

54  
A 8.9

АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР  
СОВЕТ ПО ХИМИЧЕСКИМ И ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИМ НАУКАМ

На правах рукописи

А. Ф. КАСБЕРГ

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ**

(Специальность № 02.072, органическая химия)

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

ТАЛЛИН 1970

СК

Работа выполнена в секторе физико-химических исследований ордена Трудового Красного Знамени Института химии АН ЭССР.

Научный руководитель — кандидат технических наук  
И. Р. Клаесмент.

Официальные оппоненты:  
член-корр. АН ЭССР, доктор химических наук,  
профессор Х. Т. Раудсепп,  
кандидат технических наук Ю. Э. Лилле.

Коллективный рецензент — Сланцехимический комбинат «Кивиули».

Автореферат разослан «19» ноября 1970 г.

Защита диссертации состоится «10» ноября 1970 г.  
на заседании Совета по химическим и геолого-минералогическим наукам  
Академии наук ЭССР в Конференц-зале АН ЭССР по адресу: г. Таллин,  
ул. Сакала 3.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Академии  
наук ЭССР (г. Таллин, бульвар Ленина, 10).

Отзывы просим направлять по адресу: г. Таллин, ул. Кохту, 6  
Академия наук ЭССР.

Ученый секретарь Совета  
(Р. Мянниль)

Центральная научная  
БИБЛИОТЕКА  
Академии наук Киргизской ССР

54  
A89

Применение сланцевой смолы в качестве исходного сырья для химической промышленности ставит перед исследователями-сланцевиками нелегкую задачу возможно более точного установления ее состава. Хотя состав смолы прибалтийских сланцев изучен намного лучше, чем какой-либо другой смолы, все же знания о нем далеки от желаемого. Исследования по изучению состава эстонской сланцевой смолы касаются, в основном, ее углеводородов. Мало известен состав кислородных соединений, в частности, их нейтральной части. Почти полностью отсутствуют опыты по разделению сложных смесей кислородных соединений и соответствующая методика анализа. Нет полной ясности даже в групповом составе нейтральных кислородных соединений (НКС), а об их индивидуальном составе почти ничего не известно.

Это обстоятельство ничем не оправдано, так как кислородные соединения являются основной частью сланцевой смолы, представляя примерно  $\frac{2}{3}$  ее состава. В то же время это самая активная и реакционноспособная часть смолы, определяющая тем самым ее свойства в целом. Практика сланцехимической промышленности не раз показывала, что эту группу соединений по вышеуказанным причинам нельзя обойти вниманием.

Учитывая вышесказанное, в настоящем исследовании поставлена цель восполнить названный пробел в исследовании состава сланцевой смолы.

В ходе проведения работы пришлось столкнуться с рядом трудностей методического характера, обусловленным, в основном, сложным групповым и изомерным составом исходного вещества. Ввиду этого относительно большая часть данной работы посвящена вопросам разработки методики разделения и анализа кислородных соединений.

Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов, изложена на 153 страницах машинописного текста, включая 17 таблиц и перечень литературы, состоящий из



149 наименований и имеет приложение из 51 рисунков (графиков и хроматограмм).

В первой главе разработана методика разделения сланцевой смолы на группы в тонких слоях силикагеля и окиси алюминия с целью изучения возможностей выделения кислородных соединений из подобных смесей.

Во второй главе изложены некоторые реакционно-газохроматографические методы анализа кислородных соединений.

Третья глава диссертации иллюстрирует практическое применение разработанных методов при анализе сланцевых смол. Многочисленные данные о составе смол сланцев разных месторождений Советского Союза являются доказательством применимости представленных в первой главе методов для анализа сложных смесей углеводородов и гетеросоединений типа сланцевой смолы.

В четвертой главе изложены результаты анализа НКС сланцевой смолы.

Обзоры литературы, помещенные в начале каждой главы, затрагивают вопросы, непосредственно связанные с ответственной тематикой.

## I. РАЗДЕЛЕНИЕ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ НА ГРУППЫ В ТОНКИХ СЛОЯХ АДСОРБЕНТОВ

За последние 10—15 лет для определения количественного группового состава разных смол и масел нефтяного происхождения, а также продуктов термического разложения твердых топлив использовали хроматографию в колонках. Этот метод требует сравнительно много времени, в течение которого малостабильные вещества могут претерпевать изменения. Расход материалов также значителен.

В качестве эффективного метода, при помощи которого удается исключительно быстро решать многие задачи разделения, все чаще используют хроматографию в тонких слоях. Этот метод лишен вышеупомянутых недостатков колоночной хроматографии. Количество вещества, разделяемого препаративной тонкослойной хроматографией, вполне достаточно для проведения газохроматографического анализа разделенных групп. Метод тонкослойной хроматографии применялся до сих пор, в основном, для идентифика-

ции индивидуальных веществ. В данной части работы ставилась цель разработки метода определения группового состава смол и масел препаративной тонкослойной хроматографией, который мог бы быть использован вместо колоночной хроматографии.

### Определение группового состава узкокипящих фракций сланцевой смолы препаративной тонкослойной хроматографией

На результаты тонкослойного разделения существенное влияние оказывает характер адсорбента. При разделении фракций сланцевой смолы в качестве адсорбента применяли окись алюминия и силикагели разных марок. Эстонская сланцевая смола содержит кроме углеводородов также разные гетеросоединения (в основном, кислородные). Узкие пределы кипения исследуемых фракций позволяли применять для характеристики разделенных групп изотермическую газовую хроматографию.

Для разделения смолы применяли пластинки размерами 24×24 см, толщина слоя адсорбента составляла 2 мм. Элюентом служил низкокипящий петролейный эфир (т. кип. 40—60°). Количество разделяемого вещества составляло 0,5 грамм.

Для определения зон на пластинке, принадлежащих разным группам соединений, применяли эталонные вещества, а также осматривали пластинку в ультрафиолетовом свете. Ароматические соединения, полициклические в частности, дают в ультрафиолетовом свете сильную флуоресценцию. Местонахождение олефинов на пластинке устанавливали по окраске, которую они дают, реагируя с парами брома или иода. В табл. 1 приведены относительные расстояния выхода ( $R_f$ ) некоторых соединений на трех использованных адсорбентах.

Результаты разделения фракций сланцевой смолы на окиси алюминия показывают, что углеводороды и кислородные соединения на этом адсорбенте разделяются хорошо: обе группы концентрируются в противоположных концах пластинки. Исследование состава углеводородных тонкослойных фракций, а также сравнение их показателей преломления и бромных чисел указывают на нечеткое разделение неароматических соединений в описанных условиях.

