

Член-корреспондент АН СССР Н. М. КАРАВАЕВ и А. И. БЛОНСКАЯ

К ВОПРОСУ О МЕТОДИКЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕЙТРАЛЬНОГО МАСЛА ПЕРВИЧНОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО ДЕГТЯ

До настоящего времени нет единой методики исследования нейтрального масла первичных дегтей — продуктов полукоксования. Одновременное присутствие углеводородов всех основных классов: парафинов, непредельных, нафтенных и ароматики осложняет определение этой смеси.

Целью данной работы была попытка дать более стройную методику исследования первичных дегтей. Объектом для данного исследования послужил первичный деготь — продукт пиролиза минусинского угля. Первичный деготь был получен во вращающейся реторте при термическом режиме 500—580°. Для исследования был взят конденсат, представляющий собой смесь легкой и средней смолы.

Известно, что разложение дегтя начинается при 140—150°, поэтому был принят метод перегонки первичного дегтя с водяным паром, перегретым до 120°.

В результате отгона с водяным паром было получено масло в количестве 20,6% на деготь. Продукт перегонки обрабатывался 10% серной кислотой и щелочью для выделения оснований и фенолов. Промытое и высушенное нейтральное масло (18,5% на деготь) в дальнейшем исследовалось. После двухкратной разгонки нейтрального масла с елочным дефлегматором над металлическим натрием были получены широкие фракции, соответствующие легкому и среднему маслу.

Методика определения группового химического состава углеводородов, входящих в состав дегтя, представляет известные трудности, так как не существует надежного метода, который считался бы общепринятым. Самый распространенным способом определения непредельных и ароматических углеводородов является метод сульфирования. Применение 85% серной кислоты для определения непредельных углеводородов показало на неполное удаление последних (небольшие иодные числа). Поэтому для определения непредельных углеводородов фракции обрабатывались в сульфаторе при ледяном охлаждении в течение 20 мин. 5% раствором борной кислоты в серной, а затем раствором Катвинкеля (40 г фосфорного ангидрида в 100 мл серной кислоты) в течение 30 мин. при ледяном охлаждении для определения ароматических углеводородов.

Метано-нафтенновые углеводороды определялись по разности. Данные группового химического состава фракций нейтрального масла, приведенные в табл. 1*, показывают, что непредельные и ароматические углеводороды составляют основную часть во всех фракциях, метано-нафтенновые — наименьшую.

* Для пересчета объемных процентов в весовые применялась формула, приведенная в (8).

Таблица 1

Т. кип. в °С	Выход фракц. на нейтр. масло в %	Выход фракц. на деготь в %	Непред. во фракции весов. в %	Непред. в нейтр. масле в %	Аромат. в вес. % во фракц.	Аромат. в нейтр. масле в %	Метано- нафтен. в вес. % во фракц.	Метано- нафтен. в нейтр. масле в %
До 170	47,7	8,8	33,8	16,1	46,4	22,1	19,8	9,4
170—230	38,4	7,1	35,4	13,6	50,3	19,3	14,3	5,5
230—260	10,4	1,9	36,4	3,8	46,8	4,9	16,9	1,75

В указанных фракциях после дезароматизации определялись молекулярный вес (криоскопически в бензоле), удельная рефракция, элементарный состав. На основании молекулярного веса и элементарного состава вычислены эмпирические формулы, а по удельной рефракции и молекулярному весу (согласно формуле и номограмме (1)) вычислен процент нафтеновых колец. В табл. 2 собраны эти данные; они показывают, что процент нафтеновых колец невелик в легком и среднем масле, а углеводороды, входящие в состав указанных фракций,— предельного ряда от C_{10} до C_{15} с малым содержанием циклов в молекуле.

Таблица 2

Т. кип. в °С	Удельн. рефракция	Молекул. вес кри- оскоп. в бензоле	Эмпириче- ская формула	Общий вид формулы	Элементарный состав		% нафте- новых колец
					%С	%Н	
До 170	0,3371	141,5	$C_{10}H_{21,3}$	$C_nH_{2n} + 1,3$	85,86	14,14	14,91
170—230	0,3336	184,1	$C_{13}H_{27,07}$	$C_nH_{2n} + 0,31$	85,92	14,08	18,62
230—260	0,3286	220,3	$C_{15,74}H_{31}$	$C_nH_{2n} + 0,48$	86,01	13,99	32,6

Окисление. Для выяснения вопроса о характере непредельных соединений нейтрального масла нами было проведено окисление перманганатом исходного нейтрального масла. Окисление проводилось 4% водным раствором перманганата при механическом помешивании в течение 32 час., до и после чего осадок пиролизита был отфильтрован. Водный раствор, содержащий калиевые соли органических кислот, был упарен, соли разложены 5% серной кислотой и летучие с паром кислоты отгонялись в колбе с каплеуловителем отдельными фракциями. Полученные фракции титровались 0,1 N спиртовым раствором едкого кали для определения кислотного числа, осаждением азотнокислым серебром получены серебряные соли кислот. В результате окисления нейтрального масла и исследования летучих с паром кислот установлено присутствие следующих кислот (табл. 3).

Таблица 3

Название кислоты	Получено		Теоретически требуется	
	кислотное число	% серебр. соли	кислотное число	% серебра
Муравьиная (качеств.) уксусная .	—	64,3	—	64,6
Капроновая	—	47,0	482,3	48,4
Энантовая	426,6	44,95	431	45,5
Пеларгоновая	351,2	41,7	354,4	40,7
Каприновая	317,6	38,1	325,6	38,7

На основании полученных данных можно предполагать, что в составе непредельных углеводов нейтрального масла минусинского дегтя могут быть такие углеводороды, как октилен, нонилен, децен и ундецен с двойной связью у радикалов в положении α или β .

