

О. ЭЙЗЕН, А. ХАЛЛИК, И. КЛЕСМЕНТ

СОСТАВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ НЕЙТРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Кероген сланца отличается высоким содержанием кислорода, в связи с чем характерными компонентами смолы термической переработки сланца являются различные кислородные соединения. Часть кислорода керогена дает при термическом разложении подсмольную воду, количество которой составляет 3—4% от исходного сланца. К этому прибавляется вода, содержащаяся в сланце в виде влаги, вследствие чего общее количество подсмольной воды достигает 15—20% от исходного сланца. Так как в конденсационных установках системы отгонки подсмольная вода и масло соприкасаются, то вода содержит образовавшиеся при отгонке водорастворимые соединения — низкомолекулярные фенолы, карбонильные соединения и пиридиновые основания.

В настоящее время фенолы выделяются из подсмольной воды на всех сланцепергонных заводах, кетоны — только на сланцехимическом комбинате «Кивиыли». Благодаря большому количеству подсмольной воды, выход кетонов весьма значителен, несмотря на низкую их концентрацию.

После рафинации щелочью и серной кислотой получают ацетон и смесь высших кетонов, которые используются в качестве растворителей.

В подсмольной воде из карбонильных соединений идентифицированы ацетон, бутанон-2, пентанон-2 и первые члены альдегидного ряда [1]. Со времени проведения этой работы прошло более 10 лет, в течение которых методика анализа усовершенствовалась настолько, что позволяет теперь определять состав кетонов высшего молекулярного веса.

Целью нашей работы были количественный и качественный анализ состава нейтральных кислородных соединений, присутствующих в подсмольной воде.

Исходным продуктом служили суммарные сырые кетоны, выделенные из подсмольных вод туннельных печей сланцехимического комбината «Кивиыли», которые после осушки безводным карбонатом калия характеризовались следующими показателями:

Удельный вес d_4^{20}	0,8377
Показатель преломления n_D^{20}	1,378
Фракционный состав, °С:	
начало кипения	33,0
20% кипит при	60,0
50% " "	63,0
80% " "	75,0
90% " "	130,0
конец кипения	168,0

Полученные кетоны были ректифицированы на узкие фракции на колонке эффективностью 60 теоретических тарелок.

Так как большинство кетонов составляют ацетон и бутанон-2, было целесообразно сначала определить путем дистилляции эти главные компоненты. При дистилляции были получены более тяжелые кетоны — 23% от исходных сырых кетонов.

Ректификацию проводили сначала при атмосферном давлении, далее при остаточном давлении 150 ÷ 50 мм рт. ст.

Кривая дистилляции показала, что ацетон и бутанон-2 составляют 82, а остальные компоненты — всего лишь 18% общего содержания кетонов.

Из ректификационной кривой выяснилось, что индивидуальные соединения высокой концентрации присутствуют и в участках более высоких температур.

Узкие фракции анализировались методом газо-жидкостной хроматографии. Существенную роль при разделении кетонов играет правильный выбор жидкой фазы. По данным литературы [2], для этих целей использованы полярные жидкие фазы: β , β' -тиодипропионитрил, полиэтиленгликоль 4000, полипропиленгликоль 425, динонилфталат, трикрезилфосфат и др. Согласно нашему опыту, для этой цели пригодны полиэтиленгликоли и β , β' -тиодипропионитрил. Так как целью настоящей работы было исследование кетонов со сравнительно высокой температурой кипения, то в качестве жидкой фазы применялся полиэтиленгликоль 4000, термически более стабильный, чем β , β' -тиодипропионитрил.

Разделение компонентов с помощью одной жидкой фазы недостаточно для их идентификации, так как отдельные пики могут соответствовать нескольким соединениям различной структуры.

В хроматографическом анализе компоненты считаются идентифицированными, если их пики совпадают с пиками соответствующих эталонных веществ в двух колонках с разными жидкими фазами. Поэтому для анализа кетонов применялась также колонка с неполярной жидкой фазой — апиезоном L. Считается, что неполярные жидкие фазы (апиезон, сквалан и др.) разделяют компоненты по их температурам кипения. Это справедливо только при анализе компонентов одной группы. Как показывают данные литературы [2] и наши опыты [3], близки кипящие компоненты разделяются в неполярной колонке в зависимости от их групповой принадлежности достаточно селективно. Однако разделение компонентов одной группы при этом недостаточное. Полиэтиленгликоль в противоположность апиезону разделяет компоненты по их групповым свойствам хуже (например, спирты и кетоны с близкими температурами кипения перекрываются).