Таблица 1

Rf индивидуальных соединений в тонком слое разных адсорбентов

Название соединения	Rf		
	на окиси алюминия	на силикагеле КСК	на силикагеле ШСМ
n-Додекан	0,95	0,91	0,91
n-Децен-1	0,94	0,80	0,69
n-Бутилбензол	0,85	0,72	0,31
Тетралин	0,83	0,61	0,16
Нафталин	0,77	0,55	0,08
n-Нонанон-5	0,40	0,13	0,02

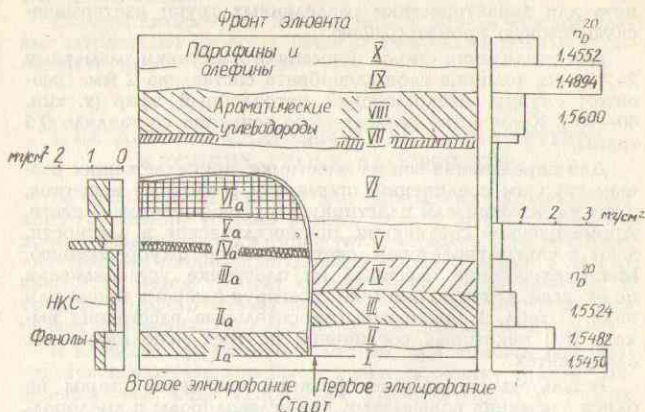


Рис. 1. Разделение фракции сланцевой смолы на группы в слое окиси алюминия.

Правая часть хроматограммы (полосы I—X) получена элюированием петролейным эфиром, левая часть (полосы Ia—VIa) представляет ту же хроматограмму после вторичного элюирования смесью хлороформа и этилацетата.

На рис. 1 в качестве примера приведены результаты тонкослойного разделения на окиси алюминия фракции сланцевой смолы туннельных печей с пределами кипения 285—296°.

Распределение вещества, при котором углеводороды и кислородные соединения сосредоточены в разных концах пластинки, позволяет использовать ее середину для дополнительного разделения кислородных соединений более полярным элюентом. С этой целью можно применить смесь хлороформа и этилацетата в объемном соотношении 9:1 (см. рис. 1, «второе элюирование»).

В смале полукюкования сланцев кислородные соединения представлены двумя основными группами: фенолами и НКС. Опыты показали, что фенолы адсорбируются в слое окиси алюминия сильнее чем НКС, но несмотря на существенные отличия их химических и физико-химических свойств, разделение этих групп в слое окиси алюминия происходит неселективно (см. рис. 1). Фракция содержала 18% фенолов, распределение которых в тонком слое изображено на рисунке.

Газохроматографический анализ показал, что в случае разделения фракций с узкими пределами кипения тонкослойные полосы содержат небольшое количество соединений. Так как давление паров компонентов подобных фракций отличается мало, то газохроматографическое разделение, так же как и тонкослойное, происходит, в основном, по полярности компонентов, и оба анализа во многом дают совпадающие результаты.

Так как на слое окиси алюминия даже при применении самого неполярного растворителя — петролейного эфира — углеводороды продвигаются на край пластинки без разделения, то выбор другого элюента вряд ли приведет к улучшению разделения. Для этой цели использовался более активный адсорбент — силикагель. Из данных табл. 1 видно, что адсорбционная способность силикагеля сильно зависит от его марки. Данные относительных расстояний выхода свидетельствуют о том, что адсорбционные свойства силикагеля КСК и окиси алюминия близки. Из трех использованных адсорбентов разделение углеводородов лучше всего протекает на силикагеле марки ШСМ.

Условия разделения на силикагеле такие же, как и на окиси алюминия. Для приготовления незакрепленных слоев



оказалось целесообразным применение адсорбента с диаметром зерен 0,05—0,16 мм. Фракции смолы разделились на четыре группы: парафины, олефины, ароматические и кислородные соединения.

Для проверки селективности разделения фракций смолы на группы применяли газовую и реакционную газовую хроматографию.

Для выяснения групповой принадлежности компонентов их гидрировали в доколочном реакторе на катализаторе 5% Pt/диатомит при 350°. В описанных условиях олефиновые связи насыщаются, из кислородных соединений образуются углеводороды с таким же числом углеродных атомов, а ароматическая структура остается неизменной.

Хроматограммы разделенных групп и их гидрогенизатов показали, что разделение смолы на группы в слое силикагеля ШСМ происходит с достаточной селективностью. Наибольшим источником ошибок является неточность в определении границы между ароматическими и кислородными соединениями. Это связано с тем, что данные группы сильно адсорбируются на силикагеле и продвигаются на небольшое расстояние).

Разработанные методы могут быть использованы как в техническом анализе, так и в научно-исследовательской работе. Высокая четкость разделения в тонком слое обеспечивается относительно большим количеством адсорбента. При хроматографировании в колонке соотношение разделяемого вещества и адсорбента обычно колеблется в пределах от 1:15 до 1:30, в случае тонкослойного разделения относительное количество адсорбента примерно в 6—8 раз больше. Так как неароматические соединения на окиси алюминия разделяются плохо, этот адсорбент более пригоден для анализа смесей, содержащих много ароматических и кислородных соединений или же для выделения кислородных соединений из сложных смесей.

#### Комбинирование хроматографических методов для определения группового и индивидуального состава ширококипящих фракций сланцевой смолы

Современные физико-химические методы анализа позволили значительно уменьшить количества исходного вещества. В настоящей части работы показано, что трудоемкие и требующие много времени и материалов методы дистил-

ляции и адсорбционно-хроматографического разделения в колонках, широко применяемые до сих пор при анализе смол и масел, можно заменить разделением на группы в тонком слое адсорбента и последующим анализом разделенных групп газовой хроматографией с программированием температуры.

Разработанную методику разделения смесей на группы в слое силикагеля ШСМ применяли для группового разделения ширококипящих фракций сланцевой смолы. Анализ разделенных групп проводили в газовом хроматографе УХ, к которому было присоединено устройство для программирования температуры.

Результаты такой комбинации хроматографических методов показаны на примере анализа эстонской сланцевой смолы туннельных печей.

По данным тонкослойного анализа смола имеет следующий групповой состав: парафинов — 18, олефинов — 36, ароматических соединений — 26 и кислородных соединений — 20%. Изучение состава разделенных групп показало, что парафины и олефины в примененных условиях хорошо разделяются (см. рис. 2, А и Б). Фракция олефинов содержала парафинов не больше 5%. Для установления структуры олефинов их гидрировали в соответствующие парафины. Анализ гидрогенизата (рис. 2, В) показал, что олефины туннельной смолы, так же как и парафины, в основном, нормального строения. Содержание н-структуры в парафинах составляет 56%, в олефинах — 75%, соответственно. Данные, характеризующие состав и распределение парафинов и олефинов в исследуемой смоле, показывают, что она содержит много углеводородов C<sub>11</sub>—C<sub>16</sub>. Содержание в смоле парафинов и олефинов с более высоким молекулярным весом низкое.

