

## О ХИМИЗМЕ ДЕЙСТВИЯ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА СРЕДНИЕ И ТЯЖЕЛЫЕ ФРАКЦИИ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Э. ЛИИВ,  
кандидат технических наук

Ю. КАУП

В предыдущих работах [1-3] уже были сделаны некоторые выводы о возникновении кислородных функциональных групп и нитрогруппы в процессе окисления сланцевой смолы азотной кислотой. Было показано, что фенольно-гидроксильная группа переходит в продукт окисления из соединений исходной смолы, а в ходе процесса возникают главным образом нитро-, карбоксильные и в меньшей мере карбонильные группы. Однако о скорости эстерификации и образования отдельных функциональных групп до сих пор имелось мало сведений. Мало пока данных и о превращениях углеродного скелета соединений исходной смолы в процессе окисления.

Так как водонерастворимый продукт окисления составляет 50-80% по весу от исходной смолы и также содержит нитросоединения, представлялось целесообразным выяснить химизм, условия и кинетические особенности процесса образования указанного продукта.

В описываемых условиях мы имеем дело со сложными реакциями окисления, нитрования и эстерификации, состоящих из множества зависящих и независящих друг от друга параллельных и консекитивных стадий. При этом промежуточные продукты отличаются большой реакционной способностью. Поэтому удалось исследовать только кинетику возникновения углекислоты при окислении тяжелой смолы 50%-ной азотной кислотой и скорость возникновения нитросоединений, сложных эфиров азотистой кислоты и органических кислот, а также карбоксильных групп в водонерастворимом продукте окисления.

Некоторые аналогичные кинетические исследования проведены по нитрованию парафинов [7-9], по исследованию действия азотной кислоты на каменный уголь [10] и на другие природные продукты. Большинство из них проведено, однако, с использованием индивидуальных соединений, что дало возможность более точно выяснить механизм реакций.

Настоящее исследование проводилось в трех сериях опытов, отличающихся по степени диссоциации используемой азотной кислоты.

I серия: окисление тяжелой смолы 50%-ной азотной кислотой (водный раствор). По литературным данным ([11], стр. 148), в этих условиях азотная кислота диссоциирована полностью.

II серия: окисление тяжелой смолы раствором 50%-ной азотной кислоты в ледяной уксусной кислоте. В таком растворе азотная кислота состоит на 60% из ассоциированных ионов ( $H_2O + NO_3$ ) или комплексных ионов ( $H_2NO_3^+$ ), остальная часть находится в недиссоциированной форме («псевдокислота»).

III серия: окисление тяжелой смолы в смеси азотной и серной кислот (1:1). В растворе возникает смешанный ангидрид серной и азотной кислот —  $HOSO_2ONO_2$ .

Параллельно с кинетическими опытами были проведены сравнительные опыты по окислению тяжелой смолы смесью азотной и серной кислот, взятых в различных весовых соотношениях, с целью выяснения максимально возможного образования нитросоединений.

Для выяснения характера изменений в структуре углеродного скелета продуктов окисления использовали продукты окисления с характеристикой, приведенной в предыдущих статьях [1-3].

#### Методика опытов

Исследование кинетики окисления тяжелой смолы проводилось в 500-миллилитровой трехгорловой круглодонной колбе, снабженной термометром, обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой.

Соответствующее количество азотной кислоты доводили до необходимой температуры (100°С) и при помощи капельной воронки прибавляли тяжелую смолу. Прибавление тяжелой смолы (навеска 5-10 г) производили в течение 10-20 минут, причем для уменьшения пенообразования добавляли кусочек парафина.

Для опытов II и III серий тяжелую смолу предварительно растворяли соответственно в ледяной уксусной или серной кислотах.

Для опытов I серии реакционная смесь являлась гетерогенной, в случае II и III серий получается гомогенная смесь.

Все опыты проводились при температуре около 100°, причем из-за сильной экзотермичности процесса колебания температуры составляли в начале окисления  $\pm 7-10^\circ\text{C}$ .

При всех кинетических опытах соотношение тяжелой смолы и азотной кислоты (пересчитанной на 100%) было 1:2,5.

