inter-group separation in the case of distilling summary oil may be carried out as efficiently as when distilling previously separated groups. It has been established that oil phenols may form positive or negative azeotropes depending on the amount and qualities of the other components taking part in the formation of the azeotrope.

The qualitative and quantitative composition of the carboxylic acids of the oil has been established.