

790074

АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ХИМИИ

---

Ю. Ю. ХЮССЕ

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
ВЫСШИХ ФРАКЦИЙ ГЕНЕРАТОРНОЙ  
СМОЛЫ ПРИБАЛТИЙСКОГО СЛАНЦА



ГИЗ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“

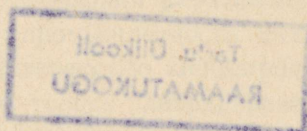
X  
A-3054 IV

АКАДЕМИЯ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР  
ИНСТИТУТ ХИМИИ

---

Ю. Ю. ХЮССЕ

ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
ВЫСШИХ ФРАКЦИЙ ГЕНЕРАТОРНОЙ  
СМОЛЫ ПРИБАЛТИЙСКОГО СЛАНЦА



ГИЗ „НАУЧНАЯ ЛИТЕРАТУРА“  
ТАРТУ, 1949

3  
Tartu Olikooli  
RAAMATUKOGU

12621

## Введение.

Сланцевая промышленность в Эстонской ССР может оглянуться на больше чем 30-летнее существование. В период буржуазной Эстонии развитие сланцевой промышленности было задержано, и её влияние на экономическую жизнь страны было сравнительно незначительно уже потому, что иностранные капиталисты-концессионеры были заинтересованы не столько развитием сланцевой промышленности страны, сколько своей личной наживой.

О планомерном развитии сланцевой промышленности можно говорить только с момента установления Советской власти в Эстонии. Это развитие приняло особенно широкие размеры в период послевоенной сталинской пятилетки восстановления и развития народного хозяйства. За этот период сланцевая промышленность Эстонской ССР, объединяясь со сланцевой промышленностью Ленинградской области в общий прибалтийский бассейн, не только ликвидировала огромный ущерб, нанесённый ей немецкими захватчиками, и не только восстановила свой довоенный уровень, но и намного превысила его и продолжает бурно развиваться как по своему объёму, так и по номенклатуре своей продукции.

План сталинской пятилетки восстановления и развития народного хозяйства предвидит развитие добычи и переработки горючего сланца в таком размере, который окажет решающее влияние на промышленную жизнь и экономику прилегающей к бассейну части страны, и в первую очередь Эстонской ССР.

Горючий сланец с продуктами его переработки является как базой для нашей энергетической промышленности в виде твёрдых, жидких и газообразных топлив, так и базой нашей развивающейся химической промышленности.

Однако успешное выполнение задач пятилетки, кроме значительных капиталовложений, кроме разрешения организационных и технических

вопросов, связано с напряжённой исследовательской работой в области изучения горючего сланца и продуктов его переработки, в области изучения процессов переработки, а также целесообразного и рационального использования разнообразных продуктов горючего сланца. Важной предпосылкой выполнения и перевыполнения пятилетнего плана является своевременное научное разрешение этих вопросов в связи с возникающими техническими потребностями, в связи с внедрением в промышленности новых путей и методов использования горючего сланца и продуктов его переработки.

Хотя научная мысль занималась вопросами о горючем сланце уже с прошлого столетия, остаётся ещё и на сегодня много неразрешённых вопросов. Наши сведения о природе керогена горючего сланца, о процессе и химизме термического разложения керогена, о составе и свойствах сланцевой смолы ещё недостаточны для разрешения вопроса о целесообразном комплексном использовании горючего сланца. Они ограничиваются преимущественно её лёгкими дестиллятами, погонами жидких моторных топлив, тогда как о высших фракциях сланцевой смолы наши сведения ещё очень скудны.

Наша сланцеперогонная промышленность довольствуется пока выработкой из сланцевой смолы 30—50% моторных топлив, смотря по характеру смолы, а остаток или сбывается в качестве топочного мазута, или же перерабатывается на битум для строительства дорог. Если с последним способом применения можно ещё согласиться, с точки зрения потребностей народного хозяйства, то применение 50—70% сланцевой смолы в качестве топочного мазута является ничем не оправданным расточительством. И сланец, и получаемый из него газ могут вполне заменить идущий на топливо мазут, который целесообразнее использовать для получения более ценных продуктов.

Настоящая работа содержит сводку экспериментальных исследований о составе и свойствах высококипящих фракций сланцевой смолы, выполненных автором в лаборатории сланцеперогонного завода Кохтла-Ярве, в лаборатории Тартуского Государственного Университета и в Институте Химии Академии Наук Эстонской ССР.

Хотя результаты отдельных исследований были ранее опубликованы в разных журналах, многие данные о составе и свойствах сланцевой смолы из прибалтийского сланца являются новыми и впервые появляются в печати.

Приведённые результаты экспериментального исследования могут служить работникам сланцевой промышленности материалом для ориен-

тировки в свойствах сланцевой смолы и особенно её высших фракций, а также окажутся полезными при разработке новых путей использования и методов переработки сланцевых продуктов в производстве.

## Характеристика сланцевой смолы из вертикального генератора.

В настоящей работе использовалась, в качестве исходного вещества для исследования, сланцевая смола из вертикальных генераторов системы Пинча на сланцеперегонном заводе Кохтла-Ярве. Эта смола получается при температуре примерно  $450-550^{\circ}\text{C}$  путём внутреннего обогрева, где носителями теплоты являются газы от сжигания полукокса горючего сланца. Горючий сланец, проходя зону швелевания генератора, отдаёт вследствие постепенного повышения температуры все продукты термического разложения, как воду (влагу и реакционная вода разложения сланца), газы и смолу, а остающийся полукок с температурой  $500-550^{\circ}\text{C}$  и с теплотворной способностью в  $1200-1400$  к/кал опускается в нижнюю топочную часть генератора, где он сгорает в струе просасываемого через него воздуха. Образующейся от сгорания полукокса теплоты с избытком хватает для проведения процесса швелевания.

Применявшаяся в качестве исходного вещества сланцевая смола имела следующие физико-химические константы (определения производились по методике, подробнее описанной в последующих главах):

Удельный вес при $15^{\circ}\text{C}$ . . . . .	1,005
Коэффициент расширения, $15-40^{\circ}\text{C}$ . . . . .	0,00072
Содержание воды, % . . . . .	1,5
Иодное число . . . . .	131,4
Нерастворимых в бензоле веществ, % . . . . .	0,27
Содержание асфальтенов, % . . . . .	10,4
Кокс по Конрадсону, % . . . . .	5,3
Средний молекулярный вес . . . . .	270

### Групповой состав соединений:

Фенолов, % . . . . .	22,46
Нейтральных соединений, % . . . . .	76,02
Азотистых оснований, % . . . . .	0,25
Карбоновых кислот, % . . . . .	1,49

Элементарный состав:

C . . . . .	82,92%
H . . . . .	9,66 „
S . . . . .	0,89 „
Cl . . . . .	0,21 „
O (+ N) . . . . .	6,26 „

Вязкость смолы при различных температурах приводится в таблице 1. В таблице 2 даются результаты разгонки смолы по Энглеру. Остаток фракционной перегонки — кокс.

Таблица 1.  
Вязкость сланцевой смолы при разных температурах.

Температура в °Ц	Вязкость в ° Энглера
20	59,3
30	22,7
40	11,0
50	6,0
60	3,7
70	2,6
80	2,0
90	1,7
100	1,5
110	1,4

Таблица 2.  
Разгонка сланцевой смолы по Энглеру.

Пределы кипения	Количество фракций в объёмн. %%
Начало кипения 189—200° Ц	0,2
200—220° „	0,8
220—240° „	2,3
240—260° „	5,5
260—280° „	3,8
280—300° „	6,2
300—320° „	6,9
320—340° „	11,3
340—360° „	29,5
360—370° „	20,3
Итого	86,8

Вязкость и дистилляционный состав сланцевой смолы являются основными показателями, важными с точки зрения настоящего иссле-

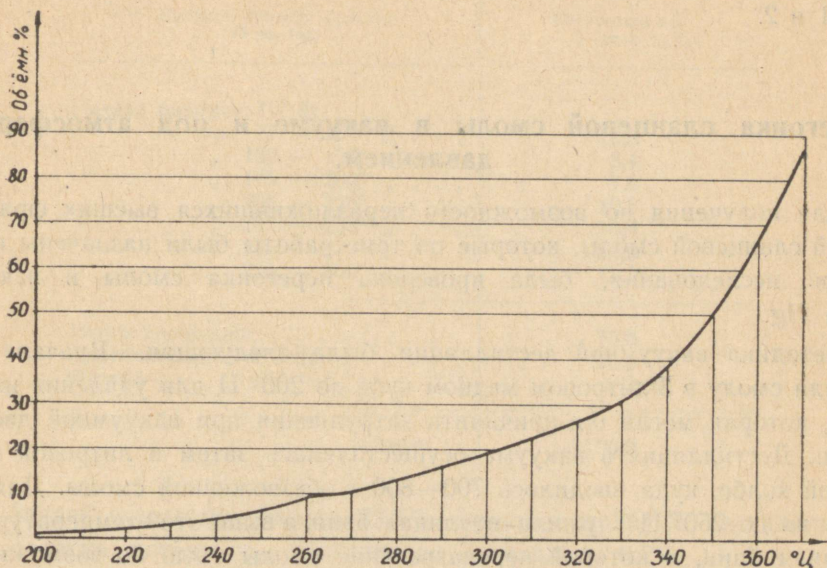


Рис. 1. Разгонка сланцевой смолы по Энглеру.

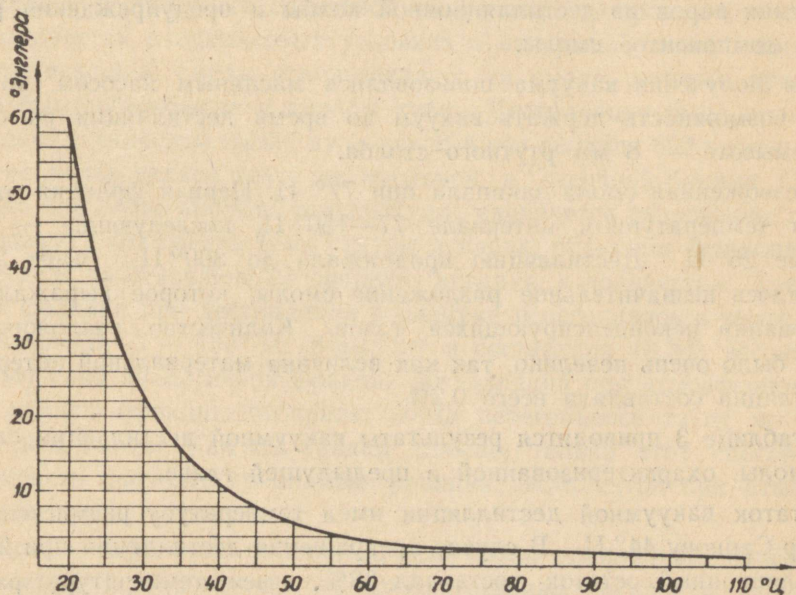


Рис. 2. Вязкость сланцевой смолы при разных температурах.

дования. Поэтому полученные результаты определения вязкости и фракционная перегонка по Энглеру даются также графически на рисунках 1 и 2.

### **Перегонка сланцевой смолы в вакууме и под атмосферным давлением.**

Для получения по возможности неразложившихся высших фракций нашей сланцевой смолы, которые по теме работы были назначены предметом исследования, была проведена перегонка смолы в вакууме 8 мм Hg.

Методика вакуумной дистилляции была следующая. Вначале нагревали смолу в 3-литровом медном кубе до 200° Ц для удаления из неё воды, которая могла бы причинить затруднения при вакуумной дистилляции. Дистилляция в вакууме осуществлялась затем в литровой стеклянной колбе, куда вводилось 700—800 г обезвоженной смолы. Для нагревания до 250° Ц служила масляная баня, а выше этой температуры — песочная баня, в которой перенагревание смолы было по возможности устранено. В продолжение всего времени дистилляции через смолу пропусклась довольно сильная струя углекислого газа, для скорейшего выведения паров из дистилляционной колбы и предупреждения разложения компонентов смолы.

Для получения вакуума пользовались масляным насосом, который давал возможность держать вакуум во время дистилляции на одинаковой высоте — 8 мм ртутного столба.

Обезвоженная смола закипала при 77° Ц. Первая фракция отбиралась в температурном интервале 77—150° Ц, последующие — через каждые 25° Ц. Дистилляцию продолжали до 300° Ц. Выше 250° Ц замечалось незначительное разложение смолы, которое выражалось в образовании неконденсирующихся газов. Количество разложившейся смолы было очень невелико, так как величина материальной потери при дистилляции составляла всего 0,2%.

В таблице 3 приводятся результаты вакуумной дистилляции сланцевой смолы, охарактеризованной в предыдущей главе.

Остаток вакуумной дистилляции имел температуру размягчения по Кремер-Сарнову 44° Ц. В случае прекращения дистилляции при 275° Ц дистилляционный остаток составлял 38%, имея температуру размягчения по Кремер-Сарнову 20° Ц.

Таблица 3.

## Вакуумная дестилляция сланцевой смолы.

Пределы кипения фракций (8 мм Hg)	Количество фр. в весов. %/о
Начало кипения 77° Ц	
Фр. 77 — 150° Ц . . . . .	13,5
„ 150 — 175° „ . . . . .	8,4
„ 175 — 200° „ . . . . .	7,5
„ 200 — 225° „ . . . . .	10,8
„ 225 — 250° „ . . . . .	10,4
„ 250 — 275° „ . . . . .	11,0
„ 275 — 300° „ . . . . .	12,2
Итого дестиллята . . . . .	73,8
Дестилляционн. остатка . . . . .	26,0
Потери . . . . .	0,2
Итого . . . . .	100,0

В общей сумме получалось 73,8% фракций и 26,0% дестилляционного остатка, потери при дестилляции составляли 0,2%.

Для получения представления о том, в какой мере дестилляты обыкновенной перегонки отличаются от описанных вакуумных фракций, проводилась дестилляция сланцевой смолы под атмосферным давлением, по возможности в одинаковых условиях с вакуумной дестилляцией. В качестве исходной смолы использовалась та смола, которая предварительно была обезвожена в медном кубе. Дестилляция была проведена в литровой стеклянной колбе, куда каждый раз вводили 800 г смолы. Для обогрева пользовались теми же масляной и песочной банями. Ввиду того, что при более высоких температурах начинается разложение смолы, что вызывает понижение температуры в парах, отделение фракций было произведено на основании не пределов кипения, а количества. Так, если первая фракция при дестилляции в вакууме перегонялась в температурном интервале 77 — 150° Ц. (8 мм Hg) и составляла 13,5% весовых, то для получения аналогичной фракции дестилляций при атмосферном давлении первую фракцию отбирали, когда перегонялось такое же количество дестиллята. Как мы увидим дальше, только этот способ даёт возможность получить сравнимые фракции дестиллятов при атмосферном давлении и в вакууме.

Скорость перегонки оставалась всё время одинаковой. В секунду перегонялось 2 — 3 капли, что соответствовало скорости вакуумной перегонки.

Примерно при 250° Ц чувствовался запах сероводорода, и появлялся водяной пар, который, конденсируясь в холодильнике, вместе с дистиллятом попадал в приёмник. С 320° Ц появлялись в большом количестве неконденсирующиеся пары.

Результаты дистилляции сланцевой смолы под обыкновенным давлением, по сравнению с вакуумной дистилляцией, приведены в таблице 4.

Таблица 4.  
Дистилляция сланцевой смолы при атмосферном давлении.

Пределы кипения в вакууме (8 мм Hg)	Пределы кипения при атмосферном давлении	Количество фракции в весов. %
77 — 150° Ц	203 — 290° Ц	14,4
150 — 175 "	290 — 306 "	8,4
175 — 200 "	306 — 320 "	7,4
200 — 225 "	320 — 325 "	10,3
225 — 250 "	325 — 330 "	9,9
250 — 275 "	330 — 335 "	10,1
275 — 300 "	335 — 339 "	12,1
	Итого дистиллята . . . . .	72,6
	Дистилляц. остатка . . . . .	21,7
	Потери . . . . .	5,7
	Итого . . . . .	100,0

На основании температуры паров видно, что значительное разложение смолы начиналось уже при второй фракции, соответствующей вакуумной фракции 150—175° Ц (8 мм Hg). То же количество дистиллята, что при вакуумной дистилляции перегонялось в пределах 25° Ц, переходило при дистилляции под атмосферным давлением в пределах 16° Ц. И чем выше температура, тем эта разница больше, вследствие происходящего разложения или крекинга компонентов смолы.

В таблице 5 приведены удельные веса фракций, полученных при дистилляции под обыкновенным давлением, и, для сравнения, вакуумных фракций.

Как видно из результатов опыта, удельный вес фракций, полученных дистилляцией при атмосферном давлении, начиная с фракции 3-ей, существенно не поднимается и значительно ниже удельного веса соответствующих вакуумных фракций, удельный вес которых непрерывно возрастает.

Таблица 5.