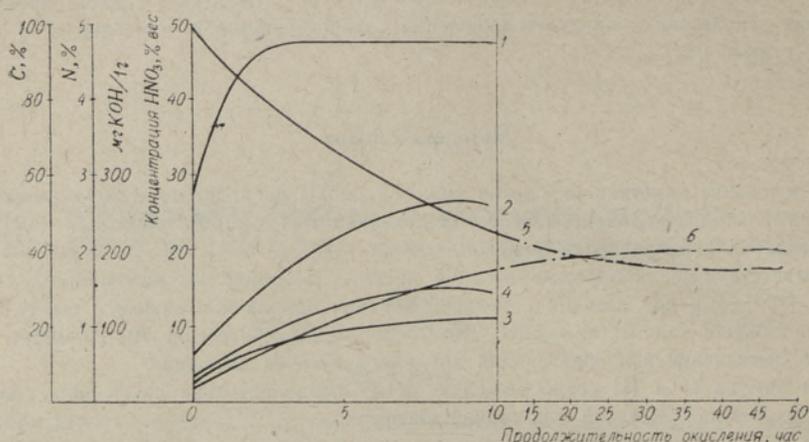
Углекислый газ определяли гравиметрически аскаритом, предварительно удалив окислы азота смесью азотной и серной кислот. Использовали две пары поглотителей, работавших поочередно. Одновременно измеряли скорость уменьшения концентрации азотной кислоты (в I и II сериях опытов). Для этого через каждый час отбирали примерно 0,5 мл реакционной смеси, которую титровали потенциометрически. Выяснение кинетики возникновения азотных соединений производилось путем проведения в каждой серии 7 опытов продолжительностью 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 5,0 и 10,0 часов. После определенного времени реакцию прекращали быстрым охлаждением, прибавляли двухкратное количество дистиллированной воды, отделяя нерастворимую часть, которую промывали водой, сушили и анализировали. Были определены элементарный состав, содержание азота, молекулярный вес, кислотное и эфирное число [5], содержание нитрогруппы, гидроксильной группы и сложные эфиры азотистой кислоты.

#### Обсуждение результатов

На фиг. 1 показан ход окисления тяжелой смолы (6,7 г) 50%-ной  $\text{HNO}_3$  (34 г) при 100°. После окисления (25 часов) отделяли жидкую фазу и прибавляли новую порцию 50%-ной  $\text{HNO}_3$ . В начальной стадии окисления наблюдается относительно интенсивное выделение  $\text{CO}_2$  и быстрое падение концентрации азотной кислоты, причем при достижении концентрации азотной кислоты 19% дальнейшего снижения концентрации практически не происходит (фиг. 1, кривая 5). После 25-часового окисления углерод, выделенный в виде  $\text{CO}_2$ , составляет около 40% углерода исходной смолы (фиг. 1, кривая 6).

После прибавления новой порции азотной кислоты  $\text{CO}_2$  почти не выделяется, но концентрация азотной кислоты падает еще на 7%. Это говорит о том, что при обработке в течение 15 часов водонерастворимый продукт окисления приобретает такую структуру, которая сравнительно устойчива по отношению к дальнейшему окислению азотной

кислотой. Кроме того, по нашим опытам в водонерастворимом продукте не наблюдается прибавления веса и не увеличивается содержание азота. После 45 часов окисления в виде  $\text{CO}_2$  выделялось 42% углерода исходной смолы.



Фиг. 1. Кинетические кривые окисления-нитрования тяжелой смолы 50%-ным водным раствором  $\text{HNO}_3$ .

Как видно из фиг. 1 (кривые 1, 2, 3), при диссоциированном состоянии  $\text{HNO}_3$  (водный раствор) параллельно протекают реакции окисления и нитрования. Нитрование происходит в начальной стадии и в данных условиях практически кончается в течение 3 часов. Характерным является непрерывное увеличение содержания кислорода, карбоксильных и сложноэфирных групп, однако эти процессы протекают медленнее нитрования. Максимальное содержание азота в водонерастворимом продукте после 10 часов окисления составляет 4,7%, нитрогруппы — 11,3% (табл. 1).