Работа проводилась на газовом хроматографе УХ-1. Исследовались следующие колонки:

- 1) 20 вес. % полиэтиленгликоля 4000 на диатомите с размером частиц 0,25—0,3 мм, длина колонки 7 м;
- 2) 15 вес. % апиезона L на хромосорбе W с размером частиц 0,25—0,40 мм, длина колонки 6 м.

При анализе фракции с большим числом компонентов несколько компонентов часто выходили из колонки вместе, образуя один пик. Кроме того, изменяется очерченность выхода компонентов в зависимости от жидкой фазы. Для уточнения результатов компоненты, разделенные в апиезоновой колонке, конденсировались и конденсат вводили в колонку с полиэтиленгликолем. Пример такого анализа изображен на рис. 1.

Для конденсации применялись U-образные трубки длиной 10 см и внутренним диаметром 1,5 мм. Конденсаторы охлаждали твердой

углекислотой. Максимальное количество вещества, которое можно было вводить в колонку, составляло 25 мкл. Для получения достаточного количества конденсата приходилось конденсировать одну фракцию 2—3 раза.

Из анализированных соединений наиболее полярными оказались пиридиновые основания. Это свойство вызывает сильную адсорбцию на носителе жидкой фазы. В колонке с полиэтиленгликолем адсорбция была настолько сильной, что практически нельзя было их определить. В колонке с апиезоном адсорбция была заметно слабее, хотя у пиков образовались «хвосты».

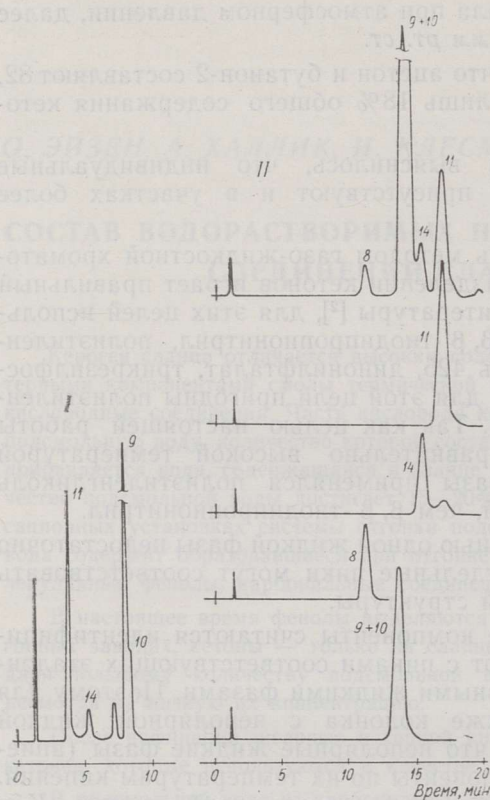


Рис. 1. Анализ фракции 94—95° на двух различных газохроматографических колонках.

I. Разделение фракции в апиезоновой колонке с последующей конденсацией отдельных компонентов.

Условия хроматографирования: длина колонки 6 м, диаметр 6 мм; наполнитель — апиезон L, 15 вес. % от хромосорба W; температура 100°; расход водорода ~ 60 мл/мин.

II. Хроматограмма исходной фракции и компонентов, разделенных в апиезоновой колонке.

Условия хроматографирования: длина колонки 7 м, диаметр 6 мм; наполнитель — полиэтиленгликоль 4000, 20 вес. % от диатомита; температура 100°; расход водорода ~ 60 мл/мин.

Названия компонентов см. в таблице (стр. 235).

Из-за отсутствия эталонных веществ в высокомолекулярной области, где присутствует много изомеров, нельзя было идентифицировать все кислородные соединения.

Некоторые данные о структуре кислородных соединений можно получить при гидрогенизации их в соответствующие углеводороды. Для этих целей была разработана методика микрореакторно-газохроматографического анализа [3].

Гидрогенизация проводилась при 300° в токе водорода на палладиевом катализаторе. При более высоких температурах (выше 300°) углеводородный скелет в некоторой степени разрушается, при низких температурах наблюдается сильная адсорбция на катализаторе.