Фенолы выделялись из изучаемой фракции до газохроматографического анализа и разделялись в слое окиси алюминия на одно- и двухатомные. Элюентом служила смесь дихлорэтана и этилацетата (3:1). Фенолы составляют 16,8 от общего количества фракции; двухатомные образуют 22,4% из них. При исследовании состава двухатомных фенолов с помощью газовой хроматографии в их составе установили гомологический ряд соединений, которые идентифицировали как 5-н-алкилрезорцины. Наличие в сланцевой смоле производных резорцина с длинными алкильными цепями в положении 5 доказано уже раньше другими исследователями.

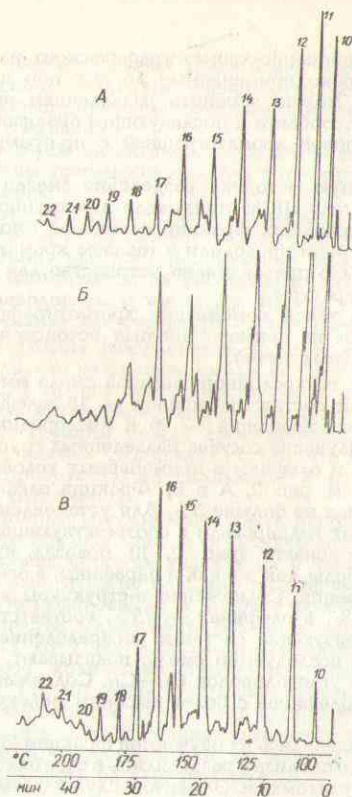


Рис. 2. Газохроматограммы парафинов (А), олефинов (Б) и гидрогенизата олефинов (В) туннельной смолы, разделенной на группы в слое силикагеля ШСМ. Номера пиков означают число углеродных атомов в соответствующих *n*-парафинах.

Колонка: 3м, жидкая фаза — полипропиленгликольдиэат — 5% от носителя — хромосорба G.

Нами показано, что 5-*n*-алкилрезорцины присутствуют в виде гомологического ряда.

Разработанный метод анализа, в котором для определения группового и индивидуального состава смол и масел применяют совместно тонкослойную хроматографию и газовую хроматографию с программированием температуры, требует для проведения анализа не более 1—2 дней. Метод особенно пригоден для первоначальной общей характеристики различных сложных смесей.

## II. НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИОННО-ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Эффективным и предлагающим много интересных возможностей методом анализа кислородных соединений, в котором используется различная реакционная способность этих соединений, принадлежащих разным группам, является реакционная газовая хроматография. При реакционно-газохроматографическом анализе обычно используется схема, в которой реактор помещен до газохроматографической колонки. Такая схема, однако, не дает возможности определять, какому исходному компоненту (пику) принадлежит образовавшийся продукт.

Нами был использован вариант реакционной хроматографии с реактором после колонки. Для разделения продуктов реакции использовались дополнительные колонки. Детектировались, в основном, летучие продукты реакции. Ниже изложены два реакционно-газохроматографических метода с применением заклоночного реактора, разработанных в ходе настоящего исследования.

### Реакционно-газохроматографическое исследование реакций гидрогенолиза

На платиновых и палладиевых катализаторах, носителями которых являются химически необработанные силикагели и диатомиты, при температурах 300—350° в токе водорода происходит отщепление кислорода от кислородных соединений. Эта реакция используется для определения углеродных скелетов кислородных соединений. Используя схему газохроматографическая колонка — реактор, а за ре-



актором — короткие колонки с жидкой фазой при комнатной температуре, можно установить количество прореагировавшей части и состав продуктов гидрогенолиза. Предпосылкой для этого является хорошее предварительное разделение компонентов. Разделение летучих продуктов гидрогенолиза, углеводородов  $C_1-C_5$  оказывается возможным, если за реактором поместить адсорбционные колонки с активированным углем или силикагелем.

Опыты, проведенные с искусственной смесью, в состав которой входили кислородные соединения разных групп, показали, что при температурах выше  $300^\circ$  кислород отщепляется полностью. Вследствие низкой концентрации в колоночном реакторе вещества реагируют активнее, чем в доколочном. Было установлено, что в случае, если функциональная группа находится в конце углеродной цепи (первичные спирты, эфиры и т. д.), при катализе частично отщепляется также концевой углеродный атом в виде метана. Так, при  $300^\circ$  этиловый эфир и этилацетат разлагаются на 23 и 28%, а при  $350^\circ$  — на 27 и 36% соответственно.

Представленную методику можно применять как вспомогательный прием при анализе, а также для изучения кинетики и реакционной способности соединений.

#### Определение алкоксильных групп в газохроматографических разделенных фенольных эфирах

От фенольных эфиров при катализе в вышеописанных условиях отщепляется эфирный кислород. Реакция протекает по уравнению.



Разделение образующихся низкомолекулярных углеводородов ( $C_1-C_5$ ) друг от друга и от остальных продуктов реакции не представляет особых трудностей. С этой целью за реактором помещают адсорбционную колонку (угольную или силикагелевую), в которой ароматические углеводороды и вода адсорбируются полностью, а углеводороды  $C_1-C_5$  выходят в порядке возрастания молекулярного веса.

Опыты с искусственной смесью, содержащей алкоксипроизводные фенолов и ароматических углеводородов, показали, что по описанной методике можно установить присутствие алкоксильных групп в молекуле, их число и величину.

На рис. 3 представлен результат определения фенольных эфиров в фенолах березового дегтя. Для идентификации компонентов использованы также данные прямого газохроматографического анализа и разделения в тонком слое окиси алюминия.