## Удельные веса фракций сланцевой смолы.

№ фракции	Уд. в. фракций, перегнанных при атмосферном давлении, при 15° Ц	Уд. в. фракций, перегнанных в вакууме, при 15° Ц
1	0,9078	0,8855
2	0,9510	0,9435
3	0,9659	0,9911
4	0,9706	1,0166
5	0,9656	1,0236
6	0,9592	1,0267
7	0,9704	1,0311

Затем была определена для фракций, полученных при дистилляции под атмосферным давлением, а также для вакуумных фракций, вязкость при 50° Ц и кокс по Конрадсону. Содержание фенолов, или, правильнее, соединений кислотного характера (карбоновых кислот и фенолов) определялось дифференциальным методом. В калиброванную стеклянную трубочку Эггерца брали известное количество фракции, разбавляли равным объёмом бензола, затем добавляли двойное количество, по объёму масла, 10%-го раствора гидрата натрия, хорошо перемешивали содержание трубочки и давали отстояться. После отделения слоёв отсчитывали объём кислых соединений. Полученные результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6.

## Некоторые физико-химические константы фракций сланцевой смолы, полученных дистилляцией в вакууме и при атмосферном давлении.

№ фракции	Вязкость при 50° Ц в ° Э		Кислых соединений (фенолы, карб. кислоты), в объёмн. %		Кокс по Конрадсону в %	
	Вакуумная	При атм. давлении	Вакуумная фр.	При атм. давлении	Вакуумная фр.	При атм. давлении
1	—	—	7,88	12,3	0,12	—
2	1,3	1,49	19,41	17,9	0,18	0,15
3	2,7	1,85	26,52	21,3	0,23	0,50
4	7,1	2,09	31,87	21,8	0,53	0,53
5	14,1	2,13	35,18	22,6	1,24	0,86
6	29,5	2,12	22,72	20,6	2,01	1,16
7	59,5	2,04	18,94	21,3	4,95	1,08

Из данных таблицы видно, что вязкость фракций, полученных при дестилляции под атмосферным давлением, начиная с 3-ей фракции, т. е. фракции, перегоняющейся в температурном интервале 306—320° Ц, остаётся постоянной в пределах 2° Э, в то время как вязкость соответствующих вакуумных фракций постепенно увеличивается.

Содержание кислых соединений (фенолов и карбоновых кислот) во фракциях, полученных дестилляцией при атмосферном давлении, начиная с фракции 2-ой, перегоняющейся в температурном интервале 290—306° Ц, меньше содержания их в вакуумных фракциях до фракции 5-ой (пределы кипения 225—250° Ц при 8 мм Hg). Две последние фракции содержат примерно равные количества кислых соединений, как в вакуумных, так и во фракциях дестиллирования при атмосферном давлении.

В то время как образование кокса по Конрадсону в вакуумных фракциях постепенно повышается, в последних высших фракциях, полученных при дестилляции под атмосферным давлением, оно остаётся примерно постоянным, и его процентное содержание значительно меньше, чем у соответствующих фракций дестилляции в вакууме.

Итак, мы видим, что при дестилляции под атмосферным давлением происходит в значительной мере процесс термического разложения или крекинга компонентов сланцевой смолы с образованием неконденсирующихся газов и кокса в дестилляционном остатке, причём у дестиллята это разложение выражается в понижении величины удельного веса, вязкости, в уменьшении содержания кислых соединений (фенолов и карбоновых кислот) и в меньшем коксообразовании. Потери при дестилляции под атмосферным давлением составляют 5,7%, против 0,2% при вакуумной дестилляции.

Явление разложения сланцевых смол при дестилляции изучал уже Боткин<sup>1</sup>, который констатировал, что оно выражается в выделении неконденсирующихся газов и в образовании кокса следующим образом: 4,9% в случае смолы с парафиновым основанием, 10,2% в случае смолы со смешанным основанием и 18,9% у смолы с асфальтовым основанием. Это разложение выражалось также в понижении температуры в парах и уменьшении удельного веса отдельных фракций. Дальше он нашёл, что разложение наступает, когда температура аппарата достигает примерно 310° Ц, а температура паров — 260° Ц. Термическое разложение достигает своего максимума, когда температура аппарата достигает примерно 420° Ц. При повторных перегонках одной и той же

---

<sup>1</sup> C. W. Botkin. Studie über die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Schieferöle. Petroleum, XIX (1923), стр. 976.

смолы разложение при второй и третьей перегонках очень незначительно и наступает лишь при более высоких температурах аппарата, когда дистилляционная колба почти суха. Из этого следует, что высшие фракции сланцевых смол первой перегонки обладают большой устойчивостью и что после первой перегонки сланцевые смолы при повторных перегонках разлагаются не легче нефти. Разложение сопровождается образованием неконденсирующихся газов, кокса и лёгких фракций с повышенным содержанием насыщенных соединений.

Примерно такие же явления термического разложения замечаются и при дистилляции нашей сланцевой смолы под атмосферным давлением. И здесь первые признаки термического разложения становятся очевидными, когда температура в парах достигает  $250^{\circ}\text{C}$ . Незначительное разложение, возможно, наступает и раньше этой температуры, но оно не выявляется внешними признаками. При температуре около  $320^{\circ}\text{C}$  разложение усиливается и выражается в образовании белых неконденсирующихся паров и газов, которые наполняют весь холодильник и приёмник.

К признакам разложения сланцевых смол, на которые указывал Боткин, мы можем ещё прибавить образование сероводорода уже при температуре порядка  $250^{\circ}\text{C}$  и водяных паров. Сернистые и кислородные соединения в высших фракциях сланцевой смолы сравнительно неустойчивы и легко разлагаются с образованием сероводорода и воды.

Как известно, термическое разложение высокомолекулярных алкановых углеводородов сопровождается понижением насыщенности, а при разложении ненасыщенных алифатических и ароматических углеводородов имеет место повышение насыщенности. Последнее явление замечается и у наших сланцевых продуктов.

Дистилляты, полученные при перегонке под атмосферным давлением нашей сланцевой смолы, вследствие своего пониженного удельного веса, меньшей вязкости и большей насыщенности заслуживают предпочтения в случае производства из них моторных топлив. Но этого нельзя сказать в отношении производства из них смазочных масел. При перегонке под атмосферным давлением высшие фракции нашей сланцевой смолы теряют, вследствие термического разложения, свои характерные свойства: вязкость и смазывающую способность (маслянистость), как мы это увидим в следующих главах настоящей работы.

Вязкость является одним из главных свойств смазочных масел. При перегонке же нашей сланцевой смолы под атмосферным давлением разлагаются соединения, которые являются носителями вязкости, и

мы не получаем вязких фракций. Какие высококипящие соединения сланцевой смолы являются носителями вязкости, нам пока неизвестно. Но, обращаясь к нефтяным смазочным маслам, о свойствах и составе которых наши сведения обильнее, мы можем составить некоторое представление о носителях вязкости в высококипящих фракциях минеральных масел. Однако перенесение существующих представлений о носителях вязкости в нефтяных смазочных маслах на нашу сланцевую смолу должно происходить очень осторожно и с оговоркой. В то время как нефтяные смазочные масла состоят преимущественно из углеводородов, в высших фракциях сланцевой смолы преобладают различные нейтральные кислородные соединения, о которых как носителях вязкости нам пока ничего неизвестно.

Маркуссон<sup>1</sup> считает носителями вязкости в нефтяных смазочных маслах полицикланы с формулой  $C_nH_{2n-4}$ . Алкановые углеводороды, чисто ароматические углеводороды и алкены обладают небольшой вязкостью. Вильсон и Аллибон<sup>2</sup> нашли в смазочных маслах из нефти Бурмы углеводороды с эмпирической формулой  $C_nH_{2n-1.8}$  (средн. молекулярный вес — 360) до  $C_nH_{2n-4}$  (ср. мол. вес — 480), причём углеводороды с меньшим содержанием водорода имели большую вязкость, и их температурная кривая вязкости была круче.

Наметкин<sup>3</sup> нашёл, что наибольшими значениями вязкости обладают полициклические циклановые и циклано-ароматические углеводороды.

Итак, для получения из нашей сланцевой смолы вязких и годных, в качестве сырья для производства смазочных масел, фракций необходима дистилляция в высоком вакууме. Только высокий вакуум порядка 5—10 мм Hg даёт значительное понижение температуры кипения высших фракций и тем предупреждает термическое разложение высококипящих носителей вязкости.

Временно работавшая на сланцеперегонном заводе Кохтла-Ярве установка для перегонки под атмосферным давлением кохтельской сланцевой смолы давала в среднем 35% дистилляционного остатка (гудрона или пека) и 53% дистиллята. Постоянная потеря при перегонке составляла 10—12%. Все старания понизить эту потерю не дали результатов. Потеря эта вызывалась термическим разложением компонентов смолы при высоких температурах.

<sup>1</sup> J. Marcusson. Chem. Zeitung, 37 (1913), стр. 534.

<sup>2</sup> W. J. Wilson a. B. C. Allibone. Studies on Lubricating Oils. Journ. Inst. Petrol. Technol. Vol. 11 (1925), Nr. 49, стр. 177.

<sup>3</sup> С. С. Наметкин и Покровская. Ж. О. Х. апрель, 1937.

## Физико-химические свойства высших фракций сланцевой смолы.

У фракций сланцевой смолы вакуумной дистилляции, начиная с температуры кипения 150° Ц (8 мм Hg), определялись некоторые физико-химические константы и свойства, а именно: удельный вес и коэффициент расширения, растворимость в концентрированной серной кислоте, кокс по Конрадсону, содержание асфальтенов, вязкость, средний молекулярный вес, иодное число и элементарный состав.

**Удельный вес и коэффициент расширения.** Определение удельного веса производилось с пикнометром. Удельный вес отдельных фракций увеличивается с повышением пределов кипения фракции. Коэффициенты расширения уменьшаются с повышением температуры кипения фракций и возрастают с повышением температуры. Напр., для фракции 225—250° Ц (8 мм Hg) коэффициент расширения в температурном интервале 15—40° Ц составляет 0,000664, а в температурном интервале 40—60° Ц — 0,000676.

Результаты определения удельного веса и коэффициентов расширения приведены в таблице 7.

Таблица 7.

Физико-химические свойства высших фракций сланцевой смолы.

Пределы кипений фракции (8 мм Hg)	Уд. вес при 15° Ц	Коэффициент расширения, $\alpha \times 10^6$		Растворимость в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Кокс по Конрадсону, в %	Содержание асфаль- тенов, в %	Иодное число	Средний молеку- лярный вес
		в пределах 15—40° Ц	в пределах 40—60° Ц					
77—150° Ц	0,8855	836	—	—	0,12	—	134,3	—
150—175 "	0,9435	812	—	56,7	0,18	8,81	132,0	193
175—200 "	0,9911	761	—	71,3	0,23	12,30	146,0	229
200—225 "	1,0166	693	701	80,7	0,53	12,54	113,4	262
225—250 "	1,0236	664	676	87,0	1,24	12,81	124,1	270
250—275 "	1,0267	642	660	92,2	2,01	4,94	138,6	322
275—300 "	1,0311	589	610	97,4	4,95	4,51	127,1	348

**Растворимость фракций в концентрированной серной кислоте.** Концентрированная серная кислота (уд. в. 1,84) и фракция брались в соотношении 1:1. Так как масла были очень вязкими, то их разбавляли равным объёмом нормального бензина. Испытания проводились в градуированных на  $\frac{1}{10}$  мл стеклянных трубочках. Реакционную смесь

основательно взбалтывали и оставляли стоять на сутки, после чего отсчитывали количество растворённого в серной кислоте масла.

Результаты приведены в таблице 7. Как мы видим, растворимость фракций в серной кислоте увеличивается с повышением температуры кипения фракции. Последняя наивысшая фракция растворяется почти целиком в концентрированной серной кислоте.

**Кокс по Конрадсону.** Определение проводилось в аппаратуре и по методу Конрадсона<sup>1</sup>. Результаты приведены в таблице 7. Мы видим, что количество образующегося кокса увеличивается с повышением пределов кипения фракций.

**Содержание асфальтовых веществ (асфальтенов).** Для определения асфальтовых веществ или асфальтенов в минеральных маслах существует много методов, и каждый из них даёт результаты, отличающиеся от числовых значений, полученных другими способами. Например, Маркуссон<sup>2</sup> приводит результаты определения асфальтенов в сырой нефти различными методами: нормальный бензин дал 0,9% асфальтенов, метод алкоголя-эфира — 5,2%, уксусный эфир — 5,4%; амиловый алкоголь — 22,4% и бутанон — 5,7%. Таким образом, бензиновый метод даёт наименьший, а амилово-алкогольный — наибольший процент асфальтенов. Там же Маркуссон предлагает новый метод для определения асфальтенов: осаждение хлорным железом. Этот метод также даёт большее содержание асфальтенов по сравнению с бензиновым методом.

В настоящей работе мы пользовались бензиновым методом не потому, что он даёт наименьшие числовые значения, а вследствие того, что бензиновый метод является общепринятым.

Под асфальтовыми веществами или асфальтенами понимают такие соединения в минеральных маслах, которые осаждаются нормальным бензином. При осаждении же другим растворителем представление об асфальтенах должно измениться.

В методике приводится следующий метод определения асфальтенов: 10 г масла растворяют в 100 мл нормального бензина, хорошо перемешивают и оставляют стоять на 24 часа при комнатной температуре, фильтруют через бумажный фильтр, промывают бензином до обесцвечивания бензина, растворяют асфальтены на фильтре и со стекла в бензоле, выпаривают последний, сушат и взвешивают.

<sup>1</sup> Lewis C. Karrick. Manual of Testing Methods for Oil-Shale and Shale-Oil, Washington 1926, стр. 42.

<sup>2</sup> J. Marcusson. Ch. Ztg. (1927), стр. 190.

Пользуясь этим методом для определения асфальтенов в высших фракциях сланцевой смолы, мы получили для первых низкокипящих фракций некоторое процентное содержание асфальтенов, при обработке же последних высших фракций бензиновый раствор оставался совершенно прозрачным, и никакого осаждения асфальтенов не происходило.

С другой стороны, имеются все основания предполагать, что высшие фракции сланцевой смолы содержат асфальтены, и количество их должно превышать содержание асфальтенов в более низших фракциях. Затем мы приступили к выяснению вопроса, какое влияние оказывает на содержание асфальтенов соотношение бензина и масла при проведении определения. Для двух фракций, а именно фракции 150—175° Ц (8 мм Нг) и фракции 275—300° Ц (8 мм Нг), исследовалось влияние соотношения бензина и масла. Полученные результаты приведены в таблице 8.

Таблица 8.

**Выход асфальтенов при разных соотношениях масла и бензина.**

Соотношение масла и бензина	Выход асфальтенов в % 0/0	
	Для фр. 150—175° Ц	Для фр. 275—300° Ц
1 : 5	8,81	0
1 : 10	8,83	0
1 : 15	8,82	—
1 : 20	—	2,17
1 : 30	—	4,08
1 : 40	8,82	4,51
1 : 50	—	4,47

Как видим, для фракции 150—175° Ц (8 мм Нг) уже соотношение масла и бензина 1:5 даёт выход асфальтенов, который при дальнейших разбавлениях бензином не изменяется. Для фракции же 275—300° Ц (8 мм Нг) удалось получить постоянную величину выхода асфальтенов лишь при соотношении масла и бензина 1:40. Меньшие соотношения или вообще не давали или давали значительно пониженный выход асфальтенов. Учитывая это обстоятельство, определение асфальтенов в высших фракциях сланцевой смолы проводилось при отношении масла к нормальному бензину 1:40. Полученные данные приводятся в таблице 7.

Содержание асфальтенов в высших фракциях сланцевой смолы повышается до фракции 225—250° Ц (8 мм Нг), в двух последних же

фракциях, т. е. фр. 250—275° Ц и 275—300° Ц (8 мм Hg), оно значительно понижается. Аналогичное явление, как будет видно дальше, мы наблюдали и в содержании фенолов.

Асфальтены представляли собой тёмную, очень вязкую, липкую массу.

**Иодное число.** Иодное число выражает приблизительно содержание ненасыщенности. У масел и жиров растительного и животного происхождения иодное число является одним из важнейших показателей их ненасыщенности и служит для идентифицирования отдельных соединений. У минеральных же масел иодное число не имеет столь важного значения. Это связано с тем, что в минеральных маслах, по природе содержащихся в них соединений, иод не только присоединяется к кратным связям, но и вступает в реакцию замещения с элементами соединений. То же самое можно сказать в отношении сланцевой смолы и её продуктов. Но некоторые указания при изучении минеральных масел иодное число всё же даёт.

Определение иодного числа производилось по методу Хюбля. Результаты приведены в таблице 7.

Все фракции дают высокие иодные числа (выше 100), причём никакой закономерности не замечается.

**Средний молекулярный вес.** Молекулярные веса определялись криоскопически в бензоле измерением понижения точки замерзания. При определении пользовались 1—2%-ным раствором, так как при высших концентрациях наступает явление ассоциации. Явление ассоциации при определении молекулярного веса наших сланцевых масел криоскопически в бензольном растворе заметил и Копвиллем<sup>1</sup>. Так как он имел дело с лёгкими сланцевыми маслами, то ассоциация выражалась не так сильно как у наших погонов. Чем выше пределы кипения фракций, тем сильнее выражается ассоциация, тем заметнее разница в молекулярных весах в случае применения 1—2%-го или более высокой концентрации раствора. У дестилляционных остатков и битумов явление ассоциации наступает ещё раньше, вследствие чего мы пользовались при определениях их молекулярного веса примерно 1%-ным раствором.

Средний молекулярный вес отдельных фракций сланцевой смолы приводится в таблице 7.

---

<sup>1</sup> J. Koppille m. Beitrag zur Untersuchung der estländischen Schieferöle. Inaugural — Diss., Zürich, 1927.

Таблица 9.