Для дальнейшего исследования непредельные углеводороды удалялись обработкой 85% серной кислотой, после чего нейтральное масло подвергалось фракционировке на пятиградусные фракции, на колонке длиной около 1 м, дающей 25 теоретических тарелок. Полученные 35 фракций, в очень незначительном количестве каждая, были охарактеризованы по удельному весу, коэффициенту рефракции, удельной рефракции, температуре застывания. Чтобы иметь суждение о характере ароматических соединений, входящих в состав нейтрального масла, вышеприведенные фракции были обработаны спиртовым раствором пикриновой кислоты, причем ни одна из фракций пикратов не дала. Таким образом, можно сделать предположение, что исследуемое масло не содержит углеводов ряда нафталина, которые дают пикраты.

Разделение отдельных классов углеводов при помощи селективных растворителей дает результаты недостаточно четкие. В некоторых случаях удается лишь обогатить исследуемые фракции ароматикой (2). Более эффективным методом разделения углеводов является адсорбционный. Еще в девятисотых годах русский ботаник М. С. Цвет (3) впервые применил адсорбционный метод для разделения растительных пигментов. Б. Тарасов (4) первый показал, что силикагелем как адсорбентом можно выделить ароматические углеводороды из бензинов и керосинов. Позднее Меер и Форциати (5) предложили отделение низкокипящих метано-нафтеновых углеводов от ароматических при помощи силикагеля как адсорбента. Более простой и удобный метод адсорбции силикагелем для бензинов, керосинов и масел мы находим в работах А. С. Великовского с сотрудниками (6, 7); авторам удалось отделить метано-нафтеновые от ароматических углеводов. Однако авторы исследовали продукты прямой гонки, где почти отсутствуют олефины, и имели в своем распоряжении достаточное количество материала.

В нашем распоряжении имелись узкие фракции нейтрального масла минусинского дегтя в весьма ограниченном количестве, к тому же содержащие в значительном количестве непредельные. Первые опыты имели целью проверить влияние количества силикагеля и степень измельчения его на результаты адсорбции. Для опыта были взяты четыре фракции нейтрального масла, лишенные непредельных, 120—125°, 125—130°, 130—135°, 150—155° при 10 мм. Силикагель взят измельчения 170—200 меш. Силикагель смачивался петролейным эфиром, затем вводилась смесь исследуемой фракции с петролейным эфиром. После того как указанная смесь адсорбировалась, приливалась десорбирующая жидкость до тех пор, пока коэффициент рефракции не совпадал с исходным. В качестве десорбирующей жидкости применялись петролейный эфир и метиловый спирт. Петролейный эфир десорбирует метано-нафтеновые углеводороды, метиловый спирт извлекает ароматические, адсорбируемые силикагелем. Коэффициенты рефракций и процент ароматических углеводов в исследуемых фракциях показали, что разделение метано-нафтеновых углеводов от ароматических происходило полностью.

В последующие опыты были внесены изменения: фракция вводилась в силикагель без растворителя, степень измельчения силикагеля 40—70 меш. После адсорбции силикагелем масла добавлялся этиловый спирт. Фильтрат собирался через каждые 0,2 мл. Для опытов взяты те же фракции, что и в прежних опытах.

Коэффициент рефракции фр. 120—125° при 10 мм 1,4587; после силикагеля 1,4487; после сульфирования 1,4488. Коэффициент рефракции

фр. 150—155° при 10 мм 1,4878, после силикагеля 1,4810, после сульфирования 1,4812. Данные, полученные после сульфирования и адсорбции, совпадают, следовательно, они свободны от ароматики. Таким образом, для небольшого количества продукта можно весьма быстро (в течение 30—40 мин.) достигнуть разделения метано-нафтенных от ароматических (содержание около 20%) и произвести в них анализ на групповой состав. Представлялось интересным провести опыты с исходной фракцией нейтрального масла, содержащей непредельные углеводороды. Опыт проводился в колонке длиной 1,75 м. Колонка предварительно промывалась петролейным эфиром, затем вводилась смесь фракции с десорбирующей жидкостью. После отгона растворителя из фильтратов были получены фракции, иодные числа и коэффициенты рефракций которых со всей очевидностью показывают, что парафины отделены от ароматических, непредельные концентрируются в конечных фракциях предельных и начальных ароматических. Таким образом, адсорбционным методом удастся отделить ароматические углеводороды от метано-нафтенных в узких фракциях очищенного нейтрального масла из каменноугольного дегтя.

Поступило
8 IV 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹J. C. Vlughter and H. I. Waterman, Journ. Inst. Petr. Techn., 21, 367A (1935).
²Н. М. Караваев и А. И. Блонская, Изв. АН СССР, ОТН, № 2 (1947).
³М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, 1946. ⁴Б. Тарасов, Азерб. нефт. хоз., № 10 (1926). ⁵B. J. Mair and A. F. Forziati, Journ. Res. Natl. Bur. Standards, 32, № 1582, 151 (1944). ⁶А. С. Великовский, С. Н. Павлова, П. С. Гофман и З. В. Дрицкая, Нефт. хоз., № 9, 30 (1947). ⁷М. С. Богусловская и А. С. Великовский, Нефт. хоз., № 3 (1947). ⁸Тр. Грозни (1931).