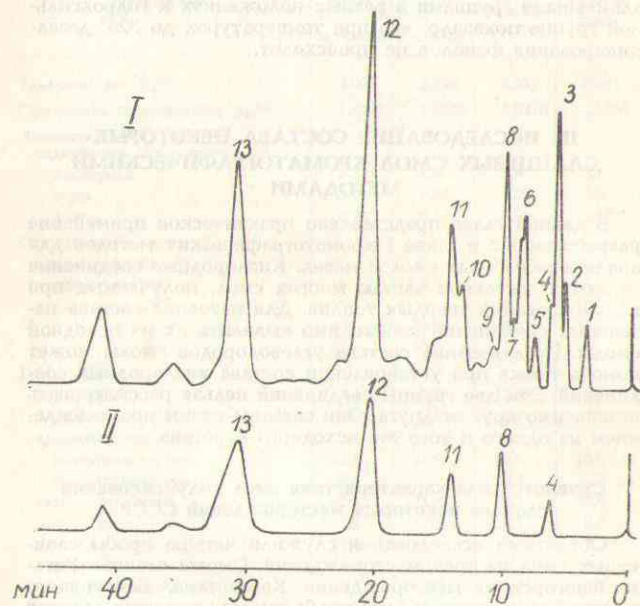


Рис. 3. Хроматограммы фенолов, выделенных из березового дегтя:

А — хроматограмма исходных фенолов, Б — хроматограмма, полученная при отщеплении алкоксильных групп.

Идентифицированные компоненты:

- 1 — фенол, 2 — 2-метилфенол, 3 — 3- и 4-метилфенолы, 4 — 2-метоксифенол, 5 — 2-этилфенол, 6 — 2,5-диметилфенол, 7 — 3,5-диметилфенол, 8 — 2-метокси-4-метилфенол, 9 — 2,4,6 — триметилфенол, 10 — 3-метил-5-этилфенол, 11 — метоксифенол, 12 — 3- и 4-метилметоксифенол.

Колонка: 6 м, жидкая фаза — аплизон L — 15%  
от носителя — хромсорба W.

При анализе по описанной методике следует учитывать, что при высоких температурах катализа может произойти гидронолиз С—С связи и образующиеся в результате этого углеводороды могут быть причиной ошибочных результатов. Исследование дезалкилирования алкилфенолов с разными алкильными группами в разных положениях к гидроксильной группе показало, что при температурах до 325° дезалкилирования фенолов не происходит.

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА НЕКОТОРЫХ СЛАНЦЕВЫХ СМОЛ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

В данной главе представлено практическое применение разработанных в главе I хроматографических методов для анализа различных смол и масел. Кислородные соединения являются составной частью многих смол, получаемых при полукоксовании твердых топлив. Для изучения состава названных соединений необходимо выделить их из исходной смолы. Исследование состава углеводородов смолы может помочь также при установлении состава кислородных соединений. Эти две группы соединений нельзя рассматривать независимо друг от друга. Они связаны своим происхождением из одного и того же исходного керогена.

#### Сравнительная характеристика смол полукоксования сланцев некоторых месторождений СССР

Объектами исследования служили четыре пробы сланцевых смол из трех месторождений. Смолы сланцев Усть-Каменогорского месторождения Казахстана, Байсунского района Узбекистана и одна проба смолы эстонских сланцев были получены из генераторов полукоксования. Вторая проба эстонской сланцевой смолы получена из установки с твердым теплоносителем (УТТ). Общая характеристика смол дана в табл. 2. Так как в УТТ деструкция проходит при более высокой температуре, эта смола отличается более низким содержанием кислородных соединений. Генераторная смола содержит их 70%, смола УТТ — 50%. Во всех исследованных смолах содержание парафинов и олефинов низкое.

Таблица 2

Характеристика смол полукоксования горючих сланцев

Показатели	Генера- торная смола	Смола от УТТ	Смола усть- камено- горская	Смола байсун- ская
	эстонского сланца			
Удельный вес, $d_4^{20}$	0,993	0,999	0,941	0,961
Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,5502	1,5520	1,5310	1,5355
Элементарный состав содержание гетероатомов, %:				
кислорода	5,5	4,8	3,0	3,1
серы	0,90	0,95	1,50	3,5
азота	0,20	0,15	0,66	1,10
Фракционный состав, %				
начало кипения, °С	118	96	145	99
выкипит до 200°	6	4	3	6
„ „ 250°	12	13	12	19
„ „ 300°	24	28	27	36
„ „ 350°	47	50	47	55
Групповой состав:				
парафины	4,4	7,0	13,8	9,7
олефины	3,8	5,4	9,0	7,7
ароматические соединения:				
моноклинические	12,4	33,9	13,6	18,6
полциклические	9,8		15,0	29,9
гетеросоединения	40,0	31,1	40,4	22,8
асфальтены	11,3	7,3	2,1	6,7
фенолы	17,4	14,1	4,0	2,5
карбоновые кислоты	0,4	0,9	0,3	—
азотистые соединения	0,5	0,3	1,8	2,7

Смола ректифицировалась на узкокипящие фракции на установке с разделительной способностью в 40 теоретических тарелок. Препаративной тонкослойной хроматографией определялся групповой состав фракций. На рис. 4 представлен групповой состав байсунской и усть-каменогорской смол в зависимости от температуры кипения. С повышением температуры кипения содержание парафинов и олефинов в них непрерывно уменьшается, содержание же кислородных сое-



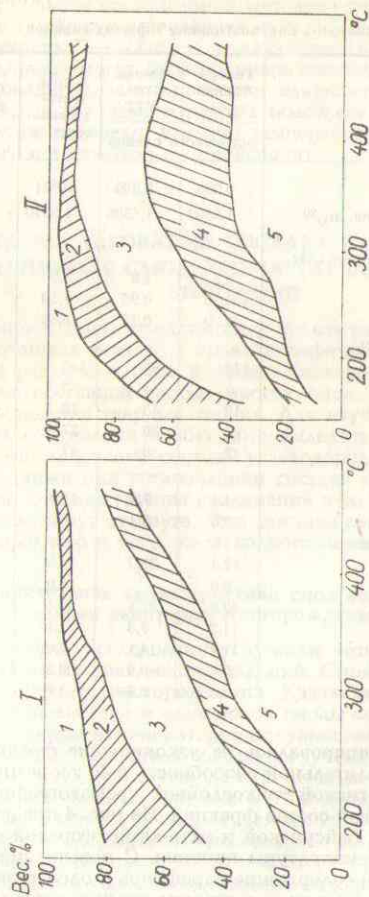


Рис. 4. Зависимость группового состава смолы от температуры кипения: I — усть-каменогорская смола; II — байсунская смола: 1 — парафины, 2 — олефины, 3 — моноклинические ароматические соединения, 4 — полициклические ароматические соединения, 5 — гетеросоединения.

динений возрастает, а содержание ароматических соединений остается сравнительно постоянным.

Газохроматографический анализ углеводородов и жидкофазное гидрирование олефинов исследуемых смол показали, что усть-каменогорские парафины и олефины являются, в основном, соединениями с прямой углеродной цепью до  $C_{27}$ . В парафинах и олефинах эстонской сланцевой смолы содержание углеводородов с молекулярным весом более  $C_{17}$  низкое. Для байсунской смолы характерно присутствие углеводородов с изо-структурой. С повышением температуры кипения, их содержание равномерно увеличивается. На рис. 5 изображены газохроматограммы гидрогенизатов парафинов и олефинов байсунской и усть-каменогорской смол.