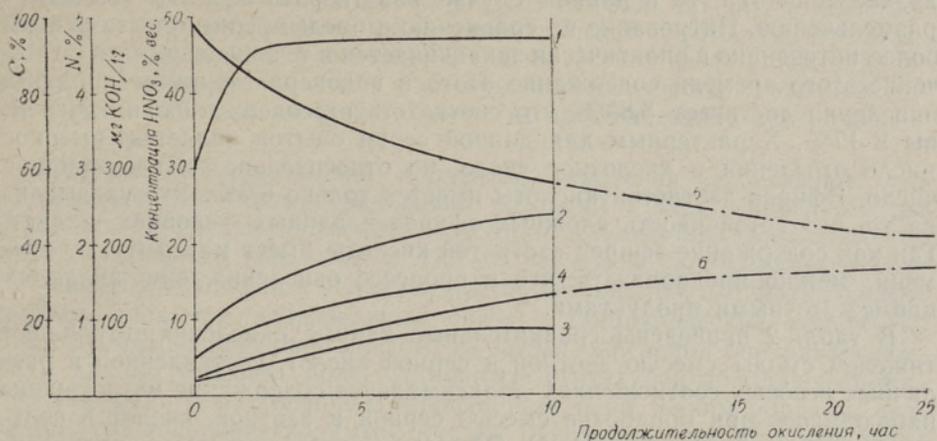
Таблица 1

Влияние продолжительности окисления-нитрования на химический состав водонерастворимого продукта\*

Продолжительность реакции, час	Ч и с л о			Содержание функциональных групп, вес. %			Элементарный состав, %				Молекулярный вес
	кислотное	омыления	эфирное	-OH	-NO <sub>2</sub>	-ONO	C	H	N	S+O	
0,5	31	65	34	4,3	—	—	81,4	8,7	2,8	7,2	—
1,0	43	94	51		7,6	3,1	77,4	8,3	3,4	10,9	267
1,5	50	109	59		—	—	73,2	8,3	4,0	14,5	—
2,0	55	127	72		10,7	3,2	70,6	8,2	4,3	17,3	248
3,0	76	177	101		—	—	67,0	8,0	4,7	20,3	—
5,0	94	224	130		—	—	64,8	7,8	4,7	22,7	—
10,0	112	251	139	—	—	63,0	7,6	4,7	24,7	250	

\* Условия процесса: 50%-ная азотная кислота, температура 100° С, соотношение смола:  $\text{HNO}_3 = 1 : 2,5$ .

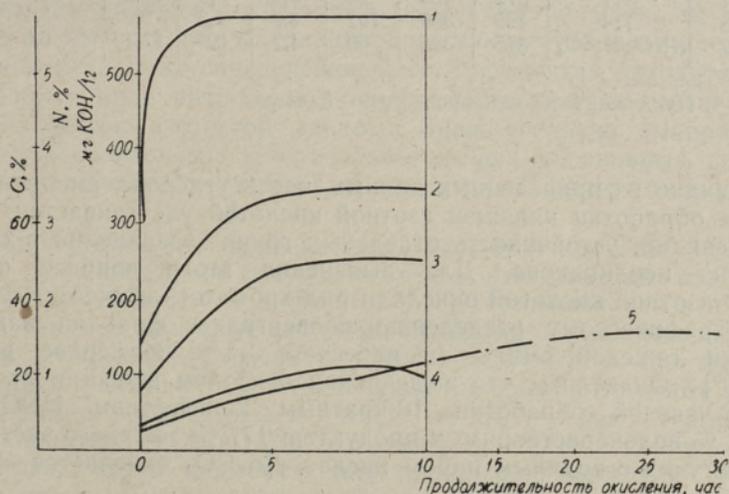
Содержание эфиров азотистой кислоты в водонерастворимом продукте окисления изменяется незначительно, однако в конце реакции (после 10 часов) достигает 3,3%.



