

В. А. ЛАНИН и М. В. ПРОНИНА

РАЗДЕЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ НЕЙТРАЛЬНОЙ ФРАКЦИИ ДЕГТЯ ПРИБАЛТИЙСКИХ СЛАНЦЕВ НА КОМПОНЕНТЫ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 17 IV 1954)

Среднее масло сланцевого дегтя представляет собой весьма сложную смесь различных соединений. Разделение этой смеси на ряд компонентов, содержащих близкие по химическим свойствам вещества, облегчает изучение ее химического состава и свойств. Хроматографический метод дает возможность наиболее надежно, не изменяя самого исследуемого вещества, осуществить такое разделение.

С этой целью было взято два образца средних нейтральных масел сланцевых дегтей, полученных в различных условиях (в тоннельной печи и в газогенераторе), определен их групповой состав и для дальнейшего изучения их химического состава методом хроматографии произведено разделение на компоненты.

Для определения группового состава исследуемая нейтральная фракция, из которой были удалены кислородные и азотистые соединения ⁽¹⁾, была растворена в петролейном эфире, выкипающем до 70°, в отношении 1 : 2. Этот раствор фильтровался через 2-ступенчатую колонку с силикагелем. Количество силикагеля марки АСМ, активностью 12—13, было взято в 10 раз большее, чем количество взятого для исследования масла. После того как вся жидкость впитывалась в силикагель, для вымывания фракций углеводородов приливался петролейный эфир. Окончательное вытеснение продукта из колонки производилось этиловым спиртом. Стекавший из колонки раствор собирался частями по 20—25 мл, и после

Таблица 1

Групповой состав средних нейтральных фракций дегтя
прибалтийских сланцев

Фракции углеводорода	Колич. в г	n_D^{20}	d_4^{20}	Колич. сульфур-ующихся в объемн. %	Колич. продукта после пересчета	
					в г	в % на исходн. фр.
Тоннельный деготь . .	17,3					
I. Предельные	2,6	1,4442	0,7920	5,2	3,1	18,0
II. Непредельные . . .	7,1	1,4550	0,8155	88,3	6,6	37,9
III. Ароматические . .	3,9	1,5288	0,9338	100,0	3,9	} 41,9
IV. То же	3,35	1,5290	—	—	3,3	
Потери	0,3	—	—	—	0,4	2,2
Генераторный деготь .	20,1					
I. Предельные	2,81	1,4432	0,8006	4,5	3,2	16,0
II. Непредельные . . .	6,9	1,4558	0,8144	89,0	7,2	} 35,7
III. Ароматические . .	0,70	1,4690	—	100,0	—	
IV. Ароматические . .	9,2	1,5220	0,9300	100,0	9,2	45,6
Потери	0,5	—	—	—	0,5	2,6

отгона от них растворителя для каждой фракции определялись показатели преломления, удельный вес, бромное число, процентное содержание сульфидирующихся. В табл. 1 приводятся результаты опытов разделения фракций сланцевых дегтей на группы.

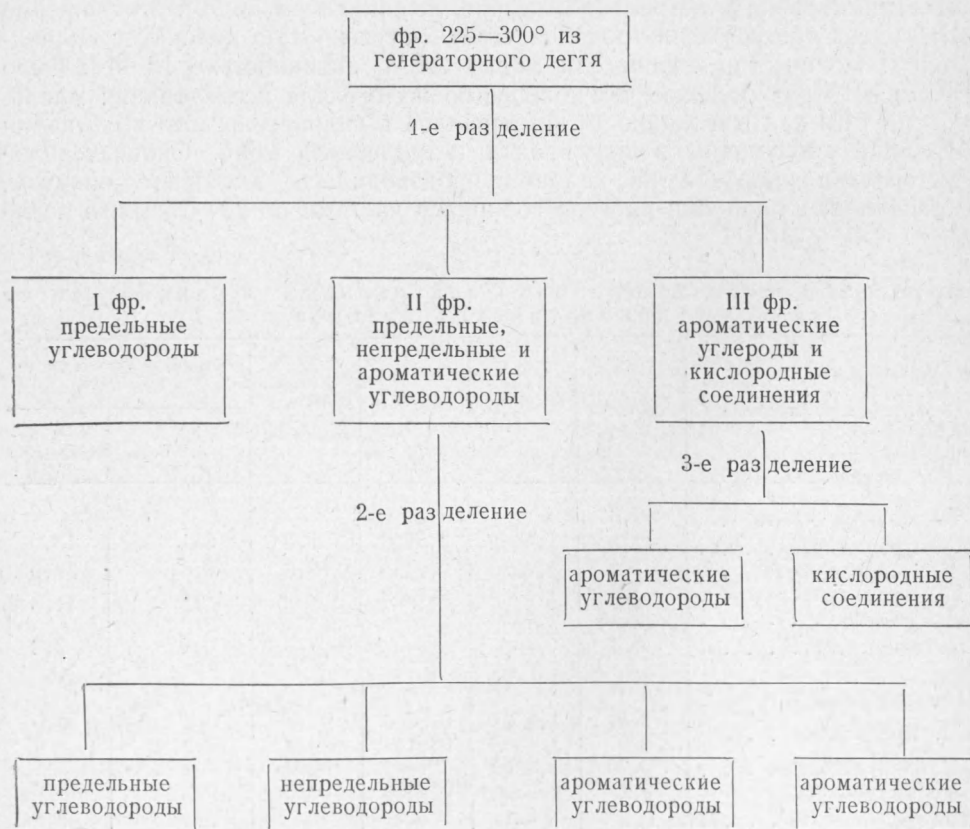
Первые из полученных таким образом фракций состояли, в основном, из предельных и небольшого количества непредельных углеводородов. Вторые фракции имели непредельный характер, количество сульфидирующихся в них доходило до 88—89%. При обработке 98% серной кислотой незатронутыми остались около 11% углеводородов. После пересчета содержания сульфидирующихся веществ, выраженного в объемных процентах на весовые проценты получен групповой состав углеводородной части исследуемых фракций, приведенный в последнем столбце табл. 1.