Различные гетеросоединения являются составной частью всех смол. Байсунская смола богаче других серными соединениями. Кислородные соединения исследуемых смол содержат в качестве основных компонентов n-алканы.

#### О составе легкой смолы туннельных печей

При полукоксовании сланца в туннельных печах вместе с другими фракциями выделяется и легкая смола, большая часть которой кипит в пределах температур  $180-350^{\circ}$ . В данном исследовании легкая смола являлась исходным сырьем при изучении состава НКС. Для определения количества НКС в смоле и их распределения в зависимости от температуры кипения (см. рис. 6), смола ректифицировалась на узкокипящие фракции, а обесфеноленные фракции разделялись на группы в слое силикагеля ШСМ.

Много внимания уделялось вопросам дистилляции смолы.

Данные газохроматографического анализа показали, что несмотря на сложный состав смолы и образование азеотропов при ректификации, внутригрупповое разделение компонентов, по сравнению с ректификацией отдельных групп, заметно не ухудшалось. Это подтверждается сравнением составов фенолов, выделенных из фракций ректификации туннельной смолы и фракций фенолов той же смолы, полученных при ректификации в тех же условиях.

Данные определения температур кипения фенолов и обесфеноленной части фракций показали, что фенолы, кипящие до  $280^{\circ}$ , образуют положительные, выше  $280^{\circ}$  —

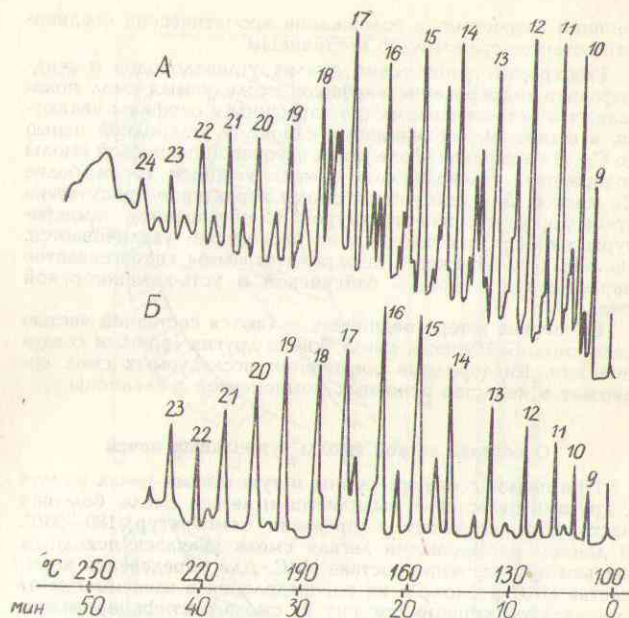


Рис. 5. Газохроматограммы гидрогенизатов парафинов и олефинов байсунской (А) и усть-каменогорской (Б) смол.

Номера пиков означают число углеродных атомов в молекуле соответствующего n-парафина.

Колодка: 4 м, жидкая фаза — полиэтиленгликоль 4000 — 15% от носителя — целита 545.

отрицательные азеотропы. Изменение характера азеотропов обусловлено резким изменением группового состава смолы при этой температуре. До указанной температуры преобладают положительные азеотропы фенолов и углеводов, выше 280° содержание НКС возрастает, и фенолы переходят в составе отрицательных азеотропов с НКС.

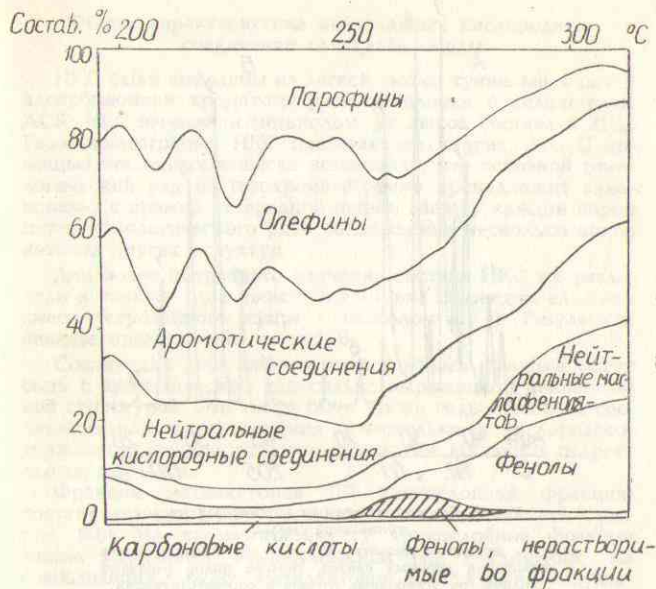


Рис. 6. Зависимость группового состава тушелевой смолы от температуры кипения.

Часть фенолов, кипящая до 280°, выкристаллизовывалась из фракций. Основным компонентом этих фенолов, образующих гетероазеотропы, был 5-метилрезорцин.

Нами был исследован также состав карбоновых кислот, которые составляют 0,7% от суммарной смолы. Газохроматографический анализ и жидкофазное гидрирование кислот показали, что это, в основном, соединения с прямой углеродной цепью, насыщенные и ненасыщенные (см. рис. 7). Ненасыщенные кислоты составляют 32% от общей суммы кислот.



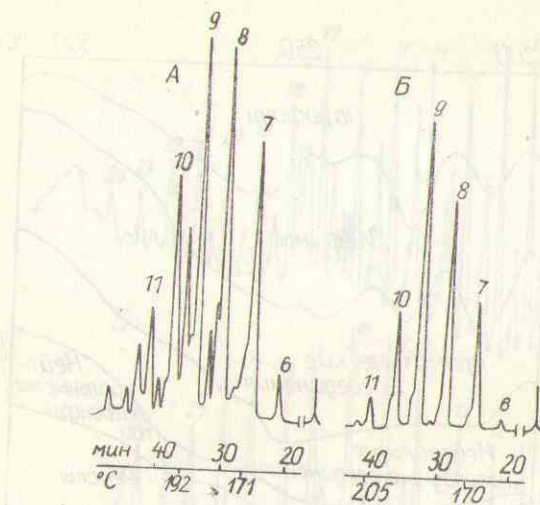


Рис. 7. Газохроматограммы карбоновых кислот туннельной смолы:

А — исходные кислоты, Б — те же кислоты после насыщения двойных связей. Номера пиков означают количество углеродных атомов в соответствующих нормальных насыщенных кислотах.