Вязкость высших фракций сланцевой смолы  
(в градусах Энглера).

Пределы кипения фракций (8 мм Hg)	При 20° Ц	При 30° Ц	При 40° Ц	При 50° Ц	При 80° Ц	При 100° Ц
150 — 175° Ц	2,6	—	—	1,3	1,1	1,0
175 — 200 "	16,0	—	—	2,7	1,4	1,2
200 — 225 "	—	28,4	—	7,1	2,0	1,4
225 — 250 "	—	90,0	—	14,1	3,3	1,7
250 — 275 "	—	—	66,5	29,5	4,4	2,2
275 — 300 "	—	—	—	59,5	7,1	3,0

**Вязкость.** Вязкость высших фракций сланцевой смолы определялась вискозиметром Энглера в °Э, при разных температурах. Результаты приведены в таблице 9.

Из данных вязкости видно, что высшие фракции сланцевой смолы, имея весьма значительную вязкость, могли бы служить исходным сырьём для производства различных смазочных масел. От фракции 175—200° Ц до фракции 275—300° Ц (8 мм Hg), что составляет примерно 50% сланцевой смолы Кохтельских сланце-перегонных заводов, смола богата компонентами с большой вязкостью.

Однако, по сравнению с нефтяными смазочными маслами, вязкость сланцевых масел быстрее падает с повышением температуры. Это свойство характерно и для других смол, полученных термическим разложением горючих ископаемых.

**Элементарный состав.** Элементарный анализ проводился по методу Денштедта. В высших фракциях сланцевой смолы определялись углерод, водород, сера и хлор, а кислород совместно с азотом из разности. Азот отдельно не был определён, так как его содержание в сланцевой смоле и её дистиллятах сравнительно невелико<sup>1</sup>, примерно 0,25%.

Результаты элементарного анализа приводятся в таблице 10.

Мы видим, что содержание углерода в высших фракциях сланцевой смолы падает до фракции 225—250° Ц (8 мм Hg), а в двух последних фракциях снова возрастает. Содержание водорода падает всё время с повышением пределов кипения фракций. Содержание серы и хлора во всех фракциях остаётся примерно постоянным. Количество кисло-

<sup>1</sup> K. Luts. Der estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse. Таллин, 1944, стр. 180.

рода повышается до фракции 225—250° Ц (8 мм Нг) и падает в двух последних фракциях.

Таблица 10.

**Элементарный состав высших фракций сланцевой смолы.**

Пределы кипения фракций (8 мм Нг)	С % <sub>г</sub>	Н % <sub>о</sub>	S % <sub>о</sub>	Cl % <sub>о</sub>	O (+N) % <sub>о</sub>
150 — 175° Ц	82,95	10,62	0,96	0,12	5,35
175 — 200 „	82,73	10,20	0,81	0,11	6,15
200 — 225 „	82,61	9,68	0,83	0,23	6,65
225 — 250 „	82,26	9,62	0,86	0,25	7,01
250 — 275 „	83,22	9,54	0,89	0,19	6,16
275 — 300 „	83,54	9,51	0,67	0,16	6,12

Мы замечаем известное соотношение между содержанием кислорода и фенолов. С повышением содержания фенолов повышается и содержание кислорода. Кислотная часть сланцевой смолы (фенолы, карбоновые кислоты) богаче кислородом и беднее углеродом, нежели её нейтральная часть.

**Групповой состав высших фракций сланцевой смолы.**

Отделение функциональных групп, т. е. азотистых оснований, карбоновых кислот, фенолов и нейтральных масел в высших вакуумных фракциях сланцевой смолы производилось по следующему методу.

Каждый раз брали по 200 г фракции и разбавляли её, соответственно вязкости, 200—400 мл эфира. Азотистые соединения отделялись от остального масла 10%-ной серной кислотой на холоду, а соединения кислотного характера (фенолы и карбоновые кислоты) — 10%-ным раствором едкого натрия. При последних высших фракциях пришлось пользоваться более разбавленным раствором NaOH, так как образовался вязкий промежуточный слой, который затруднял отделение и отсчитывание объёмов. Фенолы и карбоновые кислоты разделялись углекислым газом, причём CO<sub>2</sub> выделял фенолы в свободном виде из водного раствора кислых соединений сланцевого масла, а карбоновые кислоты оставались в виде натриевых солей в водном растворе. Последние разлагались минеральной кислотой, и выделенные карбоновые кислоты извлекались эфиром.

Особое внимание было обращено на полноту отделения отдельных групп соединений и чистоту эфирных растворов азотистых соединений, фенолов, карбоновых кислот и нейтральных масел. Поэтому каждая

операция извлечения или промывки эфирных растворов повторялась два или три раза.

Из эфирных растворов отгонялся эфир в вакууме при одновременном пропускании через раствор струи углекислого газа.

Полученные данные содержания азотистых оснований, фенолов, карбоновых кислот и нейтральных масел в высших вакуумных фракциях смолы даются в таблице 11 (в весов. %%).

Таблица 11.  
Групповой состав высших фракций сланцевой смолы.

Пределы кипения фракций (8 мм Hg)	Азотистых оснований, %	Карбоновых кислот, %	Фенолов, %	Нейтральных соединений, %	Сумма, %
77 — 150° Ц	0,45	2,95	7,88	88,73	100,01
150 — 175 "	0,42	2,12	19,41	77,91	99,86
175 — 200 "	0,41	5,16	26,52	67,11	100,20
200 — 225 "	0,37	1,75	31,87	65,82	99,81
225 — 250 "	0,15	1,46	35,18	62,93	99,77
250 — 275 "	0,13	1,44	22,72	75,38	99,67
275 — 300 "	0,10	1,41	18,94	79,06	99,51

Нам известны те трудности, которые возникают при разделении отдельных групп соединений в минеральных маслах. Эти трудности вызываются взаимной растворимостью отдельных групп соединений, эфирных растворов и водных растворов солей кислых соединений. Насколько количественно удалось разделить группы соединений, в настоящей работе дальше не исследовалось.

Как мы видим из данных приведённой таблицы, содержание азотистых соединений понижается с повышением пределов кипения фракций. Содержание карбоновых кислот выше в трёх первых фракциях и составляет максимум (5,16%) во фр. 175—200° Ц (8 мм Hg), затем оно падает. Количество фенолов возрастает до фракции 225—250 (8 мм Hg), а в двух последних фракциях их содержание уменьшается. Количественное содержание нейтральных масел в высших фракциях сланцевой смолы падает в соответствии с повышением содержания фенолов до фр. 225—250° Ц и возрастает в последующих двух фракциях.

Что касается разделения карбоновых кислот и фенолов, то производилось оно насыщением углекислотой водного раствора их натриевых солей. Как известно, CO<sub>2</sub> вытесняет из фенолята свободные фенолы, которые можно извлечь эфиром, а карбоновые кислоты, кислотность

которых сильнее угольной кислоты, остаются в водном растворе в виде натриевых солей. В какой мере этот метод даёт возможность количественно разделить фенолы и карбоновые кислоты, достоверных сведений не имеется. В низких фракциях, где кислотность карбоновых кислот выше и резче выражена, этот метод может дать правдоподобные результаты. О кислотности же высших карбоновых кислот и фенолов в сланцевой смоле нам ничего достоверного неизвестно. Наши сведения о сланцевых кислотах ограничиваются лишь первыми членами их гомологических рядов в лёгких погонах. Напр., Когерман<sup>1</sup> со своими сотрудниками изолировал и идентифицировал в сланцевой смоле следующие фенолы: о-, м- и п-крезол, 1, 4, 2 -ксиленол (2-окси-1, 4-диметилбензол), 1, 3, 4 -ксиленол (4-окси-1, 3 диметилбензол), 1, 2, 4-ксиленол (4-окси-1, 2-диметилбензол) и мезитол [ $C_6H_2(CH_3)_3OH$ ] или пропилфенол.

Броун<sup>2</sup> со своими сотрудниками идентифицировал в смоле гдовского горючего сланца п-этилфенол.

Ланин<sup>3</sup> изолировал и идентифицировал диметилгидрохинон в фенолах крекинг-смолы завода Кохтла-Ярве.

Раудсепп и Вальдек<sup>4</sup>, исследуя карбоновые кислоты в лёгких маслах горючего сланца, идентифицировали следующие кислоты нормального жирного ряда: бутановую, пентановую, гексановую, гептановую, октановую и нонановую кислоты.

Этим и ограничиваются, за исключением изучения общих свойств<sup>5</sup> и возможностей применения<sup>6</sup>, наши конкретные сведения о карбоновых кислотах и фенолах в нашей сланцевой смоле и её продуктах. Но о характере и составе карбоновых кислот и фенолов, т. е. соединений кислотного характера, извлекаемых щёлочью, в высших фракциях сланцевой смолы, нам ничего конкретного неизвестно. Я подчёркиваю: соединений кислотного характера, извлекаемых щёлочью, так как нам

<sup>1</sup> П. Когерман, К. Лутс и Ю. Хюссе. Химия эстонских сланцев. ОНТИ-Госхимтехиздат, 1934, стр. 50.

<sup>2</sup> А. С. Броун и А. С. Цейтлин. Хим. тв. топлива VII, вып. 2 (1936) стр. 136.

<sup>3</sup> В. А. Ланин и И. С. Горохомолинская. Ж. П. Х. 16 (1943), стр. 47.

<sup>4</sup> Х. Раудсепп и Р. Вальдек. О карбоновых кислотах в легких фракциях сланцевой смолы. Институт Промышленных Проблем АН ЭССР, 1946 г. (рукопись на эстонск. языке).

<sup>5</sup> Ю. Хюссе. Карбоновые кислоты во фракции 175—225° Ц (40 мм Hg) эстонской сланцевой смолы. Тартуский Государственный Университет. Диссерт., 1924 (на эстонск. языке).

<sup>6</sup> С. Н. Ушаков, Б. М. Иванов и С. И. Кириллова. Исследование кислой части генераторной смолы Прибалтийских сланцев. Хим. пр-сть (1946), IX, № 9, стр. 11.

неизвестны ни их состав, ни их строение. Один критерий — выделяемость или невыделяемость из водного раствора углекислотой — не может служить достаточной основой для подразделения на фенолы и карбоновые кислоты. Имеется целый ряд карбоновых кислот, которые вытесняются углекислотой из их солей в водном растворе, но имеется и ряд фенолов, которые осаждаются углекислым газом не в свободном состоянии, а в виде фенолятов (напр. гваякол и его дериваты). Итак, при разделении соединений кислотного характера в сланцевой смоле углекислотой, мы вправе говорить о кислых соединениях с рН большей, чем у углекислоты, и о кислых соединениях с рН меньшей, чем у углекислоты.

Для явления понижения содержания фенолов в двух последних фракциях может быть 3 объяснения. Во-первых, следующее: названные фракции, с пределами кипения выше  $250^{\circ}\text{C}$  (8 мм Hg), подверглись термическому разложению, причём фенолы, как малоустойчивые соединения, подверглись крекингу с образованием нейтральных соединений. Как мы раньше видели, внешние признаки разложения сланцевой смолы при дистилляции под атмосферным давлением замечаются примерно  $\sim 250^{\circ}\text{C}$ . Это разложение проявляет себя в образовании сероводорода. И, действительно, в двух последних фракциях, а именно во фр.  $250\text{—}275^{\circ}\text{C}$  и  $275\text{—}300^{\circ}\text{C}$  (8 мм Hg), содержание серы так же падает, как падает и содержание фенолов.

Во-вторых, в последних двух высших фракциях в действительности имеет место пониженное содержание фенолов. Но с этим объяснением трудно согласиться, зная в общем природу нашей сланцевой смолы и процессы термического разложения её в температурном интервале  $250\text{—}300^{\circ}\text{C}$ .

В-третьих, понижение содержания фенолов в двух последних высших фракциях сланцевой смолы можно объяснить тем, что высокомолекулярные фенолы теряют свой кислотный характер или обладают им в такой незначительной степени, что фенолы не выщелачиваются водным раствором щёлочи, а остаются в нейтральном масле. Но против этого объяснения говорит элементарный состав тех же двух высших фракций сланцевой смолы. Содержание кислорода в них ниже, чем в предыдущих, с высоким содержанием фенолов, фракциях, а фенолы содержат больше кислорода, чем остальное масло.

Мы считаем наиболее правдоподобным, что пониженное содержание фенолов в двух последних фракциях вакуумной дистилляции сланце-

вой смолы, а именно во фр. 250—275° Ц и 275—300° Ц (8 мм Hg), вызывается частичным разложением имеющихся в исходной смоле фенолов.

### Характеристика остатка вакуумной дестилляции.

Остаток вакуумной дестилляции сланцевой смолы представлял собой битум с температурой размягчения по Кремер-Сарнову 44° Ц. Он содержал нерастворимых в бензоле соединений 1,07%. Считаясь с фактом, что исходная сланцевая смола содержала 0,27% нерастворимых в бензоле соединений и дестилляционного остатка получалось 25%, мы видим, что в процессе вакуумной дестилляции сланцевой смолы количество нерастворимых в бензоле соединений не увеличивалось. Следовательно, хотя при дестилляции в вакууме в пределах температуры 250—300° Ц и имело место частичное разложение компонентов сланцевой смолы, это разложение не было связано с образованием в бензоле нерастворимых соединений, т. е. кокса.

Средний молекулярный вес дестилляционного остатка, определённый криоскопически в 1%-ном бензольном растворе, был 441.

Элементарный состав остатка был следующий:

C . . . . .	84,92%
H . . . . .	8,84 „
S . . . . .	0,94 „
Cl . . . . .	0,24 „
O(+N) . . . . .	5,06 „

Мы видим, что дестилляционный остаток содержит больше углерода, почти на 1,5%, чем последняя фракция вакуумной дестилляции, т. е. фр. 275—300° Ц (8 мм Hg). Содержание кислорода в остатке на 1,1%, и водорода на 0,7% меньше, чем в названной фракции.

Иодное число остатка — 102,5.

Кокс по Конрадсону — 25,8%.

Дальше определялись у дестилляционного остатка пенетрация (Доу, 100 г, 5 сек) при разных температурах и дуктильность. Полученные результаты приведены в таблице 12.

Пенетрация остатка вакуумной дестилляции сланцевой смолы, подобно вязкости высших фракций, падает довольно резко с повышением температуры опыта. Температурная кривая пенетрации остатка выглядит круче, чем у натуральных асфальтов и нефтяных битумов.

Таблица 12.

## Пенетрация и дуктильность остатка вакуумной дестилляции.

Температура, ° Ц	Пенетрация 0,1 мм	Дуктильность см
5	0	—
10	1	—
15	2	0
20	10	выше 124
25	21	„ 124
30	49	„ 124
35	93	„ 124
40	172	73

С целью дальнейшего разъяснения вопроса о пониженном содержании фенолов в двух последних фракциях, фр. 250—275° Ц и 275—300° Ц (8 мм Hg), мы постарались определить фенолы в дестилляционном остатке и тем самым получить представление о поведении фенолов с температурой кипения выше 300° Ц (8 мм Hg) в процессе дестилляции.

Методика определения фенолов в дестилляционном остатке была следующая: брали 50 г остатка и растворяли его в таком количестве эфира, чтобы раствор получился совершенно жидкий. Затем отфильтровывали нерастворимый осадок, который затруднял бы отделение слоёв. Эфирный раствор дестилляционного остатка взбалтывали с 5%-ным водным раствором гидрата натрия. После разделения слоёв эфира и раствора гидрата натрия было замечено, что в то время как раствор щёлочи оставался прозрачным и почти бесцветным (слабая жёлтая окраска), между эфирным и водным растворами образовывался тёмный, вязкий слой. Когда этот промежуточный слой отделяли и нейтрализовали минеральной кислотой, выпадал чёрный твёрдый осадок. Этот осадок больше не растворялся ни в эфире, ни в других органических растворителях. Осадок отфильтровывали, промывали, высушивали и взвешивали.

Таким образом получали 9,5 г, или — на количество взятого остатка — 19% чёрного твёрдого вещества, которое не растворялось ни в эфире, ни в бензоле, ни в других органических растворителях, ни в водном растворе гидрата натрия.

Аналогичный случай констатировали Клевер и Маух<sup>1</sup> при изучении битумизации керогена горячего сланца.

<sup>1</sup> H. W. Klever u. K. Mauch. Über den estländischen Ölschiefer „Kukkersit“, Kohle-Koks-Teer, Bd. 15, 1927.

Были сделаны опыты определения фенолов в дистилляционном остатке другими приёмами: растворением остатка в бензоле, водным раствором гидрата калия и т. д.

При растворении дистилляционного остатка в бензоле образование нерастворимого вещества происходило медленнее и его образовывалось меньше, чем при растворении в эфире.

При определении фенолов в окисленных продуванием воздуха сланцевых битумах оказалось, что битум с температурой размягчения 18—25° Ц по Кремер-Сарнову содержал по объёму 28% кислых соединений (фенолов, карбоновых кислот), извлекаемых 5%-ным раствором гидрата натрия. У битумов с температурами размягчения по Кремер-Сарнову 25—35° Ц, 35—45° Ц и 45—50° Ц кислые соединения не реагировали с раствором гидрата натрия с образованием раствора фенолята или солей карбоновых кислот, а выпадал в большом количестве чёрный нерастворимый твёрдый осадок, подобно остатку дистилляции сланцевой смолы в вакууме. Надо предположить, что фенолы сланцевой смолы в процессе продувания воздухом при высокой температуре порядка 200—280° Ц полимеризовались и образовали нерастворимые в щёлочах криптофенолы.