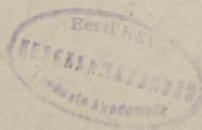
Фиг. 2. Кинетические кривые окисления-нитрования тяжелой смолы 50%-ным раствором  $\text{HNO}_3$  в ледяной уксусной кислоте.

На фиг. 2 показано изменение характерных показателей при окислении тяжелой смолы азотной кислотой при  $100^\circ$ . С целью уменьшения степени диссоциации использовали 50%-ный раствор азотной кислоты в ледяной уксусной кислоте. По сравнению с действием водного раствора азотной кислоты окисление протекает в этих условиях относительно менее интенсивно, медленнее идет также падение концентрации азотной кислоты. В виде  $\text{CO}_2$  улетучивается до 36% общего углерода тяжелой смолы. Содержание азота в водонерастворимом продукте окисления достигает максимума (4,8%) в течение 3 часов.

На фиг. 3 показано окисление тяжелой смолы смесью азотной и серной кислот (1:1). Как видно из рисунка, окисление тяжелой смолы



Фиг. 3. Кинетические кривые окисления-нитрования тяжелой смолы смесью азотной и серной кислот (1:1).



в этих условиях идет еще медленнее. В течение 28 часов окисляется до  $\text{CO}_2$  31% углерода тяжелой смолы. Если водонерастворимые продукты окисления, полученные в опытах предыдущих серий, представляют собой вязкие вещества, то в данном случае они твердые и легко поддаются размельчению. Нитрование по сравнению с предыдущими опытами идет более интенсивно и практически заканчивается в течение двух часов. В течение этого времени содержание азота в водонерастворимом продукте окисления достигает 5,85%, что соответствует содержанию нитрогруппы в 17%. Характерным для данной серии опытов является высокое число омыления и кислотное число, но относительно низкое эфирное число. Эфиров азотистой кислоты имеется только 0,6%. Это указывает на то, что устойчивость сложных эфиров в данных условиях падает. Так как содержание эфиров азотистой кислоты имеет максимум по времени, можно предполагать, что в процессе окисления они являются промежуточными продуктами.

В табл. 2 приведены сравнительные данные окисления-нитрования тяжелой смолы смесью азотной и серной кислот, составленной в различных весовых соотношениях. Максимальное содержание нитрогруппы наблюдалось при обработке смесью серной и азотной кислот в соотношении 3:1 (табл. 2, опыт 4). Эфиры азотистой кислоты в ряде случаев отсутствовали.

Таблица 2

Влияние относительного количества серной и азотной кислот на химический состав водонерастворимого продукта \*

№ опыта	Весовое соотношение $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$	Ч и с л о			Содержание функциональных групп, %			Содержание азота, %
		кислотное	омыления	эфирное	—OH	—ONO	—NO <sub>2</sub>	
1	1:1	230	316	83	4,6	0,7	15,2	5,1
2	1:2	206	316	110	3,9	1,3	15,6	5,0
3	2:1	260	353	93	4,0	0,0	17,2	5,9
4	3:1	272	363	91	5,2	0,0	18,0	6,2
5	1:4	198	300	102	4,0	1,3	9,9	3,1
7	$\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	316	385	69	4,2	0,0	17,1	6,0

\* Продолжительность процесса — 5 часов.

Как видно из приведенных данных, часть углерода смолы (~40%) во время обработки кипящей азотной кислотой улетучивается в виде  $\text{CO}_2$ . Очевидно, устойчивость отдельных групп соединений в смоле к окислению неодинакова. Для выяснения этого вопроса кипящей 60%-ной азотной кислотой окисляли ряд хроматографических фракций. Хроматографическому разделению подвергалась фракция вакуумной перегонки тяжелой смолы (в пересчете на атмосферное давление 450—480°). Оказалось, что выделенная бензолом фракция ароматики после 8-часовой обработки 10-кратным количеством  $\text{HNO}_3$  дала 71,0 вес. % водонерастворимых продуктов, 17,7% эфирного экстракта и 15,0% летучих с водяным паром кислот. До  $\text{CO}_2$  окисляется при этом 40,5% углерода.