Колонка: 3 м, жидкая фаза — полипропиленгликоль-адипат — 5% от носителя — хромосорба G.

#### IV. О СОСТАВЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

НКС являются самой большой и характерной частью эстонской сланцевой смолы. До выполнения данной работы из этой группы были идентифицированы некоторые кетоны. Нами впервые дана общая характеристика НКС, кипящая до 300°. Более подробно изучена часть НКС, кипящая до 200°. Так как в ходе проведения работы выяснилось, что некоторые низкокипящие фракции при стоянии образуют полимерные смолы, исследовался также их состав.

#### Общая характеристика нейтральных кислородных соединений сланцевой смолы

НКС были выделены из легкой смолы туннельных печей адсорбционной хроматографией в колонке с силикагелем АСК. НКС вымывали метанолом; их выход составлял 21%. Газохроматограмма НКС представлена на рис. 8-А. С помощью эталонных веществ установили, что основной гомологический ряд на газохроматограмме принадлежит алканонам-2 с прямой углеродной цепью. Между каждой парой пиков гомологического ряда расположено несколько пиков кетонов других структур.

Для более подробного изучения состава НКС их разделяли в тонком слое окиси алюминия. Элюентом служила смесь петролейного эфира с бензолом (1:1). Результаты анализа представлены на рис. 8.

Соединения двух первых тонкослойных фракций могут быть с ароматической или сильно выраженной неопределенной структурой. Это могут быть также гидроксильные соединения или же соединения с несколькими кислородосодержащими функциональными группами. Их состав подробнее не изучался.

Фракция метилкетонов (III тонкослойная фракция) составляет примерно половину исходной смеси (см. рис. 8-В). На хроматограмме IV тонкослойной фракции также выделяется гомологический ряд соединений, не совпадающий с рядом метилкетонов. Основными продуктами гидрогенолиза обеих фракций являются n-алканы. По более слабой адсорбции в тонком слое IV фракции можно предполагать, что это ряд кетонов, карбонильная группа которых расположена ближе к центру углеродной цепи, чем у n-алканов-2. Газохроматограмма гидрогенизата исходных НКС представлена на рис. 9.

Установлено, что ряд алифатических метилкетонов с числом углеродных атомов до C<sub>15</sub> составляет примерно 35% от исследуемых НКС. На рис. 9-Б изображена реакционная газохроматограмма НКС, которая получена пропусканием их через заколонный реактор, в котором НКС гидрируются в соответствующие углеводороды. Углеводороды с нормальной структурой удержаны молекулярными ситами СаА. Из рисунка видно, что до температуры кипения 200° преобладают алифатические кетоны, выше 200° возрастает содержание других структур, вероятно ароматических.

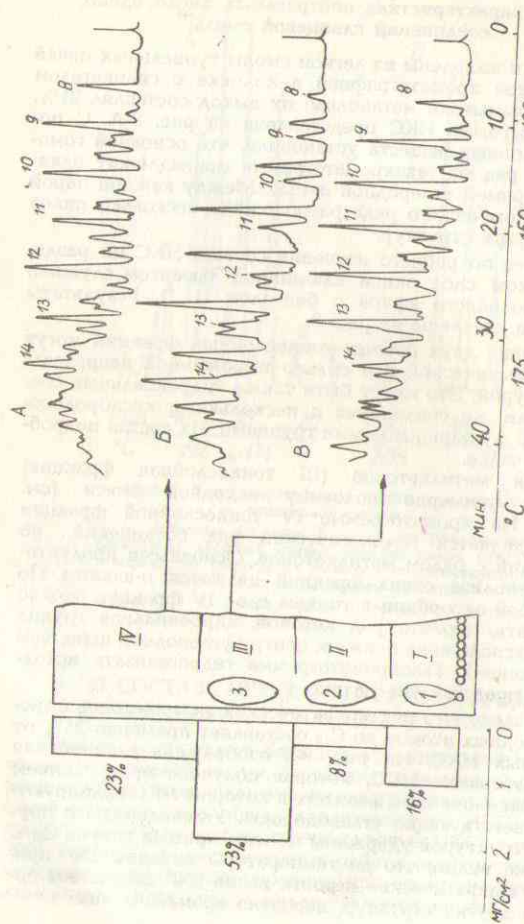


Рис. 8. Распределение НКС в тонком слое окиси алюминия и газохроматограмма исходных НКС (А) и тонкослойных фракций (Б и В). Номера пиков означают число углеродных атомов в 2-н-алканах. Колонка: 6 м, полипропиленгликольадипат — 5% от носителя — хромосорба С.

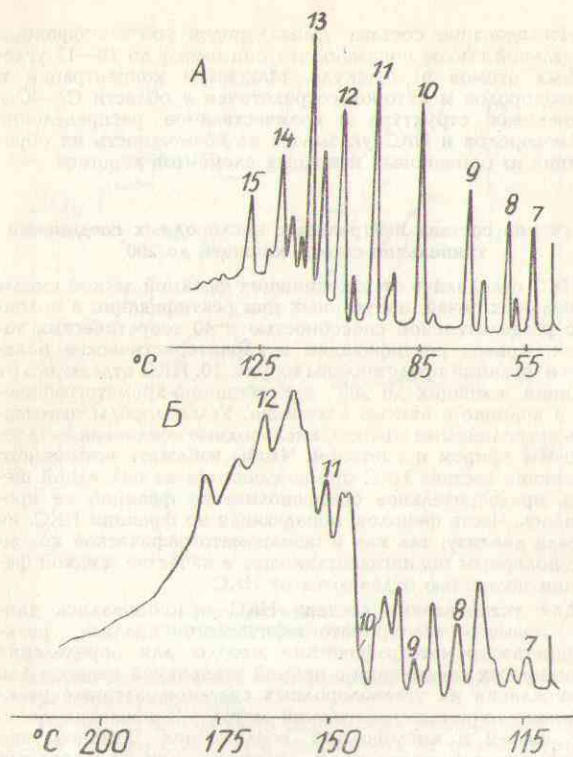


Рис. 9. Установление структуры НКС реакционной газовой хроматографией:

А — хроматограмма, полученная гидрованием НКС в доколонином реакторе в соответствующие углеводороды и Б — хроматограмма, полученная гидрированием газохроматографически разделенных НКС в углеводороды в заколонином реакторе и удерживанием нормальных углеводородов молекулярными ситами СаА.

Катализатор — 5% Pt/силикгель ШСК при 340°. Колонка: 6 м, полипропиленгликольадипат — 5% от носителя — хромосорба G.