Далее определялся элементарный состав этого нерастворимого вещества и остатка вакуумной дистилляции. Результаты приводятся в таблице 13.

Таблица 13.

Элементарный состав дистилляционного остатка и выпадавшего под действием NaOH вещества.

	Дистилляционн. остаток	Выпадавшее вещество
C, % . . . . .	84,92	83,06
H, % . . . . .	8,84	7,79
O + (S + Cl + N), % .	6,24	9,15

Мы видим, что выпадавшее вещество содержало меньше углерода, меньше водорода и больше кислорода, нежели сам дистилляционный остаток.

## Физико-химические свойства нейтральной части высших фракций сланцевой смолы.

В настоящем разделе описываются физико-химические свойства нейтральной части высших фракций нашей сланцевой смолы, т. е. той части, которая получалась после удаления кислых соединений (фенолов и карбоновых кислот) и азотистых оснований. В качестве исходного материала мы пользовались нейтральными маслами, полученными ранее при отделении групп соединений в сырых фракциях. Методика исследования была в общем та же, которая применялась при определении физико-химических свойств и констант сырых фракций. Определялись следующие физико-химические свойства и константы: удельный вес, растворимость в концентрированной серной кислоте, растворимость в диметилсульфате, кокс по Конрадсону, содержание асфальтенов, средний молекулярный вес, иодное число, вязкость и элементарный состав.

**Удельный вес.** Результаты определения удельного веса приведены в таблице 14.

Мы видим, что удельный вес нейтральных частей фракций значительно ниже удельного веса тех же фракций до удаления кислых соединений (фенолов и карбоновых кислот). Эта разница в удельных весах заметно больше у более низких, нежели у последних высших фракций.

**Растворимость в концентрированной серной кислоте.** Масло, нормальный бензин и концентрированная серная кислота (у. в. 1,84) брались в отношении 1:1:1. Результаты приводятся в таблице 14.

Таблица 14.

Физико-химические свойства нейтральной части высших фракций сланцевой смолы.

Нейтральная часть фракций (8 мм Нг).	Уд. вес при 15° Ц	Растворимость в H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %%	Растворимость в диметилсульфате, %%	Кокс по Конрадсону, %%	Содержание асфальтенов, %%	Средн. молек. вес	Иодное число
150 — 175° Ц	0,9082	45,9	29,3	0,22	отсутств.	197	114,2
175 — 200 "	0,9515	62,5	41,4	0,26	следы	234	131,2
200 — 225 "	0,9854	69,2	40,5	0,44	0,03	271	98,7
225 — 250 "	1,0020	75,6	39,3	1,08	0,19	283	111,3
250 — 275 "	1,0126	89,2	26,7	1,82	0,15	330	128,2
275 — 300 "	1,0218	93,5	20,6	4,78	0,23	352	120,4

Нейтральная часть фракций растворяется в концентрированной серной кислоте в меньшем количестве, чем сырые фракции. Но всё же

растворимость значительна. Напр., у последней фракции 275—300° Ц (8 мм Hg) растворимость нейтрального масла в серной кислоте равна 93,5%.

**Растворимость в диметилсульфате.** По Валента<sup>1</sup> диметилсульфат легко растворяет при комнатной температуре ароматические углеводороды бензольного ряда, а углеводороды жирного ряда с открытой цепью в нём не растворяются. Метод особенно рекомендуется для исследования высших фракций, так как низкокипящие алифатические углеводороды также частью растворяются в диметилсульфате. Так, из нормального бензина, состоящего исключительно из алканов, растворяется в диметилсульфате примерно 10%.

Применялся следующий метод определения: 10 мл масла взбалтывались на холоду с двойным количеством диметилсульфата в градуированной стеклянной трубочке, и после отстаивания слоёв отсчитывались результаты. Полученные данные приводятся в таблице 14.

Мы видим, что растворимость нейтральной части высших фракций нашей сланцевой смолы сначала возрастает до фракции 175—200° Ц (8 мм Hg), но дальше, с повышением пределов кипения фракций, постепенно падает, составляя у фракции 275—300° Ц (8 мм Hg) 20,6%.

В части, нерастворимой в диметилсульфате, определялось иодное число фракции 150—175° Ц и 175—200° Ц (8 мм Hg): в первом случае получили иодное число 103,2, во втором — 103,9. Хотя и замечается некоторое понижение иодного числа (в нейтральной части фр. 150—175° Ц, иодное число — 114,2, и в нейтральной части фр. 175—200° Ц — 131,2), но оно всё же очень высоко.

**Кокс по Конрадсону.** Результаты определения приводятся в таблице 14.

Мы видим, что нейтральные части фракций дают сравнительно меньше кокса, чем сырые фракции. Следовательно, коксообразование в значительной мере связано с кислыми соединениями смолы (фенолами). И в действительности опыт показал, что фенолы фракции 200—225° Ц образуют при определении по методу Конрадсона кокса 4,55%, в то время как нейтральная часть этой же фракции — 0,44%; и сырая фракция — 0,53%.

**Содержание асфальтенов.** Определение производилось по вышеописанному методу. Результаты приводятся в таблице 14.

<sup>1</sup> E. Valenta. Ch. Ztg. (1906), стр. 260.

Здесь бросается в глаза значительная разница в содержании асфальтовых веществ в высших фракциях сланцевой смолы и в их нейтральных частях. В то время как содержание асфальтенов в отдельных фракциях колеблется в пределах 4,51—12,81%, оно составляет в их нейтральном масле всего 0—0,23%. Отсюда следует, что главную массу асфальтенов сланцевой смолы составляют её кислые соединения, выщелачиваемые гидратом натрия (фенолы, карбоновые кислоты).

Асфальтены из нейтрального масла отличаются и по своему внешнему виду от асфальтенов сырых фракций: последние представляли собой тёмную, вязкую, липкую массу, прочно удерживающуюся на стенках стакана; в отличие от них асфальтены нейтральных частей фракций — тёмнобурого цвета и свободно осаждаются хлопьями на дно стакана.

**Средний молекулярный вес.** Определение молекулярного веса производилось криоскопически в бензольном растворе. Результаты приводятся в таблице 14.

**Иодное число.** Определение производилось по методу Хюбля, с соблюдением строго одинаковых условий при всех испытаниях. Как известно, численное выражение иодного числа зависит от условий опыта, как излишка иода, времени реакции и т. д. Результаты приведены в таблице 14.

Иодное число нейтральных частей фракций хотя и ниже иодного числа сырых фракций, но всё же его численное выражение высокое, выше 100.

Для сравнения проводилось определение иодного числа фенолов и карбоновых кислот фракции 150—175° Ц (8 мм Hg). Результаты даются в таблице 15.

Таблица 15.

**Иодное число фенолов и карбоновых кислот высших фракций сланцевой смолы.**

Пределы кипения фракций (8 мм Hg)	Иодное число	
	Фенолы	Карбон. кислоты
150 — 175° Ц	185,3	134,6
175 — 200 "	—	—
200 — 225 "	240,5	—
225 — 250 "	206,7	—
250 — 275 "	228,1	—
275 — 300 "	207,2	—

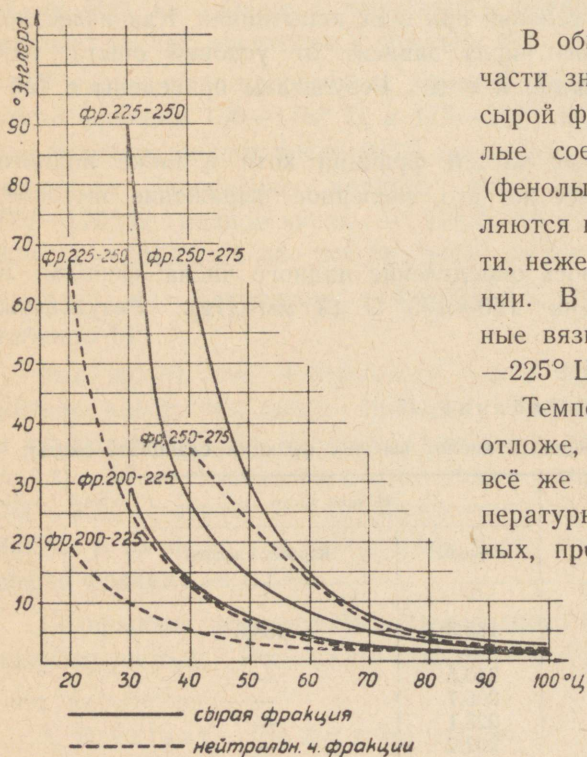
Из данных последней таблицы видно, что особенно фенолы являются интенсивными поглотителями иода. Карбоновые кислоты в этом отношении находятся между нейтральными маслами и фенолами.

**Вязкость.** Определение вязкости проводилось в вискозиметре Энглера при разных температурах. Данные вязкости нейтральной части высших фракций сланцевой смолы приведены в таблице 16.

Таблица 16.

Вязкость нейтральной части высших фракций сланцевой смолы  
(в градусах Энглера).

Нейтральная часть фракций (8 мм Нг)	При 20° Ц	При 40° Ц	При 50° Ц	При 80° Ц	При 100° Ц
150 — 175° Ц	1,61	—	1,30	0,98	—
175 — 200 "	3,39	—	1,48	1,12	—
200 — 225 "	19,10	—	3,23	1,50	1,17
225 — 250 "	65,80	—	6,90	2,05	1,50
250 — 275 "	—	35,1	23,5	3,16	1,91
275 — 300 "	—	—	41,6	6,61	2,95



В общем вязкость нейтральной части значительно меньше вязкости сырой фракции. Следовательно, кислые соединения сланцевой смолы (фенолы, карбоновые кислоты) являются носителями большей вязкости, нежели нейтральное масло фракции. В таблице 17 приводятся данные вязкости фенолов фракций 200 — 225° Ц и 225—250° Ц (8 мм Нг).

Температурная кривая вязкости отложе, чем для сырых фракций, но всё же она значительно круче температурной кривой вязкости нефтяных, преимущественно углеводород-

Рис. 3. Вязкость фракций сланцевой смолы и их нейтральных частей при разных температурах.

ных, смазочных масел. Падение вязкости фракции и её нейтральной части в связи с повышением температуры изображено графически на рис. 3.

Таблица 17.  
Вязкость фенолов при разных температурах  
(в градусах Энглера).

Пределы кипения фракций (8 мм Hg)	При 50° Ц	При 80° Ц	При 100° Ц
Фенолы фр. 200—225° Ц	80,0	6,82	2,50
„ „ 225—250 „	111,4	9,09	3,44

Элементарный состав. Результаты элементарного анализа приведены в таблице 18.

Таблица 18.  
Элементарный состав нейтральной части высших фракций сланцевой смолы.

Нейтральная часть фракций (8 мм Hg)	С %	Н %	S %	Cl %	O %
150—175° Ц	85,35	11,51	1,03	0,15	1,96
175—200 „	84,19	10,49	1,11	0,21	4,00
200—225 „	84,03	9,92	1,09	0,26	4,70
225—250 „	84,09	9,98	1,15	0,29	4,49
250—275 „	84,36	9,87	0,97	0,21	4,59
275—300 „	84,33	9,71	0,69	0,18	5,09

Для сравнения определялся элементарный состав фенолов фракции 200—225° Ц (8 мм Hg), который оказался следующим:

С . . . . .	77,46%
Н . . . . .	8,43 „
O(+S+Cl) . . . . .	14,11 „

Как мы видим из данных таблицы, содержание углерода сначала падает до фракции 200—225° Ц (8 мм Hg), а потом повышается, с повышением пределов кипения фракции. Содержание водорода в общем постепенно понижается с повышением пределов кипения. Серы содержится в нейтральном масле больше, нежели в соответствующей сырой фракции, примерно на 0,2%. Никакой закономерности в содержании серы незаметно. Содержание кислорода в общем увеличивается с повышением пределов кипения фракций.

Фенолы значительно беднее углеродом и водородом, а следовательно богаче кислородом, нежели сырая фракция и полученное из неё нейтральное масло.

## Формолитовая реакция нейтральной части сланцевой смолы.

Так называемую „формолитовую“ реакцию предложил А. Настюков<sup>1</sup> для определения ненасыщенных циклических углеводородов в нефти и произведённых из последней продуктах. В бензине можно доказать даже следы бензола при помощи формальдегида и серной кислоты (уд. в. 1,84), причём образуется осадок формолита.

Если смешать масло, содержащее ненасыщенные циклические углеводороды, с концентрированной серной кислотой и 35%-ным раствором формальдегида в соотношении 1:1:½ по объёму, то образуется после бурной реакции бурый осадок — формолит. Умножая формолитовое число на  $\frac{4}{3}$ , получаем количественное содержание циклических углеводородов в данном масле.

С формальдегидом и серной кислотой реагируют только ненасыщенные циклические углеводороды (нафтилены, дигидротерпены, терпены, углеводороды бензольного ряда), но не реагируют алифатические углеводороды, как алкены, этины, алканы, и насыщенные циклические углеводороды, как цикланы, дицикланы.

А. Настюков исследовал действие формолитовой реакции на разные углеводороды, причём положительную реакцию дали:

нафтилены, дигидротерпены, тетрагидробензолы	— $C_nH_{2n-2}$ ,
терпены, лимонен и т. д. . . . .	— $C_nH_{2n-4}$ ,
углеводороды бензольного ряда . . . . .	— $C_nH_{2n-6}$ .

Таким образом А. Настюков получил формолиты со следующими углеводородами: гексанафтилен, метилциклогексан,  $\Delta^3$  — ментен и  $\Delta^4$  — ментен; с терпенами: лимонен, камфен, фелландрен; с углеводородами бензольного ряда: бензол и толуол. Не реагировали: гексан, амилен гексилен, диаллилциклогексан, метилциклогексан, ментан, дициклогексил (дициклан) и диметилциклогексил.

Настюков<sup>2</sup> определил формолитовое число в различных цилиндрических маслах русского и американского происхождений и нашёл его весьма высоким (у русских масел 92—97). Из этого он заключил, что названные масла состоят, главным образом, из ненасыщенных циклических соединений. По позднейшим исследованиям Маркуссона<sup>3</sup>

<sup>1</sup> А. Настюков. Журн. Русск. Физико-химическ. Общ. 35, стр. 1286 (1903); 36, стр. 881 (1904). Chem. Zeit. (1905), стр. 112-в; Chem. Zentral-bl. (1904,II), стр. 1042.

<sup>2</sup> А. Настюков. Petroleum (1909), Bd. 4, стр. 1336.

<sup>3</sup> J. Marcusson. Chem. Zeitg. (1923), стр. 251.

оказалось, что формолитовые числа названных масел много меньше определённых Настюковым и лежат большей частью в пределах 25—35.

Маркуссон, пользуясь для определения формолитового числа разными методами, в том числе метилаловым методом, при котором метилал одновременно является как конденсирующим веществом, так и растворителем, пришёл к заключению, что высокие формолитовые числа были найдены Настюковым вследствие того, что твёрдый формолит не был полностью отделён бензином от нереагирующего масла. Прилипавшее к твёрдому формолиту нереагирующее масло взвешивали вместе с осадком — формолитом, что и послужило причиной получения завышенных формолитовых чисел.

Для получения правильных формолитовых чисел Маркуссон рекомендует пользоваться следующей методикой определения, которой мы и пользовались в настоящей работе: к 5 г масла прибавляют в колбе Эрленмейера, без взбалтывания, 5 мл концентрированной серной кислоты и 2,5 мл 40%-ного раствора формальдегида. Затем смесь основательно взбалтывается, причём она заметно нагревается. По завершении реакции колбочку, соединённую с охлаждающей трубкой, нагревают на водяной бане в продолжение 1 часа, разбавляют реакцию смесь 50 мл горячей воды и, после охлаждения, прибавляют к ней 20 мл водного аммиачного раствора. Последний добавляют постепенно, перемешивая и одновременно измельчая твёрдый продукт реакции до тех пор, пока он не примет бурую окраску. Аммиачную реакцию жидкость фильтруют через экстракционную гильзу и промывают несколько раз водой. Гильзу с осадком оставляют на ночь сохнуть и на следующий день экстрагируют непрореагировавшее масло бензином в аппарате Грэфа, до полного его извлечения. В бензиновом растворе содержится всё нереагирующее масло, которое после отгонки бензина может быть определено количественно. Гильзу сушат в термостате и содержимое её (формолит и сернокислый аммоний) измельчают в ступке, после чего промывают на фильтре до исчезновения реакции на ион серной кислоты, высушивают и взвешивают.

Каждый раз после отгонки бензина мы определяли и количество нереагирующего масла. Последнее при повторном испытании больше не реагировало с концентрированной серной кислотой и раствором формальдегида.

Результаты повторных определений хорошо совпадали. Формолитовые числа и количества нереагирующего масла приводятся в таблице 19. Количество реагирующих с серной кислотой и раствором фор-

мальдегида соединений получено умножением формолитового числа на  $\bar{5}$ . Полученная таким способом сумма реагирующего и не реагирующего масел в нейтральных частях отдельных фракций колеблется в пределах 99,2—101,6%, т. е. в пределах ошибок опыта.

Таблица 19.

Образование формолитов у нейтральных частей фракций смолы горючего сланца.