Продукты гидрогенизации, выходящие из реактора, разделялись на 6-метровой ацетонилацетоновой колонке при температуре 20° (рис. 2 и 3).

Определение углеводородного скелета путем гидрогенизации суммарной фракции было возможно только для низкокипящих фракций с небольшим числом компонентов. В высококипящих фракциях, содержащих много компонентов, трудно определить, какому пику на хроматограмме соответствует тот или иной углеводород. Поэтому в случае необходимости разделяемые в газовом хроматографе компоненты конденсировали вышеописанным методом и затем гидрогенизировали в микрореак-

торно-газохроматографической установке. Такая методика позволяет безошибочно определять структуру компонентов.

Рис. 2. Анализ фракции 94—95° путем гидрирования в углеводороды.

I и II — хроматограммы исходной фракции.

Условия хроматографирования:

I. Длина колонки 6 м, диаметр 6 мм; наполнитель — апиезон L, 15 вес. % от хромосорба W; температура 100°; расход водорода ~ 60 мл/мин.

II. Длина колонки 7 м, диаметр 6 мм; наполнитель — полиэтиленгликоль 4000; температура 150°; расход водорода ~ 65 мл/мин.

Названия компонентов см. в таблице.

III. Хроматограмма гидрогенизата. Гидрировали на катализаторе 5% Pd на силикагеле ШСК, температура реактора 300°.

Условия хроматографирования: длина колонки 6 м, диаметр 6 мм; наполнитель — ацетониллацетон, 20 вес. % от диатомита; температура 20°; расход водорода ~ 65 мл/мин.

Названия компонентов: а — *n*-пропан; б — *n*-бутан; в — 2-метилбутан; г — *n*-пентан.

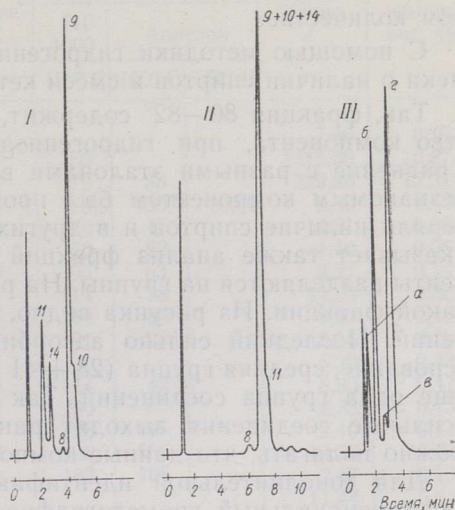


Рис. 3. Анализ фракции 145—146° путем гидрирования в углеводороды и дифференциального выделения спиртов. I и III. Хроматограммы исходной фракции.

Условия хроматографирования:

I. Длина колонки 7 м, диаметр 6 мм; наполнитель — полиэтиленгликоль 4000, 20 вес. % от диатомита; температура 150°; расход водорода ~ 65 мл/мин.

II. Длина колонки 6 м, диаметр 6 мм; наполнитель — апиезон L, 15 вес. % от хромосорба W; температура 150°; расход водорода ~ 65 мл/мин.

Названия компонентов см. в таблице.

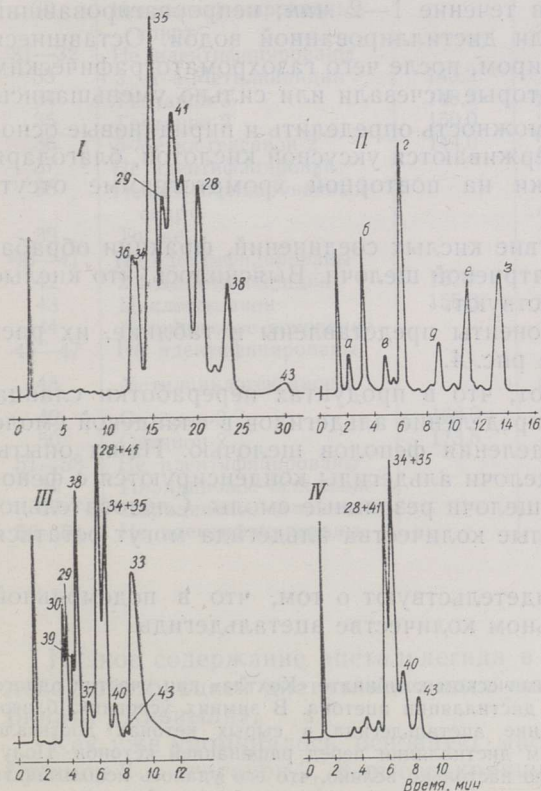
III. Хроматограмма гидрогенизата.