Исследование состава углеводородов той же фракции туннельной смолы показало, что они имеют до 16—17 углеродных атомов в молекуле. Максимум концентрации и углеводородов и кетонов сосредоточен в области  $C_{10}$ — $C_{12}$ . Одинаковая структура и количественное распределение углеводородов и НКС указывает на возможность их образования из одинаковых исходных элементов керогена.

#### Изучение состава нейтральных кислородных соединений туннельной смолы, кипящей до $200^\circ$

НКС отделялись от узкокипящих фракций легкой смолы туннельных печей, полученных при ректификации в колонке с разделительной способностью в 40 теоретических тарелок. Кривая ректификации и характеристические показатели фракций представлены на рис. 10. НКС отделялись от фракций, кипящих до  $200^\circ$ , адсорбционно-хроматографически в колонке с окисью алюминия. Углеводороды вымывались петролейными эфиром, кислородные соединения — диэтиловым эфиром и ацетоном. Чтобы избежать возможного изменения состава НКС при воздействии на них едкой щелочи, предварительное обесфеноливание фракций не проводилось. Часть фенолов, попадающая во фракции НКС, не мешала анализу, так как в газохроматографической колонке с полярным полиэтиленгликолем в качестве жидкой фазы они полностью отделяются от НКС.

Для установления состава НКС использовались данные прямого газохроматографического анализа, реакционно-газохроматографические методы для определения кислородных соединений с прямой углеродной цепью и для установления их углеводородных скелетов, а также реакционно-газохроматографический метод установления двойных связей в кислородных соединениях. Установление двойных связей проводилось гидрированием кислородных соединений на малоактивном платиновом катализаторе (5% Pt/хромосорб W). На таком катализаторе при  $300^\circ$  происходит насыщение двойных связей, а кислород от молекулы не отщепляется.

По данным ректификации часть смолы, выкипающая до  $200^\circ$ , образует 24% от суммарной смолы. Содержание НКС в ней 13%. Анализ НКС показал, что они содержат 66% соединений с прямой углеродной цепью, 50% из последних

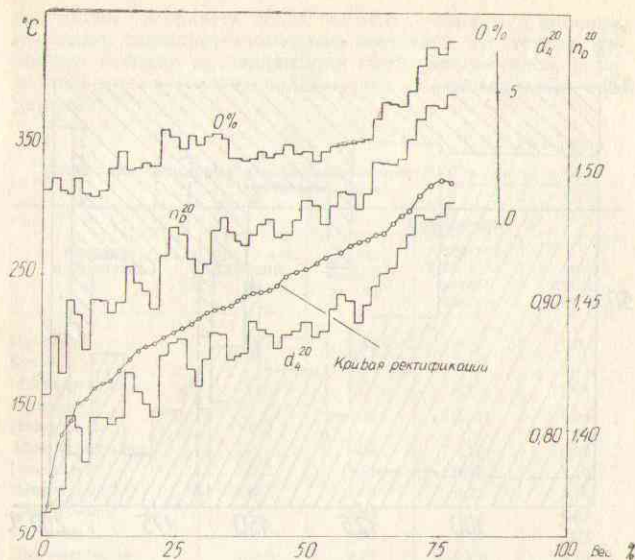


Рис. 10. Кривая ректификации туннельной смолы и характеристические показатели фракций.

образуют 2-н-алканоны. Примерно половина НКС имеет ненасыщенный характер.

На рис. 11 изображено содержание кислородных соединений разного строения в зависимости от температуры кипения. С повышением температуры кипения увеличивается содержание изо- и циклических соединений, а также ненасыщенных соединений и уменьшается содержание кислородных соединений с прямой углеродной цепью. Увеличение содержания ненасыщенных соединений с повышением температуры кипения — ожидаемое явление, так как вероятность присутствия двойной связи возрастает с увеличением молекулярного веса. Интересно отметить высокую степень непредельности НКС. Кстати, содержание непре-

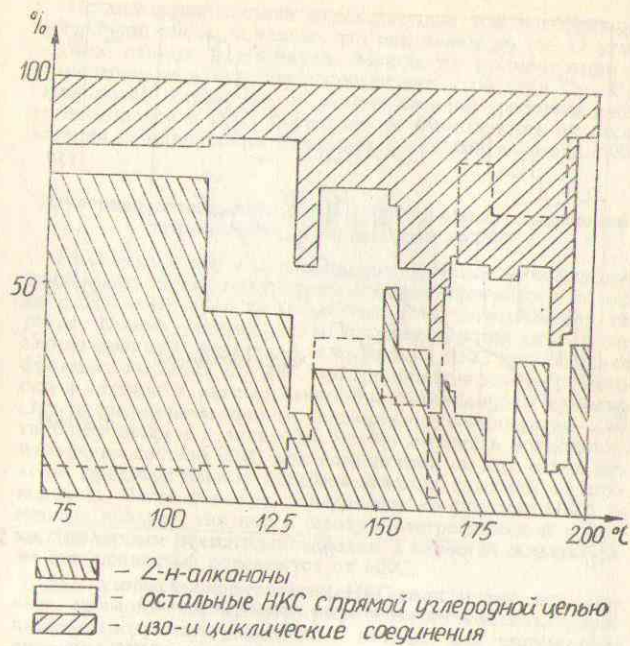


Рис. 11. Содержание кетонов разной структуры в НКС туннельной смолы в зависимости от температуры кипения

дельных углеводов в эстонской сланцевой смоле также высокое.

Идентифицирован ряд кислородных соединений, названия которых приведены в табл. 3. Они образуют 42% от НКС, кипящих до 200°. Большинство идентифицированных соединений представляют алифатические кетоны с карбонильной группой в положении 2. Неидентифицированные соединения имеют, в основном, непредельный характер. Большую часть из них представляют 2-н-алканы с двой-

ной связью. В области более высоких температур кипения, где ввиду сложного изомерного состава и отсутствия эталонных веществ идентификация была невозможной, определены только углеводородные скелеты кислородных соединений.