Фракция кислородных соединений дала после 6-часовой обработки в таких же условиях только 11,4% водонерастворимого остатка, 2,9%

эфирного экстракта и 11,3% летучих с водяным паром кислот (до  $\text{CO}_2$  окисляется 82% углерода). Таким образом, группа кислородных соединений обладает малой устойчивостью к действию азотной кислоты и окисляется уже при относительно мягких условиях до  $\text{CO}_2$  и низкомолекулярных алифатических одноосновных кислот. Учитывая, что большая часть кислородных соединений смолы состоит из фенолов, в дальнейшем необходимо выяснить причины неустойчивости указанных соединений к действию азотной кислоты (не наблюдаемой в случае низкокипящих фенолов).

Результаты исследований продуктов окисления показывают, что часть менее устойчивых соединений исходной смолы окисляется до  $\text{CO}_2$ . Остальная часть устойчива и мало изменяется даже в случае продолжительного кипячения с азотной кислотой. Относительно менее устойчивыми группами в условиях настоящих опытов, по литературным данным, являются непредельные связи и алициклические структуры. Поэтому можно предполагать, что во время окисления они разлагаются. В данных условиях более устойчивой структурой обладают ароматические ядра и насыщенные парафиновые цепи. Таким образом, очевидно, что водонерастворимые остатки окисления состоят в основном из ароматических и насыщенных соединений, в то время как водорастворимые продукты представляют собой алифатические насыщенные одно- и двухосновные кислоты.

Это обстоятельство облегчает выяснение особенностей структуры углеродного скелета соединений водонерастворимого продукта окисления. В случае отсутствия в смеси алициклических структур и непредельных связей можно по статистическому методу рассчитать среднее количество ароматических колец в молекуле. Для выяснения степени ненасыщенности таких многофункциональных соединений необходимо знать среднее содержание различных функциональных групп. Часть данных по содержанию функциональных групп опубликована уже в предыдущих статьях [1-3]. В частности, было показано, что фенольный гидроксил исходной смолы не разлагается в процессе окисления. Под действием азотной кислоты возникают нитро- и карбоксильные группы, частично карбонильные группы. Наличие сложнэфирных группировок в изучаемых продуктах доказано, но о количестве их не имеется точных данных, так как отсутствуют достаточно достоверные методы их определения. Азот в продуктах находится главным образом в виде нитрогрупп, однако часть его (до одной трети) имеет вид эфиров азотистой кислоты. Зная среднюю эмпирическую формулу и распределение гетероатомов по функциональным группам, можно было определить степень ненасыщенности углеродного скелета молекул.

Результаты расчетов приведены в табл. 3. В качестве продуктов окисления использовались продукты, метод изготовления которых и остальные данные описаны в работах [1-3]. Исследовались как неразделенные, так и разделенные экстракцией водонерастворимые продукты окисления. Найденные степени конденсированности  $A$  (по формуле, приведенной в работе [4]) дали для наших продуктов неточные результаты. Например, продукт опыта 7 имеет по другим показателям насыщенный характер, но  $A=1,236$ . Это связано с тем, что указанную формулу невозможно применять для соединений, молекулы которых содержат нитро-, сульфо- и некоторые другие группы.

Исходя из средних эмпирических формул и учитывая функциональные группы, были найдены средние типовые формулы соединений. При