Нейтральная часть фракций	Формолитовое число	Масло, дающее формолиты, %%	Нереагирующее масло, %%	Сумма %%
150 — 175° Ц (8 мм Hg)	44,0	35,2	64,0	99,2
175 — 200 " "	53,5	42,8	58,0	100,8
200 — 225 " "	60,0	48,0	53,1	101,1
225 — 250 " "	61,0	48,8	52,6	101,4
250 — 275 " "	62,5	50,2	51,4	101,6
275 — 300 " "	63,2	50,4	50,8	101,2

Формолиты представляли собой бурые, в обыкновенных органических растворителях нерастворимые порошки. Чем выше фракция, тем темнее была окраска формолита.

Реакция образования формолита ещё мало изучена.

Элементарный состав формолита, полученного из нейтральной части фракции 175—200° Ц (8 мм Hg), оказался следующим:

C	— 76,26%
H	— 8,34 „
S	— 3,54 „
Cl	— 0,45 „
O(+N)	— 12,61 „

Нереагирующее масло нейтральной части той же фракции имело следующий элементарный состав:

C	— 84,66%
H	— 10,66 „
S	— 1,02 „
Cl	— 0,03 „
O(+N)	— 3,63 „

Средний молекулярный вес последнего масла составлял 340.

Мы видим, что остающееся масло, т. е. масло, которое не реагирует с концентрированной серной кислотой и раствором формальдегида,

содержит больше углерода и водорода и меньше кислорода и серы, чем использованная при опыте нейтральная часть фракции. Соединения, содержащие хлор, принадлежат почти целиком к соединениям, дающим формолиты.

Масло, не реагирующее с концентрированной серной кислотой и формальдегидом, имеет, если судить на-глаз, значительно повышенную вязкость по сравнению с нейтральной частью фракции, взятой для пробы. Это повышение вязкости может зависеть от природы соединений, имеющихся уже в самой нейтральной части, но это может быть вызвано и полимеризацией или конденсацией нейтральных соединений в процессе реакции вследствие воздействия тепла, концентрированной серной кислоты и формальдегида. Этот вопрос дальше не исследовался.

Судя по результатам образования формолитов, мы могли бы придти к заключению, что в общем примерно половина соединений нейтральной части высших фракций сланцевой смолы принадлежит к ненасыщенным циклическим соединениям, а кислородных и сернистых соединений даже выше 50%. Однако нам неизвестно, как ведут себя кислородные, сернистые и хлористые соединения в процессе формолитовой реакции. Поэтому мы должны быть очень осторожны с заключением.

Маркуссон и Пикард<sup>1</sup> исследовали химизм образования формолитов при различных высоко- и низкотемпературных смолах и пришли к заключению, что к соединениям, дающим формолиты, принадлежат ненасыщенные циклические углеводороды и часть сернистых соединений, имеющих циклическую структуру.

Таблица 20.

Иодные числа масла, не реагирующего с серной кислотой и формальдегидом.

Нейтральная часть фракций	Иодное число
150 — 175 <sup>0</sup> Ц (8 мм Hg)	58,2
175 — 200 " "	56,4
200 — 225 " "	52,2
225 — 250 " "	61,8
250 — 275 " "	64,3
275 — 300 " "	63,2

У масел, не дающих формолитов, были определены иодные числа; результаты определений приводятся в таблице 20. Иодные числа этих

<sup>1</sup> J. Marcusson u. M. Picard. Zusammensetzung von Hoch- und Tief-temperaturteeren, Zeitschr. f. angew. Ch. 36 (1923), стр. 253.

масел значительно ниже тех же чисел, взятых для пробы нейтральных частей фракций. Такое же понижение иодных чисел у каменно- и буроугольных смол, не реагирующих с серной кислотой и формальдегидом, констатировали Маркуссон и Пикард.

Не только сама смола из нашего горючего сланца, но и её нейтральная часть представляет собой очень сложную смесь многочисленных рядов соединений. Здесь имеется, кроме углеводов, ещё значительное количество кислородных соединений, сернистых соединений и, в меньшем количестве, хлористых соединений.

Нефти состоят, главным образом, из углеводов, к которым в незначительной мере примешиваются кислородные и сернистые соединения, причём во многих случаях в нефтях определённого месторождения преобладают углеводороды одного гомологического ряда.

Нейтральная часть смолы из нашего горючего сланца имеет очень усложнённый состав, и исследование её, вследствие этого, значительно усложняется по сравнению с нефтью. Например, в нейтральной части фракции 225—250° Ц (8 мм Hg), элементарный состав которой С — 84,09%, Н — 9,98%, О — 4,49%, S — 1,15%, Cl — 0,29%, сумма кислородных, сернистых и хлористых соединений, при условии содержания только одного атома названных элементов в молекуле соединения, составляет выше 100%. В действительности же в одной молекуле соединения может содержаться и содержится или несколько атомов кислорода, серы или хлора, или же, помимо кислорода, в той же молекуле присутствуют ещё и атомы серы и хлора. Во всяком случае, содержание кислородных, сернистых и хлористых соединений в нейтральной части сланцевой смолы настолько значительно, что совершенно отпадает возможность сравнения её с какой-либо нефтью. Природа этих соединений нам пока почти неизвестна. Это обстоятельство затрудняет исследование как самого масла, так и вопросов его практического применения и переработки.

### **Растворимость нейтральной части сланцевой смолы в метиловом спирте.**

Рухеманн<sup>1</sup> пользовался метиловым спиртом при исследовании нейтральной части буроугольной смолы. Метиловый спирт дал ему возможность разделить нейтральное масло на 2 части: 1) нерастворимая в метиловом спирте часть и 2) экстракт — растворимая часть. Не-

<sup>1</sup> R u h e m a n n. Zeitschr. f. angew. Ch. 36 Jahrg. (1923), стр. 153.

растворимая часть состояла, главным образом, из алкановых и насыщенных циклических углеводородов (цикланов), а экстракт был обогащён ненасыщенными углеводородами, кислородными и сернистыми соединениями. Нерастворимая в метиловом алкоголе часть была свободна от кислородных и сернистых соединений.

Х. Рауд<sup>1</sup> применял метод фракционированной экстракции метиловым алкоголем при исследовании лёгких фракций смолы из нашего горючего сланца. После шестикратной экстракции равными объёмами метилового алкоголя Рауду удалось получить 1 часть нерастворимого в метиловом алкоголе масла (уд. вес 0,90, иодное число 66,6) и 2 части экстракта (уд. вес 0,95, иодное число 75,4).

В последнее время метиловоспиртовой метод находит весьма распространённое применение при изучении состава и способов очистки минеральных масел.

Сланцевый бензин растворяется в метиловом алкоголе при комнатной температуре во всех отношениях. При низкой же температуре порядка  $-10^{\circ}\text{C}$  часть масла выпадает из раствора, и чем ниже температура, тем количество выпадающего масла больше. Чем выше кипящую фракцию мы имеем, тем меньше растворимость её нейтральной части в метиловом спирте.

В случае сырых фракций соотношение растворимости масла в метиловом спирте может быть иным, так как фенолы растворяются полностью в метиловом спирте, и в соответствии с их содержанием в раствор переходит большая или меньшая часть фракции. Так же как для бензина, и для нейтральных частей высших фракций сланцевой смолы растворимость в метиловом спирте зависит от температуры, хотя здесь, при комнатной температуре, полного растворения во всех отношениях не достигается. Например, из нейтральной части фракции  $150-175^{\circ}\text{C}$  (8 мм Hg) растворяется в метиловом спирте (крепости 96% весов.):

при $20^{\circ}\text{C}$ . . . . .	30,5%	объёмных
„ 0 „ . . . . .	28,1	„ „
„ $-15$ „ . . . . .	25,0	„ „

Для изучения вопроса, возможно ли пользоваться методом фракционированного осаждения в метиловом спирте и при исследовании химического состава нейтральных частей высших фракций нашей сланцевой смолы, был поставлен ряд опытов.

<sup>1</sup> Н. Рауд. Über das estländische Schieferöl. Braunkohle, 26 Jahrg. (1927), стр. 221.

Нейтральная часть фракции 250—275° Ц (8 мм Hg) повторно экстрагировалась метиловым спиртом до тех пор, пока количество экстракта стало незначительным. Метиловый спирт и масло применялись в соотношении 1:1 по объёму. Метиловый спирт отгонялся в вакууме от экстракта, после чего экстракт взвешивался. В таблице 21 приво-

Таблица 21.

Фракционированная экстракция метиловым спиртом нейтральной части фракции 250—275° Ц (8 мм Hg).

№ экстракта	Количество экстракта, весов. %%
1	27,3
2	20,1
3	7,3
4	3,8
5	2,7
6	2,2
7	1,7

дится ряд экстрактов, полученных фракционированной экстракцией нейтральной части фракции 250—275° Ц.

Нерастворимое в метиловом спирте остаточное масло после отгонки метилового спирта в вакууме составляло 34,4% от взятой для экстракции нейтральной части. Потеря при экстракции составляла 0,5%. Для отдельных экстрактов и нерастворимой в метиловом спирте части фракции определялись элементарный состав и средние молекулярные веса. В таблице 22 приводятся результаты элементарного анализа. Средний молекулярный вес экстракта 1 — 300, и остатка от экстракции — 342.

Таблица 22.

Элементарный состав нерастворимого остатка и экстрактов от фракционированной экстракции метиловым спиртом нейтральной части фракции 250—275° Ц (8 мм Hg).

	Остаток, нерастворимый в метиловом спирте	Экстракт 1	Экстракт 2	Экстракт 3
C, % . . . . .	86,06	83,14	83,47	83,47
H, % . . . . .	9,98	9,41	9,63	9,61
S, % . . . . .	1,07	0,70	} 6,97	1,04
Cl, % . . . . .	0,23	0,18		} 5,88
O, % . . . . .	2,66	6,57		

Как видно из результатов элементарного анализа, метиловый спирт в условиях опыта не даёт возможности отделить полностью кислород-

ные и сернистые соединения от насыщенных углеводородов, как это удалось Рухеманну в отношении нейтральных масел буроугольной смолы. Соединения в остатке от экстракции, который составляет примерно  $\frac{1}{3}$  нейтральной части фракции, хотя и богаче углеродом и водородом и содержат меньше кислорода, чем исходное нейтральное масло, и имеют повышенный средний молекулярный вес, но содержание кислорода в них всё же довольно значительно, а именно 2,66% против 4,59% в нейтральной части фракции и 6,57% в экстракте 1.

Сернистые соединения в нейтральной части сланцевой смолы, в отличие от сернистых соединений буроугольной смолы, не переходят в экстракт, а напротив, их содержание в остатке от экстракции даже выше, чем в нейтральной части фракции и отдельных метилово-спиртовых экстрактах. Против 0,97% серы в нейтральной части фракции остаток от экстракции содержит серы 1,07%, экстракт 1 — 0,70% и экстракт 3 — 1,04%.

Соединений, реагирующих с концентрированной серной кислотой и формальдегидом с образованием твёрдых формолитов, в остатке от экстракции меньше, чем в метилово-спиртовом экстракте. Так, содержание их в рафинаде составляет 48,7%, и в экстракте — 53,2% (экстракт 1), против 50,2% в самой нейтральной части фракции.

Суммируя результаты, полученные экстракцией нейтральной части высших фракций смолы из нашего горючего сланца метиловым спиртом, мы видим, что этот метод не даёт возможности полностью отделить какой-либо ряд соединений, например, кислородных или сернистых, от остальных. Если для сернистых соединений метод экстракции метиловым спиртом совершенно непригоден, то для кислородных соединений он даёт всё же значительное накопление последних в метилово-спиртовом экстракте: содержание их в экстракте примерно в  $2\frac{1}{2}$  раза больше, чем в остатке от экстракции. При более подробном изучении условий экстракции при различных температурах, при разных соотношениях метилового спирта и исследуемого масла и изменении концентрации метилового спирта можно надеяться, что этот метод будет применяться с успехом для отделения и углублённого изучения нейтральных кислородных соединений в нашей сланцевой смоле. На базе экстракции сланцевых масел метиловым спиртом разрабатывается Н. И. Зелениным<sup>1</sup> в Научно-Исследовательском Институте по переработке сланцев (ВНИИПС) метод рафинирования моторных топлив.

<sup>1</sup> Н. И. Зеленин. Химия и технология сланцевого моторного топлива. Доклад на научной сессии Отделения физико-математических и технических наук Академии Наук Эстонской ССР, 27—29 ноября 1947 г.

## Кислородные соединения в нейтральной части сланцевой смолы.

Как мы видим из результатов элементарного анализа нейтральной части высших фракций нашей сланцевой смолы, последние содержат ещё значительное количество кислорода. Содержание его колеблется от 1,96% во фракции 150—175° Ц (8 мм Hg) до 5,09% — во фракции 275—300° Ц (8 мм Hg). Количество кислорода в общих чертах повышается с температурой кипения нейтральной части фракции. По сравнению с сырыми фракциями нейтральная часть их, после удаления соединений с кислотным характером (фенолов и карбоновых кислот), содержит меньше кислорода.

Содержание кислорода в керогене горючего сланца колеблется в пределах 10,5—11,9%<sup>1</sup>. При термическом разложении керогена сланца в процессе швелевания часть кислорода выделяется в форме газов CO<sub>2</sub>, CO и в виде воды, и полученная смола содержит примерно 6% кислорода. Таким образом, кероген горючего сланца почти вдвое богаче кислородом, чем смола.

Мы имеем очень мало сведений о природе нейтральных кислородных соединений в продуктах термического разложения горючего сланца. Нам известно лишь о содержании низшего члена алифатического ряда кетонов, ацетона, в подсмольной воде швелевания. Последнее обстоятельство нашло техническое применение в производстве ацетона на предприятиях сланцеперегонной промышленности.

Н. И. Зелениным<sup>2</sup> в процессе разработки метода очищения сланцевых моторных топлив и исследования нейтральных кислородных соединений в бензине доказано присутствие в бензиновой фракции сланцевой смолы метил-этилкетона и третичных спиртов.

А. В. Кожевников<sup>3</sup> приводит групповой состав фракции, полученной из смолы швелевания гдовских сланцев в туннельной печи, уд. вес которой 0,8901, и пределы кипения 180—300° Ц. Содержание нейтральных кислородных соединений в этой фракции он установил в 6,89%. Однако отсутствуют всякие указания на метод определения нейтральных кислородных соединений во фракции сланцевой смолы с такой точностью.

<sup>1</sup> K. Luts. Der estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse. Таллин, 1944, стр. 47.

<sup>2</sup> Н. И. Зеленин. Химия и технология сланцевого моторного топлива. Доклад на научной сессии Отделения физико-математических и технических наук Академии Наук Эстонской ССР, 27—29 ноября 1947 г.

<sup>3</sup> А. В. Кожевников. Горючие сланцы. Ч. III. Тарту, 1947, стр. 20.

Этим и исчерпываются наши конкретные сведения о нейтральных кислородных соединениях в сланцевой смоле.

Если мы имеем такие скудные сведения о нейтральных кислородных соединениях в низших фракциях сланцевой смолы, то ещё хуже обстоит дело в пределах высших фракций. Здесь изучение этих соединений намного усложняется.

В ходе настоящей работы исследовалось присутствие некоторых функциональных групп кислорода в нейтральной части высших фракций нашей сланцевой смолы. Определялось количественное содержание сложно-эфирной, гидроксильной и карбонильной групп.

Для определения содержания эфирной группы, нейтральное масло омылялось алкогольным раствором КОН, а излишек, т. е. непрореагировавшая часть гидрата калия, титровался обратно соляной кислотой, с использованием, вследствие тёмной окраски масел, в качестве индикатора метиловой синей.

Содержание гидроксильной группы определялось методом ацетилирования. Нейтральное масло ацетилировалось ацетангидридом, излишек ангидрида отгонялся на водяной бане в токе углекислого газа, ацетилированное масло нейтрализовали и омыляли алкогольным раствором гидрата калия. Титровали водным раствором соляной кислоты, пользуясь в качестве индикатора, как и в предыдущем случае, метиловой синей.

Для определения количественного содержания карбонильной группы пользовались методом Пфаффа и Крейтцера<sup>1</sup>, очень удобным для работы с нерастворимыми в воде маслами. Сущность метода заключается в том, что вместо раствора фенилгидразинхлоргидрата пользуются чистым фенилгидразином и вместо водного раствора работают с ксилоловым раствором. Ход определения карбонильного кислорода заключается в следующем: 0,2—0,4 г фенилгидразина растворяют в одном случае в 4—8 г испытываемого масла, а во втором — для глухого опыта — в ксилоле. Оба раствора нагревают в продолжение  $\frac{1}{2}$  часа на водяной бане и оставляют стоять при комнатной температуре на 24 часа. После этого переводят раствор при помощи воронки в аппаратуру, схема которой дана на рис. 4, и промывают воронку ксилолом, который также вводится в реакционную колбу аппарата. Затем окис-

<sup>1</sup> J. K. Pfaff u. A. Kreutzer. Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Braunkohlenteers. Zeitschr. f. angew. Ch. 36 (1923), стр. 437.

ляют непрореагировавший фенолгидразин кипящим раствором Фелинга, который не влияет на фенолгидразоны. По количеству образующегося азота вычисляют количественное содержание карбонильного кислорода в испытуемом масле.