Условия хроматографирования: длина колонки 6 м, диаметр 6 мм; наполнитель — ацетониллацетон, 20 вес. % от диатомита; температура 20°; расход водорода ~ 65 мл/мин; реактор 5% Pd на силикагеле ШСК; температура гидрирования 300°.

Названия компонентов: а — *n*-бутан; б — *n*-пентан; в — 2-метилпентан; г — *n*-гексан; д — не идентифицирован; е — 3-метилгексан; з — *n*-гептан.

IV. Хроматограмма фракции после выделения спиртов путем ацетилирования.

Условия хроматографирования см. п. III.



Гидрогенизация фракций показала, что образовавшиеся парафиновые углеводороды не имеют сильно разветвленной структуры (с двумя и более метиловыми группами), это позволяет полагать, что сильно разветвленные кетоны здесь отсутствуют или они присутствуют в очень малом количестве.

С помощью методики гидрогенизации были получены и первые намеки о наличии спиртов в смеси кетонов.

Так, фракция 80—82° содержит, кроме бутанона-2, большое количество компонента, при гидрогенизации которого образовался пропан. Сравнение с разными эталонами в различных колонках показало, что неизвестным компонентом был пропанол-2. В дальнейшей работе проверяли наличие спиртов и в других фракциях. На присутствие спиртов указывает также анализ фракций в апиэзоновой колонке, где компоненты разделяются на группы. На рис. 3, III изображена хроматограмма такой фракции. Из рисунка видно, что образовались три группы соединений. Последний сильно адсорбированный компонент — пиридиновое основание, средняя группа (28 + 41 и 34 + 35) — кетоны и перед ними — еще одна группа соединений. Так как из апиэзоновой колонки гидроксильные соединения выходят раньше близки кипящих карбонильных, можно полагать, что данные компоненты соответствуют спиртам.

Для дополнительной идентификации спиртов также использовали дифференциальный хроматографический анализ — их селективное выделение ацетилированием. С этой целью методика ацетилирования [4] была переработана для анализа малых количеств.

Для ацетилирования брали 100—200 мкл фракции, добавляли такое же количество уксусного ангидрида, одну каплю концентрированной серной кислоты и нагревали в течение 1—2 мин; непрореагировавший уксусный ангидрид расщепляли дистиллированной водой. Оставшиеся соединения экстрагировали эфиром, после чего газохроматографическим способом определяли пики, которые исчезали или сильно уменьшались.

Такая методика давала возможность определить и пиридиновые основания, которые полностью задерживаются уксусной кислотой, благодаря чему соответствующие им пики на повторной хроматограмме отсутствуют (рис. 3, III и 3, IV).

Чтобы установить присутствие кислых соединений, фракции обрабатывали 20%-ным раствором натриевой щелочи. Выяснилось, что кислые соединения во фракциях отсутствуют.

Идентифицированные компоненты представлены в таблице, их распределение по фракциям — на рис. 4.

Некоторые авторы полагают, что в продуктах переработки сланца отсутствуют альдегиды [5, 6]. Определение альдегидов в сланцевой смоле всегда проводили после определения фенолов щелочью. Наши опыты показали, что в присутствии щелочи альдегиды конденсируются с фенолами, образуя растворимые в щелочи резольные смолы. Следовательно, при таком методе анализа малые количества альдегида могут остаться незамеченными.

Данные 1949—1951 гг.* свидетельствуют о том, что в подсмольной воде присутствуют в значительном количестве ацетальдегиды.

* В названные годы на сланцехимическом комбинате «Кохтла» при участии одного из авторов работала установка для дистилляции ацетона. В зимних условиях, благоприятных для конденсации, содержание ацетальдегида в сырых кетонах достигало 5—7%. Ацетальдегид выделяли путем дистилляции перед рафинацией кетонов. Полученное количество ацетальдегида было настолько велико, что его удалось использовать для производства 200-килограммовой опытной партии фенолальдегидной смолы.