Таблица 3

№ опыта	Характер исходного продукта	Фракция	Условия окисления			Группа соединений*	Отношение C/H	Степень конденсирования-ности А	Тип соединений	Средняя эмпирическая формула	Углеродный скелет соединений		
			Продолжительность, час	Относительное количество 52%-ной HNO <sub>3</sub> : смола	Концентрация HNO <sub>3</sub> , вес. %						Среднее количество ароматических циклов в молекуле	Среднее количество С-атомов алифатических цепей в молекуле	Процентное содержание углерода в ароматических циклах
1	Тяжелая смола устойчивы с твердым теплоносителем	Общая	9	10:1	50 Н	9,86	1,352	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -3,8	C <sub>12,1</sub> H <sub>14,7</sub> N <sub>0,8</sub> O <sub>5,2</sub>	0,73	7,7	36,4	
2	То же	"	12	5:1	100 Н	10,90	1,372	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -1,3	C <sub>7,8</sub> H <sub>8,7</sub> N <sub>1,0</sub> O <sub>5,7</sub>	0,42	5,3	32,0	
3	Тяжелая смола туннельной печи	"	11	8,5:1	50 Н	9,15	1,361	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -1,7	C <sub>7,5</sub> H <sub>9,9</sub> N <sub>0,6</sub> O <sub>3,7</sub>	0,47	4,7	37,4	
4	То же	Общая, предварительная обработка озоном	13	5:1	50 Н	8,40	1,289	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	C <sub>10,7</sub> H <sub>15,2</sub> N <sub>0,7</sub> O <sub>5,1</sub>	0,38	8,4	21,5	
5	"	250—320°C	4	4,5:1	50 Н	7,7	1,338	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -4,2	C <sub>11,6</sub> H <sub>18,0</sub> N <sub>0,9</sub> O <sub>3,1</sub>	0,78	6,9	40,5	
6	"	Остаток перегонки выше 390°C	16	10:1	50 Н	14,9	1,448	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -5,7	C <sub>11,3</sub> H <sub>9,1</sub> N <sub>1,0</sub> O <sub>7,2</sub>	0,97	5,5	51,0	
7	"	Общая	13	5:1	50 А	8,2	1,236	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> +2	C <sub>12,0</sub> H <sub>19,4</sub> N <sub>0,6</sub> O <sub>6,2</sub>	0,00	12,0	0,0	
8	"	"	13	5:1	50 В	11,3	—	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -7,3	C <sub>13,8</sub> H <sub>14,6</sub> N <sub>0,8</sub> O <sub>5,5</sub>	1,17	6,8	50,7	
9	"	"	13	5:1	50 С	11,6	—	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -5,6	C <sub>13,2</sub> H <sub>13,8</sub> N <sub>0,9</sub> O <sub>6,5</sub>	0,96	7,4	43,8	
10	"	"	13	5:1	50 D	13,2	—	C <sub>n</sub> N <sub>2n</sub> -7,4	C <sub>11,2</sub> H <sub>10,2</sub> N <sub>0,7</sub> O <sub>4,8</sub>	1,18	4,2	62,5	
11	"	250—320°C	4	4,5:1	50 А	7,2	1,213	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> +2	C <sub>11,8</sub> H <sub>10,8</sub> N <sub>0,6</sub> O <sub>6,4</sub>	0,00	11,8	0,0	
12	"	250—320°C	4	4,5:1	50 В	8,2	—	C <sub>n</sub> C <sub>2n</sub> -2,6	C <sub>13,6</sub> H <sub>16,8</sub> N <sub>1,0</sub> O <sub>6,2</sub>	0,58	10,1	25,7	

\* Обозначения групп: Н — неразделенный продукт, А — растворимый в н-гексане, В — растворимый в бензоле, С — растворимый в диэтиловом эфире, D — нерастворимый в вышеуказанных растворителях.

этом учитывался также водород, находящийся в карбоксильных и гидроксильных группах. Серу из-за ее незначительного содержания не учитывали. По числу непредельных связей оказалось возможным найти среднее количество ароматических циклов в молекуле. Остальные С-атомы (кроме тех, которые входят в состав карбоксильных групп), по-видимому, находятся в виде алифатических боковых цепей ароматики и насыщенных соединений.

Средние эмпирические формулы показывают, что в данных условиях получают относительно низкомолекулярные соединения, содержащие от 7 до 14 С-атомов. Количество С-атомов в продукте окисления мало зависит от фракционного состава исходного продукта или от полярности экстрагента.

Из табл. 3 видно также, что содержание азота не превышает одного атома в молекуле. Отношение С/Н водонерастворимых продуктов окисления резко изменяется в зависимости от характера экстрагентов (от 8,2 до 13,2, опыты 7—10), а также от фракционного состава исходной смолы (от 7,7 до 14,9, опыты 5 и 6).