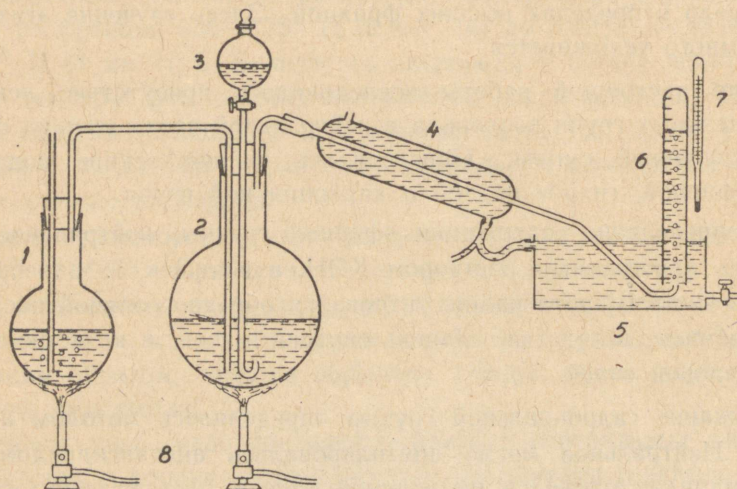


Рис. 4. Схема аппаратуры для определения карбонильного кислорода в дистиллятах смолы. 1 — колба для получения водяного пара, 2 — реакционная колба, 3 — воронка с раствором Фелинга, 4 — холодильник, 5 — сосуд с водой, 6 — азотометр, 7 — термометр, 8 — газовые горелки.

Результаты определений эфирной, гидроксильной и карбонильной групп в нейтральных частях высших фракций сланцевой смолы приведены в таблице 23. Для наглядности в той же таблице указано и

Таблица 23.

Кислородные соединения в нейтральной части фракций сланцевой смолы.

Пределы кипения фракции	Кислород эфирной группы, в %		Кислород гидроксильной группы, в %		Кислород карбонильной группы, в %		Содержание кислорода в 3-функц. группах к общему количеству кислорода в %	
	Общее содержание кислорода	к весу масла	к общему содержанию кислорода	к весу масла	к общему содержанию кислорода	к весу масла		
150 — 175° Ц (8 мм Hg)	1,96	0,48	24,5	0,59	30,1	0,87	44,4	99,0
175 — 200 " "	4,00	0,71	17,8	1,39	34,8	0,96	24,0	76,6
200 — 225 " "	4,70	0,72	15,3	2,05	43,6	0,85	18,1	77,0
225 — 250 " "	4,49	0,33	7,4	1,33	29,6	0,81	18,0	55,0
250 — 275 " "	4,59	0,34	7,4	1,21	26,3	0,25	5,4	39,1
275 — 300 " "	5,09	0,62	12,2	1,82	36,0	0,20	3,9	52,1

общее содержание кислорода в нейтральной части фракции. Содержание кислорода названных функциональных групп выражено как в %% на испытуемое нейтральное масло, так и в %% ко всему кислороду в испытуемом масле.

Из полученных данных видно, что содержание эфирного кислорода колеблется в разных фракциях в пределах 0,33—0,72%, что составляет к общему кислороду в нейтральных частях фракций 7,4—24,5%. Никакой закономерности в содержании эфирного кислорода в отдельных фракциях не замечается.

Процентное содержание гидроксильного кислорода, считая на масло, весьма различное, от 0,59% до 2,05%, что составляет ко всему кислороду в масле 26,3—43,6%. И здесь не замечается никакой закономерности между температурами кипения фракций и содержанием гидроксильного кислорода.

Что же касается карбонильного кислорода, то его содержание, как при расчёте на масло, так и в процентах ко всему кислороду, уменьшается с повышением точек кипения фракций.

В нейтральных соединениях фракции 150—175° Ц (8 мм Hg) содержание трёх описанных функциональных групп кислорода в сумме достигает 99%, общего кислорода, т. е. в пределах ошибок опыта нейтральные кислородные соединения в низших фракциях, примерно до точки кипения 175° Ц (8 мм Hg), состоят целиком из эфирных, гидроксильных и карбонильных соединений. С повышением же точек кипения фракций сумма процентных содержаний кислорода в названных трёх функциональных группах в общем падает. Отсюда следует, что в нейтральной части фракций, начиная с точки кипения 175° Ц (8 мм Hg) и выше, постепенно повышается содержание кислорода, а в связи с этим и количество кислородных соединений, которые содержат кислород в иных формах. Количество такого кислорода в высших фракциях составляет примерно 50%. Значит, в процессе термического разложения керогена сланца образующиеся при швелевании низкокипящие нейтральные кислородные соединения состоят из эфирных, гидроксильных и карбонильных соединений, а содержащиеся в нейтральной части высших фракций кислородные соединения, т. е. соединения, которые подверглись менее глубокому термическому разложению и стоят ближе к керогену сланца, содержат кислород, кроме названных групп, ещё и в других формах. О последних формах кислорода у нас отсутствуют конкретные данные.

При глубоком термическом разложении керогена горючего сланца и полученной при швелевании первичной смолы получают масла, в которых содержание нейтральных, а также и кислых, кислородных соединений постепенно уменьшается, в соответствии с понижением точек кипения, и кислородные соединения принимают более простую, более стабильную форму.

Приведённые экспериментальные данные доказывают, что нейтральная часть высших фракций смолы из нашего горючего сланца состоит большей частью из кислородных соединений, в которых присутствуют эфирные, гидроксильные и карбонильные группы. При условии, что в каждой молекуле содержится только одна из названных функциональных групп, содержание приведённых нейтральных кислородных соединений поднялось бы на 50—60%. Кроме этих кислородных соединений, нейтральная часть фракций сланцевой смолы, начиная с точки кипения 175° Ц (8 мм Hg) и выше, должна содержать ещё и другие нейтральные кислородные соединения или функциональные кислородные группы, количество которых в общих чертах увеличивается с повышением пределов кипения фракций.

Высшие фракции смолы из горючего сланца, а также их нейтральные части, следует рассматривать как смеси сравнительно не стабильных кислородных соединений, в которых углеводороды играют подчинённую роль.

В итоге мы можем констатировать следующее:

1. Нейтральная часть, содержание которой составляет примерно 75% сырых фракций, высших фракций сланцевой смолы, в температурном интервале 150—300° Ц (8 мм Hg), состоит преимущественно из нейтральных кислородных соединений.

2. Нейтральные кислородные соединения содержат эфирную, гидроксильную и карбонильную группы.

Если содержащиеся в низших фракциях кислородные соединения, которые подверглись более интенсивному термическому разложению, состоят из соединений с эфирными, гидроксильными и карбонильными функциональными группами, то в высших фракциях, начиная с температуры кипения 175° Ц (8 мм Hg), присоединяются ещё соединения с кислородом в других формах, природа которых пока не изучена. Количество последних соединений увеличивается с повышением температуры кипения нейтральной части сланцевой смолы. Они связывают около 50% кислорода, содержащегося в нейтральной части высших фракций.

3. Содержащиеся в сланцевой смоле кислородные соединения вообще, а также кислородные соединения в её нейтральной части, обуславливают, как при использовании, так и при очистке сланцевых масел, другие методы по сравнению с нефтью, состоящей преимущественно из углеводов.

4. Для дальнейшего развития сланцеперегонной промышленности и выработки целесообразного направления применения, как и для выработки методов очистки отдельных продуктов переработки смолы, имеет существенное значение изучение свойств и природы нейтральных кислородных соединений сланцевой смолы.

### **Смазывающая способность (маслянистость) высших фракций сланцевой смолы.**

Одной из существенных возможностей практического применения высших фракций минеральных масел, т. е. нефти и смол, получаемых при термическом разложении твёрдых горючих ископаемых, является применение их для производства смазочных средств. Повышение механизации и усиленное внедрение техники во все области народного хозяйства во всём мире, а особенно в нашем социалистическом государстве с передовой техникой, сопряжено с возрастающей потребностью в смазочных средствах и повышенными требованиями к их качеству. С этой точки зрения, исследуя общий характер и свойства высших фракций нашей сланцевой смолы, мы не можем обойти вопрос: в какой мере эти фракции, как сырьё, могут служить исходной базой для производства смазочных масел, и в какой мере эту отрасль применения сланцевых масел следует иметь в виду при разработке планов развития нашей сланцеперегонной промышленности? Освещению этого вопроса и посвящена настоящая глава.

Одним из важнейших параметров характеристики качества смазочных масел является их смазывающая способность (маслянистость), которая тесно связана с составом и строением минеральных масел, а также со степенью и методом очистки их.

Смазывающую способность или маслянистость смазочных масел можно определить как такое свойство смазочных масел, под влиянием которого одни масла имеют коэффициент трения ниже, чем другие с равной вязкостью, обыкновенно при малых скоростях и высоких нагрузках. Это свойство связано с составом смазочного масла, которое образует на поверхности металла адсорбированную вязкую плёнку, разделяющую металлические поверхности и тем понижающую трение.

Для изучения смазывающей способности масел нашего горючего сланца мы пользовались определением коэффициентов их трения.

При проведении опытов употреблялся для определения коэффициента трения аппарат Байлея<sup>1</sup>, вид которого спереди представлен на рисунке 5. При работе с такими аппаратами принимают в качестве коэффициентов трения максимальные показания шкалы прибора. Однако в данном

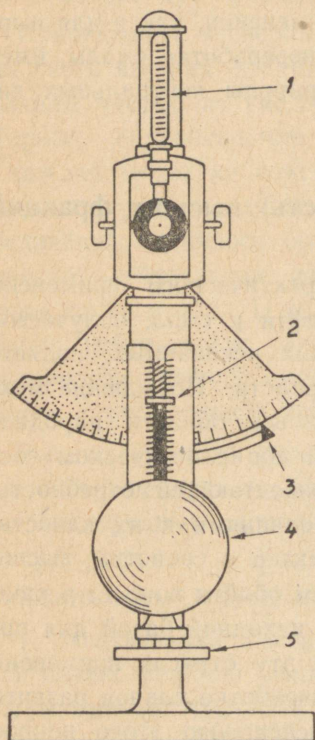


Рис. 5. Схема аппаратуры для определения смазывающей способности. 1 — термометр, 2 — показатель давления, 3 — показатель уклона, 4 — нагрузка, 5 — регулятор давления.

случае пришлось отказаться от этого метода, так как наибольшие показания шкалы получались в момент пуска, вероятно, вследствие недостаточной смазки валцов или слишком низких температур. Кроме того, во время испытания часто происходит разрыв масляной плёнки, что также связано со значительным увеличением коэффициента трения. Расчёты, основанные на максимальных показателях коэффициентов трения, могут таким образом привести к неправильным данным, на основании которых трудно проводить сравнение и сопоставление смазывающей способности масел. Поэтому целесообразнее проводить наблюдения на основе более длительной работы прибора и отсчёты температуры и шкалы производить через определённые промежутки времени. За коэффициент трения принимается среднее от показаний шкалы за всё время работы, или же показания шкалы в момент определённой температуры подшипника.

В тех случаях, когда разрыв плёнки наступает до 50° Ц, даётся средний коэффициент трения для всей продолжительности работы аппарата.

В таблице 24 приведены результаты испытаний смазочной способности различных фракций и масел сланцевой смолы, а также, для сравнения, касторового масла и одного образца машинного масла.

Коэффициент трения был определён для многих фракций сланцевой смолы и дистиллятов.

<sup>1</sup> "Thurstons Patent Oil Tester".

Таблица 24.

## Коэффициент трения сланцевых масел.

№ опыта	Название масла	Продолжительность опыта в мин.	Число оборотов в мин.	Темпера- тура под- шипников		Вязкость масла, ° Э		Давление в кг		Коэффициент трения		Средн. коэф. трен. до разрыва плёнки	Средн. коэффициент трения до достиж. температуры подшип- ников в 50° Ц
				в начале опыта	в конце опыта	при 20 ° Ц	при 50 ° Ц	общ. давление	на кв. см.	минимальн.	максимальн.		
1	Сырая смола	15	775	20	58,0	59,3	6,0	45,8	1,9	0,092	0,120	0,109	0,110 (11 мин.)
2	Нейтр. ч. сырой смолы	8	739	"	42,0	—	—	45,8	1,9	0,082	0,112	0,098	— *
3	" " " "	26	1057	"	64,0	—	—	29,9	0,95	0,122	0,190	0,150	0,156 (12 мин.)
4	" " " "	18	1100	"	70,5	—	—	45,8	1,9	0,065	0,113	0,096	0,086 (10 мин.)
5	" " " "	8	975	"	48,5	—	—	68,7	2,85	0,065	0,083	0,070	— *
6	" " " "	9	931	"	51,0	—	—	91,6	3,8	0,061	0,071	0,066	0,066 (9 мин.)
7	Фр. 150—175° Ц (8 мм Hg)	16	936	"	39,0	2,6	1,3	45,8	1,9	0,015	0,028	0,020	— *
8	" 175—200 " "	14	940	"	44,0	16,0	2,7	45,8	1,9	0,038	0,066	0,047	— *
9	" 200—225 " "	23	644	"	52,0	28,4	7,1	45,8	1,9	0,065	0,085	0,073	0,073 (21 мин.)
10	" 225—250 " "	14	527	"	48,0	90,4	14,1	45,8	1,9	0,115	0,145	0,131	— *
11	Нейтр. ч. фр. 150—175° Ц (8 мм Hg)	19	1001	"	30,0	1,61	1,08	45,8	1,9	0,014	0,020	0,016	— *
12	" " " 175—200 " "	12	1008	"	36,0	3,39	1,48	45,8	1,9	0,027	0,034	0,029	— *
13	" " " 200—225 " "	11	1035	"	46,0	19,10	2,23	45,8	1,9	0,050	0,100	0,072	— *
14	" " " 225—250 " "	23	940	"	68,0	65,8	6,90	45,8	1,9	0,069	0,135	0,0903	0,0881 (11 мин.)
15	Фр. 325—330° Ц под норм. давл.	15	970	"	60,0	—	2,13	45,8	1,9	0,068	0,105	0,089	0,089 (11 мин.)
16	Смазочн. масло с заводск. установ.	20	850	"	67,0	—	4,5	45,8	1,9	0,064	0,135	0,093	0,086 (11 мин.)
17	Нейтр. ч. фр. 175—200° Ц (8 мм Hg), не реагир. с HCON и H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	924	"	53,0	—	—	45,8	1,9	0,080	0,146	0,108	0,108 (9 мин.)
18	Нейтр. ч. фр. 175—200° Ц (8 мм Hg), не раств. в диметилсульфате	8	1061	"	32,5	—	—	45,8	1,9	0,032	0,033	0,0325	— *
19	Касторовое масло	26	884	"	69,0	125,2	16,9	45,8	1,9	0,080	0,140	0,101	0,105 (11 мин.)
20	Машинное масло	11	894	"	53,0	51,7	6,7	45,8	1,9	0,075	0,120	0,095	0,0936 (10 мин.)
21	" "	12	865	"	54,0	51,7	6,7	45,8	1,9	0,085	0,138	0,112	0,108 (10 мин.)

\* Разрыв масляной плёнки.

Коэффициент трения дестиллята, полученного дестилляцией под атмосферным давлением (опыт № 15, фракция 5), значительно выше, чем у вакуумного дестиллята, имеющего примерно такую же вязкость. Так, средний коэффициент трения фракции, полученной при перегонке под атмосферным давлением, равен 0,089, и разрыв масляной плёнки наступает после 11 минут работы прибора. Для фракции 175—200° Ц (8 мм Hg) вакуумной дестилляции с вязкостью, несколько превышающей вышеприведённую, коэффициент трения равен 0,047. Следует считать, что масла, подвергшиеся крекингу во время дестилляции, обладают большим коэффициентом трения при меньшей вязкости. Как смазочные масла, они мало пригодны. Смазочные масла, полученные с завода в Кохтла-Ярве путём фракционированной конденсации (сырой конденсат без всякой очистки), обладают большим коэффициентом трения, чем вакуумные фракции примерно равной вязкости.

Нейтральные масла, не дающие больше формолитовой реакции и состоящие, следовательно, из насыщенных соединений алифатического ряда и насыщенных циклических соединений, характеризуются значительно повышенным коэффициентом трения, по сравнению с нейтральной частью фракции вакуумной дестилляции, как это видно из 12-го опыта с фракцией 175—200° Ц (8 мм Hg). Нейтральная часть фракции, не реагирующая с концентрированной серной кислотой и раствором формальдегида с образованием твёрдых формолитов по реакции Настюкова<sup>1</sup>, обладает большей вязкостью, что обнаруживается уже на-глаз (вследствие небольшого количества этого масла было невозможно определение его вязкости). Масляная плёнка разорвалась спустя 10 минут, и смазка получилась очень недостаточной, хотя большая вязкость, казалось бы, должна была обеспечить устойчивую плёнку. Всё то, что было констатировано в отношении нейтральных масел, не дающих твёрдых формолитов по реакции Настюкова, можно полностью повторить и для нейтральных масел, не растворимых в диметилсульфате. Но это нерастворимое масло обладает малой вязкостью; оно более подвижно, чем исходное нейтральное масло. Наши сланцевые масла обладают меньшим коэффициентом трения, чем взятый для сравнения образец нефтяного машинного масла. Последнее обстоятельство нужно отнести за счёт высокой их неопределённости, большого количества кислородных соединений.

<sup>1</sup> А. Настюков. ЖРФХО 35 (1903), стр. 1286; 36 (1904), стр. 881.

Н. И. Черножуков<sup>1</sup> говорит: „Рядом теоретических исследований установлено, что веществами, обуславливающими образование плотно прилипающей к металлу плёнки масла являются полярно активные молекулы, содержащие группы OH, CO, COOH, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> и др. или атомы O, N, S или Cl.