Состав соединений, выделенных из подсмольной воды

№ компонента (см. рис. 1—4)	Название компонента	Температура кипения, °С	Относительное время удерживания			Количество, г	Содержание, вес. %	
			ПГ		Апиэзон			
			4000	150° С				100° С
1—2	Не идентифицированы					7,40	0,39	
3	Ацетон	56,5	50			1315,60	70,87	
4	Бутанон-2	79,6	79	38		229,26	12,31	
5	Бензол	80,1	100,0	100,0	100,0	2,90	0,16	
6	Пропанол-2	82,3	70	17		14,81	0,80	
7	2-Метил-пропанол-2	82,8	60	22		1,10	0,06	
8	3-Метил-бутанол-2	93,0	95	63		2,27	0,12	
9	Пентанон-2	101,7	114	78		44,00	2,36	
10	Пентанон-3	102,7	114	85		8,90	0,48	
11	Пропанол-1	97,2	121	28		5,56	0,29	
12—13	Не идентифицированы					5,30	0,32	
14	Бутанол-2	99,5	114	42		8,80	0,47	
15	Бутанол-1	117,7	200	61		2,33	0,13	
16	4-Метил-пентанон-2	116,8	128	119		2,10	0,11	
17	Гексанон-2	127,2	188	166		12,58	0,67	
18	Гексанон-3	124,0	162	166		2,47	0,13	
19—21	Не идентифицированы					11,44	0,61	
22	Циклопентанон	130,0	357	180		30,49	1,64	
23	Не идентифицирован					22,36	1,20	
24	5-Гексен-2-он	129,5	236	153		5,84	0,31	
25	2-Метилпиридин	128,0	—		300	1,00	0,05	
26—28	Не идентифицированы					14,32	0,80	
29	Пентанол-1	138,0	314		118	1,92	0,10	
30	Неидентифицированный спирт		314		113	3,73	0,20	
31—32	Не идентифицированы					1,95	0,10	
33	3- и 4-Метилпиридин	143,2	—		360	5,32	0,29	
34	Гептанон-3	148,5	252		257	0,95	0,05	
35	Гептанон-2	150,0	291		257	8,64	0,46	
36	5-Метил-гексанон-2	144,0	244			0,75	0,04	
37	Не идентифицирован				196	0,65	0,04	
38	Неидентифицированный спирт		463		153	2,44	0,13	
39	То же		341		140	1,32	0,07	
40—41	Не идентифицированы					9,81	0,52	
42	2,4-Диметилпиридин	157,1	—		412	1,21	0,06	
43	Циклогексанон	155,0	587		326	12,81	0,69	
44	Пиридиновое основание				535	5,53	0,30	
45—47	Не идентифицированы					13,74	0,75	
48	Метилциклогексаноны		660		(473 490	5,98	0,32	
49	Октанон-3	168,0	394			0,41	0,02	
50	Октанон-2	173,5	450		490	2,20	0,12	
51—58	Не идентифицированы					720	17,35	0,87
56	Пиридиновое основание		—		825	0,93	0,05	
57	Пиридиновое основание		—			1,66	0,09	
58—64	Не идентифицированы					6,20	0,35	
Всего						1856,33	100,0	

Низкое содержание ацетальдегида в исследуемых кетонах обусловлено конструкцией дистилляционных установок подсмольной воды комбината «Кивийли».

Как уже упоминалось, основную массу кетонов составляют ацетон, бутанон-2 и пентанон-2. В высококипящих фракциях уменьшается роль