Однако более точное представление об углеродном скелете дают найденные типовые формулы соединений, в которых учтены связи с кислородными и азотсодержащими группами. Сравнение этих формул показывает, что фракционный состав исходной смолы мало влияет на степень ненасыщенности продуктов окисления. Экстракцией *n*-гексаном (или петролейным эфиром) можно выделить из водонерастворимого продукта окисления растворимую часть соединений, углеродный скелет которых имеет насыщенный характер. Среднее количество ароматических циклов в неразделенном продукте окисления ниже одного. Это указывает на то, что только часть соединений имеет в своем составе ароматический цикл. В продукте окисления остатка перегонки смолы (опыт 6) почти на каждую молекулу приходится в среднем один ароматический цикл.

Среднее количество С-атомов в алифатических цепях (вместе с  $\text{COOH}$ -группой) колеблется от 4,8 до 12,0. Часть указанного углерода находится в виде насыщенных соединений, часть в виде боковых цепей ароматики.

### Выводы

1. При окислении тяжелой смолы в течение 45 часов кипящей азотной кислотой, взятой в 2,5-кратном количестве (в расчете на 100%-ную кислоту), около 40% углерода исходной смолы окисляется до  $\text{CO}_2$ . Образовавшийся водонерастворимый продукт относительно устойчив к дальнейшему окислению.

2. Увеличение степени диссоциации азотной кислоты повышает интенсивность процесса окисления сланцевой смолы.

3. Процесс нитрования протекает тем интенсивнее, чем менее диссоциирована азотная кислота, и практически завершается в течение трех часов. Максимальное количество нитрогруппы в продукте составляет 18%.

4. Соотношение между нитрогруппой и эфирами азотистой кислоты в водонерастворимом продукте окисления также зависит от степени диссоциации азотной кислоты. При применении малодиссоциированной азотной кислоты в водонерастворимом продукте не найдены эфиры азотистой кислоты. В случае полностью диссоциированной азотной

кислоты (водный раствор) до одной третьей части азота находится в составе эфиров азотистой кислоты.

5. Из фракции хроматографического разделения сланцевой смолы наиболее неустойчивой группой соединения по отношению к действию азотной кислоты являются кислородные соединения.

6. Экстракцией *n*-гексаном (или петролевым эфиром) из водонерастворимого продукта окисления удается выделить группу соединений с насыщенной структурой углеродных цепей. Остаток экстракции содержит в среднем 1,0—1,2 ароматического цикла в молекуле.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Кыльль, Э. Х. Лийв, Особенности процесса окисления тяжелых фракций сланцевой смолы, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. III, Таллин, 1959.
2. Э. Х. Лийв, Ю. Ю. Кауп, Действие азотной кислоты на средние и тяжелые фракции сланцевой смолы. Оптимальные условия и выходы продуктов окисления, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. IV, Таллин, 1961.
3. Э. Х. Лийв, Ю. Ю. Кауп, Действие азотной кислоты на средние и тяжелые фракции сланцевой смолы. Методика анализа и химический состав продуктов окисления, Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. IV, Таллин, 1961.
4. А. Я. Аарна, Э. Т. Липпмаа, О некоторых усовершенствованных формах графостатистического метода изучения строения органических соединений, в частности, твердых горючих ископаемых, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 63, 1955.
5. К. Бауер, Анализ органических соединений. Москва, 1953, стр. 376.
6. Главинпроект при Госплане СССР. Единые методы анализа и оценки моющих средств, Л., 1958.
7. H. V. Hass, F. F. Riby, Chem. Rev. The nitro-paraffins. **32**, 1943, p. 373—430.
8. I. Abel, Kinetik der Salpetersäure als Oxydants, Monatsschr. Chem., **89**, Nr. 1, 1958, S. 74—77.
9. Д. Т. Кнорре, З. К. Майзус, Современные представления о механизме окисления углеводородов в жидкой фазе, Успехи химии, т. 26, № 7, 1957.
10. T. R. Savich, H. C. Howard, Oxidation of Bituminous Coal to Organic Acids by Nitric Acid and Oxygen, Ind. Eng. Chem., **44**, No. 6, 1952, p. 1904.
11. А. В. Топчиев, Нитрование углеводородов и других органических соединений, М., Изд. АН СССР, 1956.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
14. II 1961