Полярно активные молекулы, приближаясь к поверхности металла, подвергаются действию его силового поля и притягиваются к металлу. Происходит взаимное насыщение неуравновешенных силовых полей (полярного компонента масла и поверхности металла) и ориентация молекул на поверхности металла и в отношении друг к другу, что приводит к созданию прочного масляного слоя и скольжению ориентированных между собой молекул“.

Отсюда следует вывод, что чрезмерно тщательная очистка смазочных масел с удалением всех кислородных, сернистых и т. п. соединений вызывает значительное понижение маслянистости смазочных масел.

На основании полученных данных можно сделать заключение, что высшие фракции нашей сланцевой смолы обладают, по своему составу и строению молекул, хорошей смазывающей способностью (маслянистостью) и могут служить ценным сырьём для производства смазочных масел. Нас не должен пугать тот факт, что высшие фракции сланцевой смолы состоят в основном из кислородных соединений. Нет никаких оснований для того, чтобы считать, что для производства смазочных масел пригодны только углеводородистые минеральные масла. Для сланцевых масел необходимо только разработать специфические методы очистки.

### **Окисляемость сланцевых масел молекулярным кислородом.**

Большая или меньшая активность минеральных масел к окислению молекулярным кислородом воздуха является важным критерием для оценки этих масел с точки зрения изготовления из них стабильных смазочных масел или других продуктов. Степени активности смазочных масел к окислению молекулярным кислородом воздуха придаётся выдающееся значение помимо вязкости, смазывающей способности (маслянистости) и коэффициентов трения. Почти везде смазочное масло в повседневной жизни соприкасается с кислородом воз-

<sup>1</sup> Н. И. Черножуков. Технология нефти. ч. III, Гостоптехиздат, Москва-Ленинград, 1948, стр. 137.

духа, что вызывает в нём различные изменения, которые более или менее влияют на свойства масла и могут даже служить причиной непригодности его. С точки зрения смазочного дела идеальным являлось бы масло, которое совершенно не изменялось бы под влиянием кислорода воздуха. Но такого масла в действительности не имеется. Даже в высшей степени рафинированные минеральные масла, не говоря уже о растительных маслах, изменяются в своих свойствах под влиянием кислорода воздуха. В последнее время для устранения окисляемости минеральных смазочных масел кислородом воздуха или же уменьшения действия этого нежелательного явления в практике смазочного дела широко применяются добавки специальных соединений или веществ к смазочному маслу.

Процесс окисления смазочных масел кислородом воздуха связан с повышением вязкости масла. Образуются смоляные и асфальтовые вещества, которые вызывают сгущение и липкость масла, повышают его вязкость и коэффициент трения. Часто образуется нерастворимый осадок, который вызывает закупоривание смазочных приспособлений и маслопроводов. Эти смоляные и асфальтовые вещества имеют очень часто кислую реакцию и, разъедая металлические поверхности, ведут к образованию металлических солей. Нередко последние каталитически усиливают дальнейшее окисление смазочного масла.

Об окисляемости минеральных смазочных масел кислородом воздуха в последнее время опубликовано много работ в научной и технической литературе, и окисляемость масел стала, помимо смазывающей способности, важнейшим фактором в смазочной практике.

Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн<sup>1</sup> считают, что изменение качеств смазочных масел в эксплуатации является следствием реакции компонентов масла с молекулярным кислородом, и что знание процессов окисления отдельных групп соединений позволит легче ориентироваться в выборе сырья для производства смазочных масел.

Но имеются и другие отрасли применения смоляных продуктов, где окисляемость имеет решающее значение. В качестве одной из них можно назвать строительные битумы и асфальты в строительстве дорог. У последних продуктов окисление кислородом воздуха вызывает повышение температуры размягчения битума, понижение пенетрации и дуктильности. С течением времени асфальтовое покрытие дорог может

---

<sup>1</sup> Н. И. Черножуков и С. Э. Крейн. Окисляемость минеральных масел. Гостоптехиздат. Москва-Ленинград, 1946, стр. 5.

настолько измениться и стать столь хрупким, что легко разрушается при механических воздействиях грузового транспорта. Интенсивное окисление сланцевых битумов кислородом воздуха долго препятствовало широкому внедрению дистилляционных остаточных битумов в строительство дорог. Выход из этого нежелательного обстоятельства нашли в окислении кислородом воздуха битума уже в процессе его производства, т. е. в изготовлении сланцевого битума из смолы горючего сланца продуванием воздуха. При этом процесс окисления битума, который раньше завершался кислородом воздуха в состоянии готового асфальтового покрытия, теперь протекает в ходе производства битума. Окислённые сланцевые битумы оказались на практике значительно стабильнее дистилляционных остаточных битумов.

Что компоненты сланцевой смолы при окислении кислородом воздуха изменяются, это доказывается уже производством окислённых битумов в сланцеперегонной промышленности, где сравнительно жидкая смола с вязкостью 5—6° Э (при 50° Ц) превращается продуванием воздуха, почти полностью, в растворимый в бензоле битум. Указанным способом можно получить 75—80% битума с желаемой температурой размягчения, тогда как при дистилляции под атмосферным давлением получается только 35—45% не стабильного, сильно коксованного остаточного битума.

С целью изучения процесса и химизма окисления молекулярным кислородом воздуха компонентов сланцевой смолы был проведён ряд соответствующих опытов.

Таблица 25.

Окисление сланцевых масел кислородом воздуха.

Наименование масла	Навеска масла в г	Навеска масла после опыта в г	Температура в ° Ц	Скорость просасывания воздуха л/мин.	Образующаяся CO <sub>2</sub> в г	Образующаяся SO <sub>2</sub> в % на масло	Количество окисленного С в % на масло	Образующаяся H <sub>2</sub> O в г	Образующаяся H <sub>2</sub> O в % на масло	Количество окисленного Н в % на масло
Нейтральная часть фракции 225—250° Ц	100,0	99,25	200	60	0,3802	0,38	0,11	4,0575	4,06	0,46
Нейтральная часть фракции 275—300° Ц	100,0	99,61	200	60	0,1916	0,19	0,06	3,2833	3,28	0,37
Фенолы фракции 200—225° Ц	100,0	99,51	200	60	0,0320	0,03	0,01	5,3378	5,34	0,60

Опыты были проведены с нейтральными частями фракций 225—250° Ц и 275—300° Ц (8 мм Hg) и с фенолами фракций 200—225° Ц (8 мм Hg).

Каждый раз брали по 100,0 г масла и просасывали в 500 мл колбе через него воздух в продолжение 12 часов. Воздух до входа в масло просушивали и освобождали от углекислоты в ряде колонок с гидратом калия, натронной известью, серной кислотой и хлористым кальцием. Температуру в испытуемом масле поддерживали при помощи масляной бани на высоте около 200° Ц.

Таблица 26.

Элементарный состав масел до и после окисления кислородом воздуха.

Название масла	С %	Н %	S %	Cl %	O %
Нейтр. ч. фр. 225—250° Ц	84,09	9,98	1,15	0,29	4,49
То же, после окисления	83,98	9,41		6,61	
Нейтр. ч. фр. 275—300° Ц	84,33	9,71	0,69	0,18	5,09
То же, после окисления	84,27	9,41	0,53	0,16	5,03
Фенолы фр. 200—225° Ц	77,46	8,43		14,11	
То же, после окисления	77,68	7,68	0,11		14,53

Для наглядного обзора реакций, происходящих в процессе окисления, выходящий воздух пропускали через ряд трубок с хлористым кальцием и натронной известью. Для предотвращения перехода масла реакционную колбу соединяли с обратным холодильником. Незначительное количество масла, которое всё же уносилось со струёй воздуха, улавливали в холодильнике и на фильтре, чтобы не дать ему возможности исказить результаты опыта. Воздух просасывался со скоростью 60 л в минуту.

На рисунке 6 даётся схема аппаратуры, применявшейся при проведении опытов окисления. В таблице 25 приведены результаты опытов.

Дальше определялся элементарный состав продуктов окисления. Элементарные анализы их приводятся в таблице 26. Для наглядности и сравнения в этой таблице приводятся и элементарные составы взятых для опыта масел.

Полученные продукты окисления представляли собой весьма вязкие масла с тёмной окраской. В таблице 27 приводим данные вязкости

масел до и после окисления. Фенолы фракции 200—225° Ц (8 мм Нг) превратились в настолько густую массу при обыкновенной температуре, что определение их вязкости в аппарате Энглера оказалось невозможным. Поэтому температуру размягчения окислённых фенолов определяли по Кремер-Сарнову.

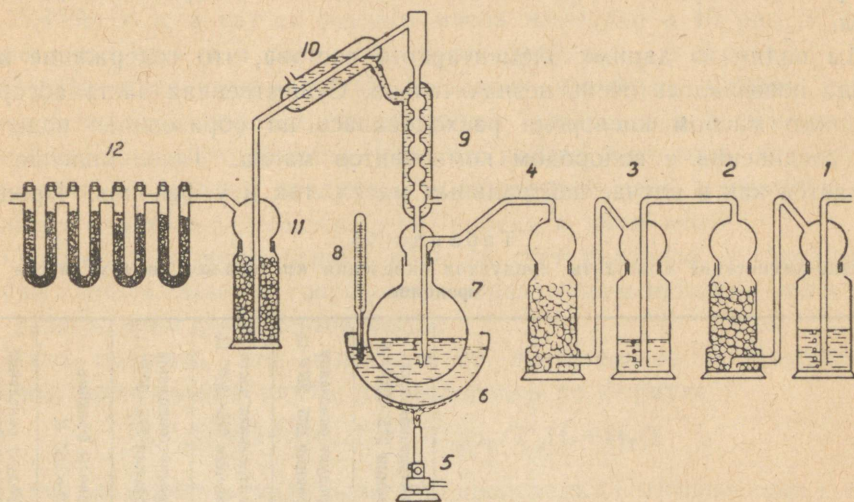


Рис. 6. Схема аппаратуры для окисления масел молекулярным кислородом воздуха. 1 — газовая промывалка с KOH, 2 — башня с натронной известью, 3 — газовая сушилка с конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 — башня с CaCl<sub>2</sub>, 5 — газовая релка, 6 — масляная баня, 7 — реакционная колба, 8 — термометр, 9 — обратный холодильник, 10 — холодильник, 11 — фильтровальная башня, 12 — трубочки с CaCl<sub>2</sub> и натронной известью.

Приведённые в таблицах данные показывают, что как у нейтральных масел, так и в случае фенолов, процесс окисления проходит примерно в одинаковом направлении. Вследствие полимеризации или

Таблица 27.  
Вязкость масел до и после окисления кислородом воздуха  
(в градусах Энглера).

Название масла	При 20° Ц	При 50° Ц	При 80° Ц	При 100° Ц
Нейтр. ч. фр. 225—250° Ц	65,8	6,9	2,05	1,50
То же, после окисления	—	84,8	11,53	4,58
Нейтр. ч. фр. 275—300° Ц	—	41,6	6,61	2,95
То же, после окисления	—	—	52,5	14,9
Фенолы фр. 200—225° Ц	—	80,0	6,82	2,50
То же, после окисления	—	—	—	—

Температура размягчения по Кр.-С.: 38° Ц

конденсации вязкость масел значительно повышалась. Углекислоты образовывалось сравнительно мало (0,03—0,38%), и сообразно с этим незначительно уменьшалось процентное содержание углерода. Однако сравнительно много образовывалось воды: 3,28—5,34%. При окислении фенолов образовывалось больше воды, чем в случае нейтральных масел.

Мы видим из данных элементарного состава, что содержание кислорода повышалось очень незначительно. Существенная часть абсорбированного маслом кислорода расходовалась на образование воды за счёт соединения с водородом компонентов масла. Такое явление наблюдается как в случае нейтральных масел, так и у фенолов. Процесс

Таблица 28.

Физико-химические константы продуктов окисления кислородом воздуха масел и фенолов.

	Нейтральная часть фракции 225—250° Ц	Продукт окисления фракции 225—250° Ц	Нейтральная часть фракции 275—300° Ц	Продукт окисления фракции 275—300° Ц	Фенолы фракции 200—225° Ц	Продукт окисления фенолов фракции 200—225° Ц
Содержание асфальтенов, %%	0,19	11,7	0,23	13,6	—	—
Кокс по Конрадсону, %%	1,08	10,8	4,8	12,6	4,6	15,4
Иодное число	111,3	109,8	120,4	113,7	240,5	204,9
Растворимость в диметилсульфате, %%	39,3	12,5	10,6	—	—	—
Соединений, образующих твёрдые формолиты, %%	48,8	62,4	50,4	56,2	—	—
Молекулярный вес	283	351	352	466	—	—
Карбонильный кислород, %%	0,81	0,32	0,20	0,14	—	—
Кислот (растворимых в Na OH), %%	нет	0,56	—	—	—	—

окисления кислородом протекает в обоих случаях примерно одинаково. Принимают ли участие в образовании воды и функциональные группы кислорода, как, например, гидроксильная группа, — мы не исследовали.

У окислённых продуктов, полученных при окислении нейтральных частей высших фракций нашей сланцевой смолы, а также у фенолов, определяли различные физико-химические константы, с целью получения дальнейших экспериментальных данных для суждения о химизме процесса окисления. Полученные результаты приводятся в таблице 28.

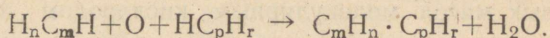
Мы видим, что содержание асфальтенов, определённых нормальным бензином, значительно повышалось, как и образование кокса. Количество асфальтенов в нейтральной части фракции 225—250° Ц (8 мм

Hg) повысилось с 0,19% до 11,7%, а во фракции 275—300° Ц (8 мм Hg) — с 0,23% до 13,6%, т. е. примерно в 60 раз. Такое же значительное повышение мы замечаем в образовании кокса по Конрадсону: во фракции 225—250° Ц с 1,08% до 10,75%, во фракции 275—300° Ц — с 4,78% до 12,56% и в фенолах фракции 200—225° Ц — с 4,55% до 15,41%, т. е. в случае первого масла примерно в 10 раз, в случае второго масла — в 3 раза, и в случае фенолов — в 3 раза.

Иодные числа в продуктах окисления несколько меньше иодных чисел в исходных маслах, до окисления. Однако это понижение иодных чисел настолько невелико, что мы вправе заключить, что процесс окисления кислородом воздуха с образованием воды произошёл не у двойных или тройных связей, а где-нибудь в ином месте.

Окисление с образованием воды за счёт водорода у двойных и тройных связей было бы сопряжено с образованием меньших молекул, т. е. с разложением компонентов масла.

Надо полагать, что окисление со значительной полимеризацией молекул происходит в случае углеводородов по формуле:



По этой же формуле, надо полагать, происходит полимеризация с образованием воды и в других, например, кислородных соединениях, и в случае фенолов процесс окисления происходит аналогично.

Количество соединений, реагирующих с серной кислотой и формальдегидом по реакции Настюкова, увеличилось. Но это, вероятно, связано с увеличением молекул ненасыщенных циклических соединений, вследствие полимеризации с алифатическими соединениями. Разложение этих соединений, во всяком случае, не произошло.

Средний молекулярный вес продуктов окисления значительно увеличился, что ещё раз доказывает, что главной реакцией является полимеризация.

Содержание карбонильного кислорода уменьшилось. Это можно связать с образованием углекислоты в процессе окисления. Карбонильные соединения легче других подвергаются окислению кислородом с образованием углекислоты.

В нейтральной части фракции 225—250° Ц, где это определялось, образовалось 0,56% растворимых в гидрате натрия соединений кислотного характера. Эти соединения по своему виду и запаху напоминают содержащиеся в сланцевой смоле карбоновые кислоты.

Разумеется, что вышеприведённая реакция полимеризации при окислении высших фракций нашей сланцевой смолы не является единствен-

ной. На основании полученных в настоящей работе данных можно с уверенностью сказать, что эта реакция полимеризации является главной реакцией в процессе окисления сланцевых масел молекулярным кислородом воздуха. Кроме этой реакции, происходят и реакции другого характера, но они играют подчинённую роль. Из последних реакций можно выдвинуть следующие:

1. Окисление нейтральных карбонильных соединений с образованием углекислоты. Количество образующейся углекислоты связано с содержанием карбонильного кислорода в испытуемом масле. Фенолы, в которых отсутствует карбонильный кислород, почти не дают углекислоты в процессе окисления.

2. Образуются кислоты типа карбоновых кислот. Какие соединения принимают здесь участие, на основании имеющихся данных ещё нельзя сказать.

3. Разумеется, здесь происходят и термические процессы разложения, полимеризации и конденсации.

На основании полученных данных можно утверждать, что в процессе окисления сланцевых масел молекулярным кислородом воздуха при повышенной температуре имеют место большие изменения в характере масел.

Интересный пример окисления компонентов сланцевой смолы молекулярным кислородом воздуха представляет производство окислённых битумов из сланцевой смолы. Как уже выше сказано, сравнительно жидкая сланцевая смола превращается при этом почти целиком в битум с желаемой температурой размягчения. Для ознакомления с ходом и химизмом процесса было проведено опытное окисление битума в заводском масштабе на сланцеперегонном заводе Кохтла-Ярве. В ходе опытного окисления изучалась продолжительность процесса, степень поглощаемости кислорода воздуха соответственно с температурой в смоле и кинетика реакции окисления. Были проведены анализы выходящего воздуха и определения вязкости смолы или температуры размягчения битума соответственно с ходом окисления.