Таблица 3

Содержание некоторых идентифицированных НКС в легкой смоле туннельных печей

Название компонента	Темп. кип. при норм. давлении, °С	Содержание, %		
		в НКС, кипящих до 200°	в суммарных НКС легкой смолы	в легкой смоле
Пропанон	56,7	0,43	0,07	0,02
Бутанон	79,6	0,51	0,09	0,02
Метилбутанон	93	0,07	0,01	0,01
Пентанон-2	102,7	3,01	0,51	0,10
Пентанон-3	101,7			
4-Метилпентанон-2	119	0,68	0,11	0,02
Гексанон-2	127,2	5,49	0,92	0,19
Пентен-3-он-2	122,4	1,69	0,23	0,06
Гексен-5-он-2	129,5	0,90	0,15	0,03
Гептанон-2	150,0	9,29	0,55	1,32
Циклопентанон	130,6	2,74	0,49	0,10
Октанон-2	173,5	7,55	1,26	0,27
Циклогексанон	156,7	2,35	0,39	0,08
Метициклогексаноны	163—169	2,34	0,39	0,08
Нованон-2	194,6	4,67	0,79	0,16
Деканон-2	211	0,32	0,05	0,01
Всего		42,04	7,03	1,47

#### О перекисных соединениях, образовавшихся в сланцевой смоле

Так как в ходе работы пришлось столкнуться с явлением смолообразования, в работе приведены некоторые данные о характере и происхождении продуктов смолообразования.

После 2—3 месячного хранения при комнатной температуре из фракций, кипящих в пределах 70—180°, выделялась



светлокориичневая вязкозная фаза, богатая кислородом. Реакция с нодидом калия в кислой среде показала присутствие в полимеризате соединений с пероксигруппой ( $-\text{O}-\text{O}-$ ).

Перекисные соединения фракции (157—183°) выделялись адсорбционно-хроматографически и изучались более подробно.

Образовавшиеся перекисные соединения оказались термически и каталитически малостабильными: они разлагались в испарителе газовой хроматографа при 200° и на малоактивном платиновом катализаторе (5% Pt/хромосорб W) при 250°. Выход продуктов разложения и их весовые соотношения сильно зависят от условий реакций. Продукты разложения перекисей содержали много формальдегида. Известно, что продуктами разложения полимерных перекисей являются те карбонильные соединения, которые образуются при озонировании соответственных мономерных олефинов. В эстонской сланцевой смоле преобладают олефины с двойной связью в положении 1. Присутствие среди продуктов разложения перекисных соединений формальдегида подтверждает наше предположение об образовании их из олефинов сланцевой смолы.

## ВЫВОДЫ

1. Разработана методика определения группового и индивидуального состава сланцевой смолы с помощью препаративной тонкослойной хроматографии и газовой хроматографии. В качестве адсорбентов использовались окись алюминия и силикагель разных марок. Самым подходящим из них оказался силикагель ПСМ, на котором разделение парафинов и олефинов происходит селективно. Анализ фракций с широкими пределами кипения проводился с помощью газовой хроматографии с программированием температур.

2. Установлена зависимость группового состава от температуры кипения смол сланцев Усть-Каменогорского района Казахстана и Байсунского района Узбекистана, а также эстонской сланцевой смолы туннельной и генераторной печей и установки с твердыми теплоносителем. Анализ углеводородной части исследуемых смол показал, что нормальную

структуру имеют 80% углеводородов усть-каменогорской и 50% углеводородов байсунской смолы. По содержанию нормальных углеводородов эстонские смолы занимают промежуточное положение. Из гетеросоединений изученных смол большая часть является кетонами с прямой углеродной цепью.

3. При изучении закономерностей дистилляции легкой смолы туннельных печей выяснилось, что фенолы, выкипающие до 280°, перегоняются в составе положительных азеотропов, фенолы, выкипающие в пределе температур 280—310°, образуют отрицательные азеотропы.

4. Установлено, что карбоновые кислоты легкой смолы туннельных печей являются алифатическими кислотами с прямой углеродной цепью. Ненасыщенные кислоты образуют  $\frac{1}{3}$  от их состава.

5. Разработана методика определения алкоксильных групп в газохроматографически разделенных фенольных эфирах. Анализ фенолов сточных вод, кипящих до 280°, по этой методике показал, что они не содержат алкоксигрупп.

6. Разработан реакционно-газохроматографический способ изучения реакций гидрогенолиза и указаны возможности его применения при анализе и исследовании кинетики и химизма реакций.

7. Анализ НКС, выделенных из легкой смолы туннельных печей, показал, что они состоят из соединений некоторых гомологических рядов, основной из которых образуют 2-н-алканоны.

8.  $\frac{2}{3}$  НКС, кипящих до 200°, являются соединениями с прямой углеродной цепью; примерно половину последних образуют 2-н-алканоны. 50% НКС этой области температур кипения имеет ненасыщенный характер.

9. В составе НКС идентифицирован ряд соединений с прямой углеродной цепью ( $\text{C}_3-\text{C}_{15}$ ), изо- и циклических кетонов.

10. Установлено, что при аутоокислении сланцевой смолы образуются соединения, содержащие пероксигруппу, которые имеют олефиновое происхождение.

ПО МАТЕРИАЛАМ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ  
СЛЕДУЮЩИЕ СТАТЬИ:

1. И. Клесмент, А. Касберг, О. Эйзен. Определение группового состава смол и масел методом тонкослойной хроматографии. Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 4, 605 (1965).
2. И. Р. Клесмент, А. Ф. Касберг. Газохроматографический способ исследования реакций гидрогенолиза. Сб. Газовая хроматография, вып. 7, 1967, с. 100.
3. И. Клесмент, А. Касберг. О составе и методике разделения легкого масла туннельных печей. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **17**, № 3, 258 (1968).
4. А. Ф. Касберг, И. Р. Клесмент. Определение группового и индивидуального состава смол полукоксования эстонских сланцев хроматографическими методами. Химия твердого топлива, № 1, 107 (1969).
5. И. Р. Клесмент, А. Ф. Касберг, С. Я. Салусте, О. Г. Эйзен, А. С. Фомина. Сравнительная характеристика смол полукоксования сланцев некоторых месторождений СССР. Там же, № 2, 67 (1969).
6. А. Касберг, И. Клесмент. О составе нейтральных кислородных соединений сланцевой смолы. Бюлл. Горючие сланцы, № 1, 26 (1970).
7. I. Klesment, A. Kasberg. Bestimmung von Alkoxylgruppen in gaschromatographisch getrennten Phenoläthern. Mikrochim. Acta, № 6, 1196 (1967).
8. А. Касберг. Некоторые данные о составе нейтральных кислородных соединений эстонской сланцевой смолы, кипящих до 200°. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., в печати.
9. А. Касберг. Об образовании перекисных соединений в низкокипящих фракциях эстонской сланцевой смолы. Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., в печати.

По материалам диссертации сделан доклад на Советании по жидкостной хроматографии, состоявшемся 17—21 декабря 1968 г. в Ленинграде.

Сдано в печать 16. XI 1970. Бумага 60×84, 1/16. Печ. л. 2.  
Учетно-издательских л. 1,86. Тираж 250. Заказ № 1058. МВ-06155.

Типография Управления Делами СМ ЭССР, гор. Таллин.