Вышеописанные опыты по определению группового состава показали, что исследуемые фракции дегтей, полученные в тоннельной печи и газогенераторе, имеют весьма близкий групповой состав.

С целью более глубокого изучения углеводородной части средняя фракция генераторного дегтя состава С 86,20%, Н 11,74%, S 1,11%, N 0%, O 0,95% хроматографированием на силикагеле была разделена на ряд компонентов.

Первое фильтрование проводилось через неактивный силикагель (активность 5—6) с целью отделения кислородных соединений, вновь образовавшихся при хранении фракции; затем две фракции (I и II, см. схему) извлекались из колонки петролейным эфиром, а III метиловым спиртом. Непредельные углеводороды, присутствующие во фракции, представляли собой циклоолефины, благодаря чему удалось установить их появление в фильтрате при помощи формалитовой реакции (2). Появление

Схема разделения хроматографическим методом средней нейтральной фракции сланцевого дегтя



в фильтрах ароматических углеводородов отмечалось по резко повышающемуся показателю преломления.

Вторичное разделение II фракции, состоявшей из предельных, непредельных и ароматических углеводородов, проводилось на взятом в 10-кратном количестве от разделяемой смеси силикагеле (активность 12—13). Из четырех фракций, извлеченных из колонки, три фракции получены вымыванием петролейным эфиром, а четвертая метиловым спиртом. Первая фракция, полученная при вторичном разделении, представляла собой предельные углеводороды, вторая — непредельные, третья и четвертая — ароматические углеводороды. III фракция первичного разделения подвергалась еще раз разделению на силикагеле с целью отделения кислородных соединений от ароматических углеводородов; последние присоединялись к ароматическим углеводородам, полученным при вторичном разделении (IV фракция).

В табл. 2 представлены фракции углеводородов, объединенные по одинаковым показателям (показатель преломления, бромное число и пр.).

Таблица 2

Характеристика углеводородов, полученных при хроматографическом разделении средней фракции дегтя прибалтийских сланцев

№№ фракций	Углеводороды	Количество		n_D^{20}	n_D^{20} ₄	C, %	H, %	S, %	Бромное число	Колич. сульфury- ющихся в %
		г	%							
1	Предельные .	225	19,0	1,4420	0,8004	85,26	14,77	0	4,8	3,7
2	Предельные + непредельные	30	2,5	1,4470	0,8101	85,93	14,14	0	29,2	33,9
3	Непредельные I	112	9,4	1,4520	0,8276	86,42	13,32	0,38	87,6	92,7
4	Непредельные II	243	20,5	1,4540	0,8306	86,60	13,19	0,40	73,2	95,7
5	Промежуточ- ная фракция	14	1,1	1,4760	—	—	—	—	48,0	—
6	Ароматичес- кие I	517	43,7	1,5482	—	88,33	9,60	2,21	62,2	100
7	Кислородные соединения .	39		—	—	78,41	9,85	O+S 11,74	—	—

При рассмотрении констант полученных фракций видно, что 1-я фракция представляет собой, в основном, смесь парафиновых и нафтеновых углеводородов; количество сульфuryющихся в этой фракции только 3,7 объемн. %. 2-я фракция, полученная в малом количестве, промежуточная; она содержала около 34% непредельных углеводородов. 3-я и 4-я фракции состояли главным образом из непредельных углеводородов; содержание предельных, несульфuryющихся углеводородов в них, соответственно, 7,3 и 4,3%. 5-я фракция, полученная также в весьма незначительном количестве промежуточная, содержала непредельные и ароматические углеводороды. 6-я фракция представляла собой ароматические углеводороды. Высокое бромное число ароматических углеводородов указывало на то, что, вероятно, некоторые из них содержат непредельные боковые цепи.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
7 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Пронина, ДАН, 74, № 1, 115 (1950). ² А. М. Настюков, ЖРФХО, 36, 881 (1904).