#### LÄMMASTIKHAPPE TOIME PÕLEVKIVIÖLI KESKMISTELE JA RASKETELE FRAKTSIOONIDELE

E. Liiv,  
tehniliste teaduste kandidaat

J. Kaup

Resümee

Põlevkivi raskeõli oksüdeerimisel 50%-lise lämmastikhappega 100° C temperatuuril, kui happe ja õli suhe on 5:1, tekivad suhteliselt lühikese aja (2—3 tunni) jooksul nitroühendid. Raskeõli oksüdeerimisel 45 tunni vältel muutub antud tingimustes kuni 40% lähteõli süsinikust CO<sub>2</sub>-ks, kusjuures tekkiv, vees lahustumatu oksüdatsiooniprodukt on edasisel oksüdeerimisel suhteliselt inertne.

Oksüdatsiooniproduktide teke intensiivistub vastavalt lämmastikhappe dissotsiatsiooniaseme tõusule, kuid nitreerimise kiirus väheneb.

Oksüdeerimise ja nitreerimise käigus tekivad lämmastikushappe estrid, mille hulk vees lahustumatus jäägis sõltub samuti lämmastikhappe dissotsiatsioonist ja on maksimumaalne (kuni  $\frac{1}{3}$  kogu lämmastiku sisaldusest) täielikult dissotsieerunud lämmastikhappe puhul.

Kasutades kromatograafiliselt eraldatud raskeõlifraktsioone, selgitati välja lämmastikhappe toime raskeõlis esinevatele eri ühendigruppidele. Kõige vähem stabiilsed olid hapniku ühendid.

Vees lahustumatust oksüdatsiooniproduktist on võimalik *n*-heksaani või petrooleetriga ekstraheerides eraldada küllastatud struktuuriga ühendid aromaatsid ringe sisaldavatest ühenditest.

Põlevkivi raskeõlis leiduvast süsinikust esineb ligikaudu 10–23% aromaatsete ringide kujul. Eelnev raskeõli töötlemine osoneeritud õhuga vähendab lämmastikhappe toimel saadavas, vees lahustumatus oksüdatsiooniproduktis aromaatsete struktuuride sisaldust.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Keemia Instituut

Saabus toimetusse  
14. II 1961

## EFFECT OF NITRIC ACID ON THE MEDIUM AND HEAVY FRACTIONS OF SHALE OIL AND ITS CHEMISM

E. Liiv, J. Kaup

### Summary

At the oxidation of heavy shale oil with 50-percent nitric acid at a temperature of 100°C in a proportion of 5:1 of acid and oil, there takes place, parallel with oxidation, a formation of nitro-compounds in a comparatively short time (2–3 hours). In the given conditions at the oxidation of the heavy oil during 45 hours, up to 40% of the carbon of the initial oil oxidates to CO<sub>2</sub>, whereas the oxidation product which is insoluble in water is relatively inert in respect to further oxidation.

The intensity of the formation of the oxidation product increases together with the increase in the degree of the dissociation of nitric acid, whereas the nitrating velocity in this case decreases.

In the process of oxidation-nitration, nitrous acid esters are formed, the amount of which in the water-indissoluble residue also depends on the degree of the dissociation of nitric acid, yielding a maximum amount (up to  $\frac{1}{3}$  of the total nitrogen amount) at a total dissociation of nitric acid.

Using chromatographically separated heavy oil fractions, the effect of nitric acid on all the groups of different compounds present in heavy oil was stated. Oxygen compounds were the least resistant ones.

It is possible to separate from the water-indissoluble oxidation product, by extraction with *n*-hexane or petroleum ether, compounds possessing a saturated structure from compounds containing an aromatic ring.

About 10–23% of the carbon content of heavy shale oil occurs in the shape of aromatic rings. A preliminary processing of the heavy oil with ozonized air reduces the content of aromatic structures in the oxidation product that is indissoluble in water and has been obtained with the help of nitric acid.

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,  
Institute of Chemistry

Received  
February 14th, 1961