Для опыта было взято 9500 кг смолы. Сперва было проведено нагревание смолы для выделения из неё воды без продувания воздуха. Воздух начали продувать, когда температура в смоле поднялась до 95° Ц. Когда температура в смоле достигла 216° Ц отопление реакционного куба было прекращено, так как, вследствие экзотермической реакции процесса окисления, выделенного тепла хватало не только на сохранение постоянной температуры, но даже на повышение её. Количество продутого воздуха составляло:

в температурном интервале	95—216° Ц	— 25 м <sup>3</sup> в час
”	”	”
”	216—248 ”	— 36 ” ” ”
”	”	”
”	248—270 ”	— 50 ” ” ”
”	”	”

Результаты опыта приводятся в таблице 29. Из них видно, что уже в начале продувания воздуха, при температуре примерно в 100° Ц, значительная часть кислорода воздуха абсорбирована сланцевой смолой, но углекислоты в выходящем газе при указанной температуре ещё

Таблица 29.

Ход процесса окисления битума из сланцевой смолы кислородом воздуха.

Продолжительность окисления в час	Температура смолы °Ц	Температура газа °Ц	СО <sub>2</sub> в выходящем воздухе, %%	О <sub>2</sub> в выходящем воздухе, %%	Вязкость смолы или температура размягчения битума
0	—	—	—	—	Вязкость 5,7° Э при 50° Ц
9	102	82	0,0	13,4	
13	136	90	0,0	7,4	
15	156	92	0,1	5,7	
18	196	128	0,4	2,6	Вязкость 2,6° Э при 100° Ц
21	233	160	1,4	1,4	
24	234	163	0,9	1,3	
27	239	163	0,8	1,3	
30	243	165	0,6	1,2	Вязкость 3,7° Э ” ”
36	254	160	0,6	1,2	Вязкость 5,7° Э ” ”
38	259	160	0,6	1,2	Вязкость 8,5° Э ” ”
44	263	140	—	—	Вязкость 15,4° Э ” ”
48	266	148	—	—	Температура размягчения по Кр.-С. 36° Ц.
51	270	154	—	—	Температура размягчения по Кр.-С. 43° Ц.
52,5	—	—	—	—	Температура размягчения по Кр.-С. 54,5° Ц.
(конец)					Температура размягчения по Кр.-С. 60,0° Ц. Пенетрация (Доу, 100 г., 25° Ц. 5 сек.) — 5.

не обнаруживается. Появление углекислоты замечается лишь в температурном интервале 136—156° Ц. С повышением температуры масла содержание углекислоты в выходящем газе увеличивается и достигает своего максимума примерно при 233° Ц в масле.

Начиная с температуры 223° Ц, абсорбция кислорода смолой почти полная. Процент остающегося в выходящем газе кислорода составляет при этой температуре примерно 1,5%, оставаясь почти постоянным и при дальнейшем повышении температуры.

В процессе производства битума из сланцевой смолы продуванием воздуха образуется значительное количество реакционной воды, которая уносится струей воздуха вместе с лёгкими фракциями.

Значит, и здесь главной реакцией окисления сланцевой смолы молекулярным кислородом воздуха является полимеризация с образованием воды. Эта реакция происходит довольно интенсивно уже при  $100^{\circ}\text{C}$ , и интенсивность реакции увеличивается с повышением температуры. К этой реакции полимеризации присоединяется в температурном интервале  $136\text{--}156^{\circ}\text{C}$  реакция окисления с образованием углекислого газа. Последняя реакция имеет подчинённое значение, так как количество образующейся углекислоты в выходящем воздухе не превышает 1,4% в то время, как на образование воды используется примерно 18% кислорода воздуха.

И. А. Уск<sup>1</sup>, изучая в Институте Химии Академии Наук ЭССР вопрос об изготовлении битума окислением кислородом воздуха тяжёлой смолы туннельных печей сланцеперегонного завода Кивиыли при разных температурах, нашёл, что имеется существенное различие в технических свойствах битумов, полученных окислением при температурах ниже  $150^{\circ}\text{C}$ , и битумов, полученных при температурах выше  $150^{\circ}\text{C}$ . Битумы, полученные при температурах ниже  $150^{\circ}\text{C}$ , т. е. в пределах температур, где преимущественно происходит процесс полимеризации с выделением воды, оказались по своим техническим свойствам значительно стабильнее битумов, полученных при температурах выше  $150^{\circ}\text{C}$ , где к процессу полимеризации присоединяется ещё реакция окисления, связанная с выделением углекислоты. Последняя реакция вызывает понижение стабильности битума.

### Заключение и выводы.

Как мы видим из приведённого экспериментального материала, смола из горючего сланца прибалтийского бассейна, полученная при швелевании сланца в вертикальных генераторах, представляет собою весьма сложную смесь разнообразных соединений. Это, в ещё большей степени, касается высших фракций сланцевой смолы. Последние в среднем состоят из 0,25% азотистых оснований, 27% соединений кислотного характера, в том числе из 2% карбоновых кислот и 25% фенолов, и 73% нейтральных соединений.

<sup>1</sup> И. А. Уск. Об изготовлении битума из тяжёлой смолы туннельных печей сланцеперегонного завода Кивиыли. ГИЗ „Научная литература“, Тарту, 1949.

Сланцевая смола, и особенно её высшие фракции, коренным образом отличается от нефти. Если нефть и её дистилляты состоят преимущественно из углеводородов, в которых очень часто преобладают углеводороды одного гомологического ряда, то в сланцевой смоле углеводороды играют лишь подчинённую роль. В сланцевой смоле, полученной при термическом разложении кислородосодержащего (10,5—11,9%) керогена сланца, к углеводородам присоединяется значительное количество кислородных соединений кислотного характера (карбоновые кислоты и фенолы) и нейтральных кислородных соединений. В сланцевой смоле углеводороды преобладают лишь в бензиновых и керосиновых дистиллятах, образующихся при швелевании вследствие более интенсивного термического разложения, высшие же фракции смолы состоят преимущественно из кислородных соединений. Даже нейтральная часть высших фракций сланцевой смолы, полученная после отделения соединений кислотного характера (карбоновых кислот и фенолов), состоит в преобладающем количестве из нейтральных кислородных соединений. Если в сырых фракциях содержание кислорода колеблется в пределах 5,2—6,86%, то в нейтральных частях этих фракций оно составляет 1,96—5,09%, увеличиваясь в общем с повышением пределов кипения фракций.

Этот кислород в нейтральных частях высших фракций сланцевой смолы содержится в виде эфирной, гидроксильной и карбонильной функциональных групп кислорода. Во фракции 150—175° Ц (8 мм Hg) кислород в форме упомянутых функциональных групп составляет 99% от содержащегося в нейтральной части фракции количества кислорода, т. е. в пределах погрешности опыта кислородные соединения нейтральной части этой фракции состоят целиком из сложных эфиров, алколей и карбонильных соединений. В последующих высших фракциях это процентное содержание упомянутых функциональных групп кислорода в общем постепенно уменьшается, причём одновременно увеличивается содержание кислорода в иных формах, составляя в последних высших фракциях до 50% общего кислорода. О структуре нейтральных кислородных соединений этих фракций мы пока не имеем достоверных данных.

Соединения сланцевой смолы чувствительны к высокой температуре. Разложение их под влиянием повышенной температуры при дистилляции начинается при температуре 250° Ц. При этом в первую очередь разлагаются соединения кислотного характера (фенолы) и ней-

тральные кислородные соединения неизвестной нам структуры. Разлагаются также соединения, которые являются носителями вязкости.

Большая часть (примерно  $\frac{9}{10}$ ) сланцевой смолы, полученной при швелевании в вертикальных генераторах, состоит из соединений, точка кипения которых выше  $250^{\circ}\text{Ц}$ . Следовательно, для получения содержащихся в сланцевой смоле вязких компонентов, должна применяться дистилляция в вакууме.

Вследствие своего специфического состава (кислородные соединения) высшие фракции нашей сланцевой смолы обладают лучшей смазывающей способностью (маслянистостью) по сравнению с углеводородистыми нефтяными маслами. Но этим свойством обладают только содержащиеся в сланцевой смоле высококипящие вязкие соединения. Продукты термического разложения последних лишены этих свойств.

На основании изложенного в настоящей работе экспериментального материала, мы можем сделать следующие выводы:

1. Смола, полученная из горючего сланца прибалтийского бассейна при швелевании в вертикальных генераторах, содержит примерно 50% вязких фракций, которые могут служить исходным сырьём для производства высококачественных по своей смазывающей способности смазочных масел.

2. Применяемую в настоящее время практику использования остатка сланцевой смолы, после отделения погонов жидких моторных топлив, в качестве топочного мазута следует считать нецелесообразной и нерациональной с точки зрения комплексного использования сланцевой смолы.

3. Для получения высших фракций сланцевой смолы с носителями вязкости необходима дистилляция смолы в вакууме, чтобы снизить точку кипения и тем предохранить её от термического разложения, которое наступает у сланцевой смолы при температуре около  $250^{\circ}\text{Ц}$ .

4. Вакуумная дистилляция сланцевой смолы является предпосылкой для получения дистиллятов с неразложившимися носителями вязкости и остаточного битума, по качеству намного превосходящего остаток, получаемый при дистилляции под атмосферным давлением.

5. Дистилляция сланцевой смолы под атмосферным давлением связана со значительным разложением высококипящих соединений смолы. Это разложение, которое начинается примерно при  $250^{\circ}\text{Ц}$  и с дальнейшим повышением температуры усиливается, связано с образо-

ванием низкокипящих соединений, с разложением соединений кислотного характера (фенолов) и нейтральных кислородных соединений, как и с образованием кокса в дестилляционном остатке.

6. Сланцевая смола, и особенно её высшие фракции, по своему составу коренным образом отличаются от нефтяных масел. В то время, как нефти состоят преимущественно из углеводов, в высших фракциях сланцевой смолы преобладают кислородные соединения.

7. В нейтральной части высших фракций сланцевой смолы преобладают кислородные соединения, которые содержат эфирную, гидроксильную и карбонильную функциональные группы кислорода. Если содержащиеся в низших фракциях кислородные соединения, подвергшиеся более интенсивному термическому разложению, состоят целиком из соединений с эфирными, гидроксильными и карбонильными функциональными группами, то в высших фракциях, начиная с температуры кипения  $175^{\circ}\text{Ц}$  (8 мм Hg), к ним присоединяются ещё и кислородные соединения с кислородом в других формах, природа и строение которых пока не изучены. Количество последних соединений увеличивается с повышением температуры кипения нейтральной части сланцевой смолы, связывая около 50% кислорода, содержащегося в нейтральной части высших фракций.

8. Содержащиеся в сланцевой смоле кислородные соединения вообще, а также кислородные соединения в её нейтральной части, обуславливают как выбор путей использования, так и выбор методов очистки, специфически отличающихся от методов, принятых для очистки нефтей.

9. Процесс окисления высших фракций сланцевой смолы, а также самой смолы, молекулярным кислородом (без катализаторов) состоит преимущественно в полимеризации с выделением воды. К этой главной реакции, начиная с температуры  $136\text{—}156^{\circ}\text{Ц}$  и выше, присоединяется реакция окисления, связанная с выделением углекислоты.

10. Из применённых в настоящей работе методов исследования, метод фракционированной экстракции метиловым спиртом может служить для отделения и исследования кислородных соединений в нейтральной части высших фракций сланцевой смолы.

11. Для дальнейшего развития сланцеперегонной промышленности и выработки целесообразного направления комплексного использования смолы, а также для разработки методов очистки отдельных продуктов её, имеет существенное значение дальнейшее углублённое изучение свойств, природы и структуры нейтральных кислородных соединений в сланцевой смоле.

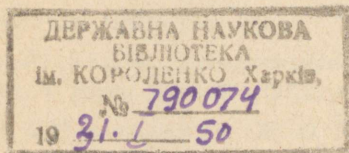
## Литература.

1. Botkin, C. W. Studie über die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Schieferöle. *Petroleum*, 19 (1923), стр. 976.
2. Броун, А. С. и Цейтлин, А. С. *Хим. тв. топл.* VII (1936), вып. 2, стр. 136.
3. Wilson, W. J. a. Allibone, B. C. Studies on Lubricating Oils. *Journ. Inst. Petrol. Techn.*, Vol. 11 (1925), Nr. 49, стр. 177.
4. Karrick, L. C. *Manual of Testing Methods for Oil-Shale and Shale-Oil.* Washington, 1926.
5. Klever, H. W. u. Mauch, K. *Über den estländischen Ölschiefer «Kükersiit».* *Kohle-Koks-Teer*, Bd. 15, 1927.
6. Когерман, П., Лутс, К. и Хюссе, Ю. *Химия эстонских сланцев.* ОНТИ — Госхимтехиздат, 1934.
7. Кожевников, А. В. *Горючие сланцы.* Ч. III. Тарту, 1947.
8. Korvillem, J. *Beitrag zur Untersuchung der estländischen Schieferöle.* Inaug.-Diss., Zürich, 1927.
9. Ланин, В. А. и Горохомолинская, И. С. *Ж. П. Х.*, 16 (1943), стр. 47.
10. Luts, K. *Der estländische Brennschiefer-Kükersiit, seine Chemie, Technologie und Analyse.* Таллин, 1944.
11. Marcusson, J. *Ch. Ztg.* 37 (1913), стр. 534.
12. Marcusson, J. *Ch. Ztg.* (1923), стр. 251.
13. Marcusson, J. *Ch. Ztg.* (1927), стр. 190.
14. Marcusson, J. u. Picard, M. *Zusammensetzung von Hoch- und Tieftemperaturteeren.* *Zeitsch. f. angew. Ch.*, 36 (1923), стр. 253.
15. Наметкин, С. С. и Покровская. *Ж. О. Х.*, апрель, 1937.
16. Настюков, А. *Журн. Русск. физико-химич. Общ.*, 35 (1903), стр. 1286; 36 (1904), стр. 881. *Ch. Ztg.* (1905), стр. 112-в; *Ch. Zentralbl.* (1904, II), стр. 1042.
17. Настюков, А. *Petroleum*, Bd. 4 (1909), стр. 1336.
18. Pfaff, J. K. und Kreutzer, A. *Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Braunkohlenteeres.* *Zeitschr. f. angew. Ch.* 36 (1923), стр. 437.
19. Raud, H. *Über das estländische Schieferöl.* *Braunkohle*, 26 (1927), стр. 221.

20. Раудсепп, Х. и Вальдек, Р. О карбоновых кислотах в легких фракциях сланцевой смолы. Институт Промышленных Проблем АН ЭССР, 1946 (рукопись на эстонск. языке).
21. Rühemann. Zeitschr. f. angew. Ch., 36 (1923), стр. 153.
22. Уск, И. А. Об изготовлении битума из тяжёлой смолы туннельных печей сланцеперегонного завода Кививыли. ГИЗ „Научная Литература“, Тарту, 1949.
23. Ушаков, С. Н., Иванов, Б. М. и Кириллова, С. И. Исследование кислой части генераторной смолы прибалтийских сланцев. Хим. пр-сть. 1946. IX. № 9, стр. 11.
24. Valenta, E. Ch. Ztg., (1906), стр. 260.
25. Хюссе, Ю. Карбоновые кислоты во фракции 175—225° Ц (40 мм Hg) эстонской сланцевой смолы. Тартуский Государственный Университет. Диссерт., 1924 (на эстонск. языке).
26. Черножуков, Н. И. Технология нефти, ч. III. Гостоптехиздат, Москва-Ленинград, 1948.
27. Черножуков, Н. И. и Крейн, С. Э. Окисляемость минеральных масел. Гос-топтехиздат. Москва-Ленинград, 1946.

## Оглавление.

	Стр.
Введение . . . . .	3
Характеристика сланцевой смолы из вертикального генератора . . . . .	5
Дистилляция сланцевой смолы в вакууме и под нормальным давлением . . . . .	8
Физико-химические свойства высших фракций сланцевой смолы . . . . .	15
Групповой состав высших фракций сланцевой смолы . . . . .	20
Характеристика остатка вакуумной дистилляции . . . . .	24
Физико-химические свойства нейтральной части высших фракций сланцевой смолы . . . . .	27
Формолитовая реакция нейтральной части сланцевой смолы . . . . .	32
Растворимость нейтральной части сланцевой смолы в метиловом спирте . . . . .	36
Кислородные соединения в нейтральной части сланцевой смолы . . . . .	40
Смазывающая способность (маслянистость) высших фракций сланцевой смолы . . . . .	45
Окисляемость сланцевых масел молекулярным кислородом . . . . .	49
Заключение и выводы . . . . .	58
Литература . . . . .	62



886  
888  
2

*Vastutav toimetaja P. Kogerman.  
Tehniline toimetaja H. Koku.*

Ladumisele antud 13. V 1949. Trükkimisele antud 26. X 1949. Paberi kaust 67×95. 1/16.  
Trükipoognaid 4. Autoripoognaid 4,02. Arvestuspoognaid 4,11. MB 05473. Laotihedus  
trpg. 45 400. Tiraaž 750. Trükkikoja tellimus nr. 1141. Trükkikoda „Tartu Kommunist“,  
Tartu, Ülikooli 21/23.

**Опечатки.**

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать	По чьей вине
47	9 сверху, последн. графа (в таблице 24)	2,073	0,073	Корректора