

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

М. В. ПРОНИНА

**ВЫДЕЛЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
ИЗ ФРАКЦИЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ДЕГТЕЙ
И ДРУГИХ СЛОЖНЫХ СМЕСЕЙ**

(Представлено академиком С. И. Мироновым 5 VII 1950)

Неоднократно отмечалась связь недостаточной стабильности нейтральных фракций низкотемпературных дегтей с присутствием в них кислородных, а также азотистых и сернистых соединений. В низших фракциях дегтей было установлено присутствие кетонов жирного ряда; о характере же нейтральных кислородных соединений, входящих в состав фракций, кипящих выше 200°, ничего не было известно. Выделение нейтральных кислородных соединений из таких сложных смесей, как высшие фракции низкотемпературных дегтей, химическими методами представляет значительные трудности; кислородные соединения при этих методах претерпевают обычно более или менее глубокие изменения.

Мы использовали для выделения кислородных соединений из нейтральных фракций дегтей метод адсорбционного (хроматографического) анализа. В качестве объектов исследования была взята фракция дегтя прибалтийского сланца, кипящая в пределах 225—300°, и такая же фракция дегтя подмосковного богхеда. Удельные веса и элементарный состав этих фракций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Название фракций дегтя	d_{40}^{20}	Элементарный состав в %				
		C	H	S	N	O
Прибалтийского сланца . .	0,8699	85,08	11,63	1,46	0,21	1,62
Подмосковного богхеда . .	0,8386	84,75	12,64	1,3	0,45	0,86

Нейтральные фракции были разбавлены двухкратными объемами петролейного эфира, выкипавшего до 75°, и профильтрованы последовательно через ряд стеклянных колонок, наполненных силикагелем. Измельчение силикагеля было таково, что он проходил через сито в 65 меш и задерживался на сите в 115 меш.

Фильтрование продолжалось до тех пор, пока раствор масла в петролейном эфире не приобретал светлого, слегка желтоватого цвета и элементарный анализ масла (после отгонки от него эфира) не показал, что путем адсорбции силикагелем из него удалены все кислородные и азотистые соединения. Удельные веса этих масел и их элементарный состав приведены в табл. 2.

Таблица 2

Название фракций дегтя	d_{40}^{20}	Элементарный состав в %				
		C	H	S	N	O
Прибалтийского сланца . .	0,8593	86,66	12,18	1,06	0,0	0,0
Подмосковного богхеда . .	0,8283	86,31	13,38	0,4	0,0	0,0

Из этой таблицы видно, что после фильтрования через силикагель нейтральные фракции как сланцевого дегтя, так и подмосковного богхеда не содержат кислородных и азотистых соединений, но при сравнении с результатами анализа сырого масла (табл. 1) видно, что сернистые соединения путем адсорбции силикагелем удаляются только частично, и в большей мере из масел богхеда, чем прибалтийского сланца. Очищенные таким образом масла довольно стабильны. Сланцевое масло только при хранении в течение года слегка изменило свой цвет в более темный. Это наблюдение подтверждает, что смолообразующими веществами нейтральных дегтевых фракций являются преимущественно кислородные и азотистые вещества.

Для извлечения адсорбированных силикагелем кислородных и других соединений применялось экстрагирование их бензолом; но бензол извлекает только часть веществ; остальное извлекалось ацетоном.

В табл. 3 приведены десорбированные бензолом и ацетоном вещества (после отгонки от них растворителей), а также их элементарный состав. Из рассмотрения результатов этих анализов видно, что преобладающее количество вещества приходится на долю кислородных, а азотистые и сернистые соединения имеют подчиненное значение. От бензольного раствора кислородных, азотистых и сернистых соединений, полученных из нейтральных фракций дегтя прибалтийского сланца, бензол был отогнан на водяной бане в токе углекислого газа.