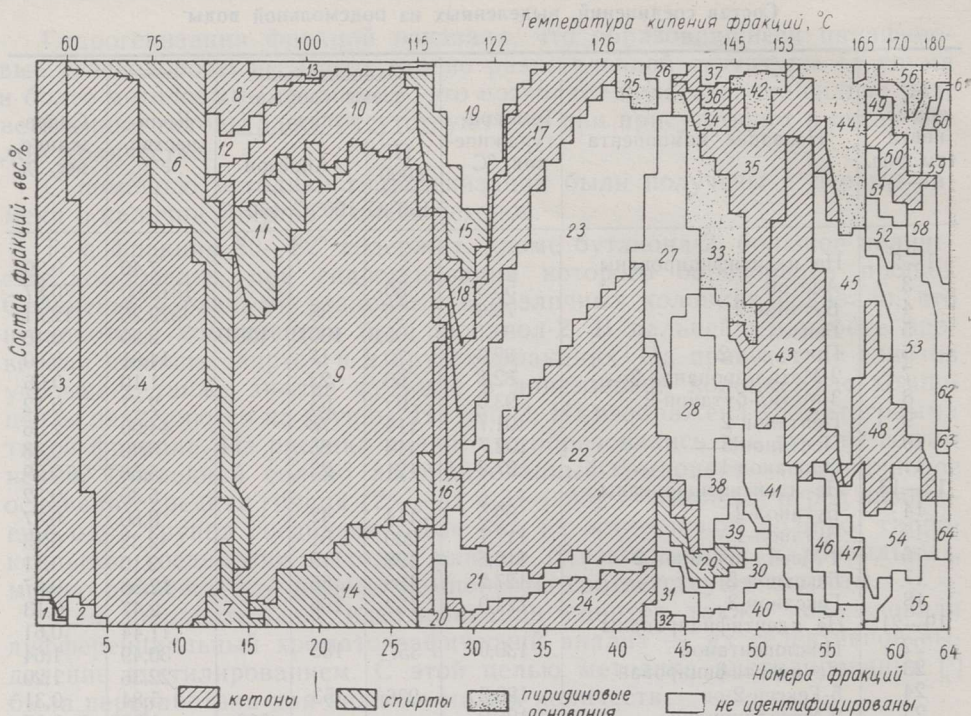


Рис. 4. Фракционный состав водорастворимых кислородных соединений. Названия компонентов см. в таблице.

компонентов с прямой цепью — перевес здесь приобретают циклические кетоны — циклопентанон, циклогексанон и их алкилпроизводные. По положению карбонильной группы в алифатической цепи большинство составляют 2-производные, меньше 3-производных, а 4-кетоны (например гептанон-4) отсутствуют вовсе. Кроме кетонов с прямой цепью присутствуют также в малом количестве кетоны с разветвленной цепью.

В качестве примера распределения сланцевых кетонов по структурным изомерам приведем содержание кетонов с пятью атомами углерода (в %):

пентанон-2	2,36
пентанон-3	0,48
3-метил-бутанон-2	0,12

Основную массу циклических кетонов составляют циклопентанон и циклогексанон. Из-за отсутствия эталонов прямая идентификация алкилпроизводных циклопентанона не удалась. Однако, поскольку присутствие алкилциклогексанонов в смеси было установлено, вполне вероятно и наличие алкилциклопентанонов.

При гидрогенизации одного неидентифицированного по эталону кетона (компонент 28 на рис. 4) образовался метилциклопентан. Отсюда можно сделать вывод, что исследуемый компонент является, по всей вероятности, 2-метилциклопентанон, температура кипения которого входит в пределы кипения этой фракции.

Кроме насыщенных кетонов, был обнаружен один ненасыщенный кетон — 5-гексен-2-он (аллил-ацетон). Присутствие ненасыщенных кетонов весьма вероятно, так как известно, что в сланцевом бензине

олефины составляют 60—70% алифатических углеводов. Соответствующее содержание ненасыщенных кетонов, конечно, невозможно. Двойная связь не может существовать рядом с карбонильной группой, что уменьшает количество ненасыщенных изомеров и, по всей вероятности, влечет за собой также уменьшение их количества.

Во фракции 127—129° из одного неидентифицированного кетона (23) при гидрировании образовался 2-метилпентан. По температуре кипения этому компоненту соответствует 4-метил-3-пентен-2-он (окись мезитилена, температура кипения 127,7°).

Итак, можно полагать, что существуют и другие ненасыщенные кетоны, идентификация которых возможно после усовершенствования методики.

До настоящего времени спирты в сланцевой смоле идентифицированы не были. Известно, однако, что большую часть суммарных кислородных соединений составляют ароматические соединения с гидроксильной группой (фенолы). Исходя из этого, вполне естественно предположить наличие в продуктах термической переработки сланца алифатических спиртов. То, что их до сих пор не обнаружили, объясняется их низким содержанием и несовершенством существующих методов анализа. В настоящей работе было подтверждено присутствие алифатических спиртов в сырых кетонах, полученных из подсмольных вод. Основную часть спиртов составляют пропанол-2, пропанол-1, бутанол-1 и бутанол-2. Количество метанола и этанола незначительно. Ацелирование фракции показало, что в малом количестве присутствуют также высшие спирты, представленные большим числом изомеров. Идентифицировать высшие спирты из-за отсутствия эталонных веществ не удалось.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что большинство спиртов составляет пропанол-2, а кетонов — ацетон. Можно полагать, что обильное присутствие 2-замещенных производных пропана в продуктах термической переработки сланца связано со структурой исходного сырья (керогена).