Таблица 3

Название фракций	Элементарный состав в %				
	C	H	S	N	O
Вещества, выделенные из дизельной фракции дегтя прибалтийского сланца, десорбированные бензолом	78,98	11,17	0,40	0,44	9,01
То же, десорбированные ацетоном .	69,54	9,44	6,32	0,78	13,92
Вещества, выделенные из дизельной фракции дегтя подмосковного богхеда, десорбированные бензолом .	79,23	10,61	0,6	1,22	8,34
То же, десорбированные ацетоном .	77,54	10,52	1,7	1,47	8,77

Для выделения из этой смеси веществ, содержащих карбонильную группу (альдегидов и кетонов), продукт был разбавлен по объему в 4—5 раз петролейным эфиром и затем при нагревании в течение 6 часов на водяной бане в колбе, снабженной обратным холодильником, обработан раствором, состоящим из 20 г солянокислого семикарбазида, 20 г уксуснокислого натрия и 60 мл воды. Даже при продолжительном взаимодействии масла с семикарбазидом или совсем не выделялось кристаллического осадка семикарбазонов, или он выделялся в весьма незначительных количествах. Повидимому, семикарбазоны легко растворялись в самом масле.

На другой день после обработки раствора масла в петролейном эфире семикарбазидом он многократно промывался водой для удаления избытка семикарбазида, затем тщательно высушивался прокаленным сернокислым натрием. С целью отделения семикарбазонов раствор фильтровался через колонку с силикагелем; затем силикагель промывался петролейным эфиром. Семикарбазоны адсорбировались силикагелем настолько прочно, что они не вымывались петролейным эфиром, тогда как другие кислородные соединения петролейным эфиром легко десорбировались. Семикарбазоны легко десорбировались серным эфиром, и по отгонке эфира оставались в виде кристаллов, пропитанных маслом.

Обработка раствора масла семикарбазидом и фильтрование через колонку с силикагелем повторялось до полного удаления из масла кетонов, т. е. до тех пор, пока в продуктах, десорбированных из силикагеля, уже не обнаруживалось семикарбазонов, т. е. по удалении серного эфира не оставались кристаллы и элементарный анализ не показывал в продуктах десорбции высокого содержания азота, характерного для семикарбазона.

Продукт, десорбированный из силикагеля серным эфиром, был темного цвета и представлял собой кристаллы семикарбазона, пропитанные маслом, состоящим, главным образом, из нейтральных азотистых и сернистых соединений. После удаления из раствора серного эфира к остатку прибавлялся петролейный эфир и выпавшие кристаллы отфильтровывались.

После нескольких перекристаллизаций семикарбазоны все же содержали некоторые количества азотистых и сернистых соединений, на что указывал их темный цвет и элементарный анализ.

Для выделения из полученных кристаллов семикарбазонов кетонов (и альдегидов) кристаллы обрабатывались щавелевой кислотой и продукт реакции подвергался отгонке с водяным паром. Из водного дистиллата кетоны извлекались серным эфиром и по отгонке эфира разгонялись в вакууме на фракции. Во фракциях получены чистые кетоны без заметных количеств посторонних примесей; эти кетоны при реакции с семикарбазидом полностью образовывали семикарбазоны белоснежного цвета. Присутствия альдегидов нам не удалось установить, полученные продукты не давали характерной реакции с димедоном.

По выделении кетонов в виде семикарбазонов масло содержало, главным образом, другие, не карбонильные нейтральные кислородные соединения с небольшой примесью азотистых и сернистых соединений.

В ы в о д ы

1. Путем адсорбции из нейтральных фракций дегтей прибалтийского сланца и подмосковного богхеда, кипящих при 225—300°, выделены кислородные, азотистые и частично сернистые соединения.

2. Показано, что эти соединения являются веществами, образующимися при хранении фракций смолы.

3. Находящиеся среди нейтральных кислородных соединений кетоны не выделяются семикарбазидом в виде кристаллов, так как семикарбазоны растворяются в маслах. Путем адсорбции силикагелем удалось выделить их из сложных смесей в виде кристаллов.