В некоторых фракциях, полученных дистилляцией, на основании запаха, а также повышенного удельного веса и показателя преломления, можно предполагать присутствие пиридиновых оснований. Согласно температуре кипения фракций эти основания могут быть следующими:

во фракции	80—82°	пиридин	
„	„	127—130°	2-метилпиридин
„	„	140—143°	3- и 4-метилпиридин и 2-этилпиридин
„	„	146—152°	2,4-диэтилпиридин
„	„	160—165°	3,4-диэтилпиридин и 3- и 4-этилпиридины.

В настоящей работе идентифицировали только пиридин и 2-метилпиридин.

В высших фракциях структура пиридиновых оснований становится сложнее, и их содержание уменьшается.

Из углеводов в смеси кислородных соединений обнаружен только бензол (в минимальном количестве).

Ниже приводятся итоговые данные о содержании различных групп соединений в исходном продукте (в %):

кетоны	91
из них циклических	2,9
спирты	1,9
пиридиновые основания	0,85

Содержание циклических кетонов на первый взгляд невелико. Это обусловлено большим количеством ацетона и бутанона-2 в смеси.

Если же содержание циклических кетонов рассчитывать на основании кетонов, которые могут образовать циклическую структуру (C_5 и выше), то количество их достигнет 35%.

В остатке дистилляции присутствовали фенолы. Как показали данные гидрогенизации, структура высокомолекулярных кетонов в остатке оказалась почти полностью циклической.

Выводы

1. Определен индивидуальный и количественный состав водорастворимых карбонильных соединений, полученных при перегонке сланца.
2. Впервые доказано присутствие алифатических спиртов в продуктах перегонки сланца.
3. Из кетонов подсмольной воды можно производить чистый ацетон в большом количестве; производство чистого бутанона-2 невозможно, так как в настоящее время отсутствуют промышленные методы, позволяющие выделять близкокипящий пропанол-2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов Б. И. и Шаронова Н. Ф., Химический состав подсмольной воды сланцев прибалтийского месторождения, Химия и технология продуктов переработки сланцев, вып. II, Л., 1954, с. 164.
2. Байер Э., Хроматография газов, М., 1961, с. 194—196.
3. Клесмент И., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 4, 297 (1964).
4. Stig Veibel, Analytik organischer Verbindungen, Akademie Verlag Berlin, 63, 1960.
5. Аарна А. Я., Палуоя В. Т., Тр. Таллинск. политехн. ин-та. Сер. А, № 73, 134 (1955).
6. Пронина И. В., Докл. АН СССР, 74, 115 (1960).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/VIII 1965

O. EISEN, A. HALLIK, I. KLESMENT

VEES LAHUSTUVATE NEUTRAALSETE PÕLEVKIVIOLI HAPNIKUÜHENDITE KOOSSEIS

Gaasikromatograafilise ja mikroreaktorgaasikromatograafilise analüüsi meetodil uuriti Kiviõli Põlevkivi- ja Keemiakombinaadi tunnelahjude utteveest eraldatud neutraalsete hapnikuühendite koosseisu. Määrati karbonüülühendite kvalitatiivne ja kvantitatiivne koosseis.

Esmakordselt identifitseeriti hargnenud ahelaga ketoone ja ka mõned küllastamata ketoonid. Samuti esmakordselt identifitseeriti põlevkivi produktides alifaatseid hüdroksüül-rühma sisaldavaid ühendeid.

O. EISEN, A. HALLIK, I. KLESMENT

DIE ZUSAMMENSETZUNG DER WASSERLÖSLICHEN NEUTRALEN SAUERSTOFFVERBINDUNGEN DES BRENNSCHIEFERÖLS

Die Verbindungen wurden aus dem Schwelwasser entfernt. Für die Analyse wurden gaschromatographische und reaktionsgaschromatographische Methoden benutzt. Es wurde die qualitative und quantitative Zusammensetzung der Carbonylverbindungen bestimmt; identifiziert wurden einige Ketone mit verzweigter Kette, auch ungesättigte Ketone.

Zum ersten Male wurden in den Schwelprodukten des Brennschiefers aliphatische Hydroxylverbindungen gefunden.