

Л. ЛАХЕ, О ЭИЗЕН

О СОСТАВЕ МНОГОЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ТЯЖЕЛЫХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Сообщение первое

Полициклические ароматические углеводороды входят в состав высших фракций смол природных топлив. Длительная термическая переработка последних (каменноугольный пек, фракции каталитического крекинга нефти и т. д.) еще более увеличивает содержание названных ароматических углеводородов.

В настоящее время при их изучении используются современные методы анализа. Для первичного разделения смол проводят дистилляцию [1] или хроматографирование [2]. Фракции ароматических углеводородов очищаются методом тонкослойной [3-7], реже бумажной [8] хроматографии. С целью идентификации отдельных соединений применяется флуоресцентный анализ [9-11], спектроскопия в инфракрасной [12, 13] и в ультрафиолетовой областях или метод ядерно-магнитного резонанса.

Одним из перспективных методов определения индивидуального состава является высокотемпературная газо-жидкостная хроматография [11-20], в области которой со времени появления в 1959 г. первой работы [17] по анализу каменноугольного пека достигнуты крупные успехи. Газохроматографически, с применением высокоэффективных колонок с неорганическими жидкими фазами [18, 19] разделяют близкие по строению фенантрен, антрацен и другие трудноразделимые смеси. На капиллярных колонках с пламенно-ионизационным детектором [14] анализируют такие высококипящие углеводороды, как 20-метилхлорантрен, бензфлуорены и бензпирены. При температурах 260 и 300° С со снятием ультрафиолетовых спектров компонентов, выходящих из колонки, анализируются углеводороды до коронена (температура кипения 535°), при этом частично неразделенными остаются трифенилен, хризен и 1,2-бензантрацен [20]. Неполностью разделяются также изомеры 1,2- и 3,4-бензпирен.

Из отдельных соединений существенный интерес представляет 3,4-бензпирен, содержанием которого характеризуется канцерогенность различных смол, кокса [21], атмосферного воздуха [22], сигарет [23] и т. д. 3,4-Бензпирен определяется либо спектрофотометрически [8, 24], либо более новым методом — флуоресцентным анализом [22]. Последний используется также П. Дикуном для определения дибензпиренов, выделенных из сажи воздуха Ленинграда [25].

Экспериментальная часть

Исходная смола. Адсорбционная хроматография. В настоящей работе проводился анализ тяжелых дистиллятов, выделенных из паровой фазы куба коксования СПК им. В. И. Ленина (г. Кохтла-Ярве). Процесс коксования описывается в статье [26]; жидкая фаза, как исходное сырье для кокса, — в работе [27]. Пробы, предоставленные в наше распоряжение комбинатом, были взяты в ходе одного цикла коксования при помощи трубки, вставленной над пирогаем кокса после прекращения выделения дистиллята во

время прокаливания кокса. Очевидно, паровая фаза содержит продукты дегидрирования, разложения и конденсации исходного сырья.

Таблица 1
Характеристика исходной смолы

	Проба 1	Проба 2
Начало кипения, °С	228	218
кипит до 300°, %	7	12
кипит до 400°, %	32	53
Конец кипения, °С	450	459
Удельный вес	1,2340	1,1790
Показатель преломления	1,6715	1,6238
Вязкость при 80° С, сст	3,7	3,0

Проба 1 (табл. 1) взята при температуре на поверхности пирога кокса 499°, во внутренних слоях 430° и на дне куба 850°. Проба 2 взята спустя 5 ч после первой, причем температура при окончании взятия пробы на поверхности кокса поднялась до 550°.

Физические показатели названных проб даны в табл. 1. Для выделения наиболее высококипящей смолы часть 2 разделялась на фракцию, выкипающую до 450° (2а), и остаток дистилляции (2б). Пробы 1, 2, 2а и 2б хроматографировались на колонке, наполненной силикагелем КСМ с размерами зерна 0,16—0,007 мм, при соотношении смолы и силикагеля 1:15. Для анализа брали 50 г смолы; выход составлял от 94,5 до 98,5 вес. %.

Парафиновые, олефиновые и нафтеновые углеводороды, составлявшие от 2,5 до 9,3% смолы, не разделялись. Ароматические углеводороды, как видно из данных табл. 2, составляют наибольшую долю в групповом составе приведенных проб — до 82,2% в остатке дистилляции. Настоящая работа посвящается дальнейшему разделению ароматических углеводородов.

Таблица 2
Хроматографический анализ дистиллята паровой фазы куба коксования с пределами кипения от 228 до 459° С

№ пробы	Групповой состав, вес. %		
	Парафины, олефины и нафтены	Ароматические углеводороды	Кислородсодержащие соединения
1	8,2	69,0	22,8
2	9,3	59,0	31,7
2а	7,8	73,1	19,1
2б	2,5	82,2	15,3

Адсорбционно-хроматографическое разделение ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений с высоким молекулярным весом часто происходит неполностью. Поэтому для проверки чистоты фракций ароматических углеводородов был определен их элементарный состав. Согласно полученным данным, углерод составляет 91,3—92,8, водород — 6,0—6,9, N + O + S — 2,7—0,7% от названных углеводородов. Учитывая эти данные, получаем, что во фракциях ароматических углеводородов кислородсодержащие соединения составляют от 5 до 25%. При тонкослойном анализе пробы 2б остающееся на стартовой линии вещество (20% пробы) содержит, очевидно, кислород.

Ароматические углеводороды разделялись далее на тонком незакрепленном слое окиси алюминия. Величина пластинки 24 × 24 см, растворителем служила смесь петро-

лейного эфира с хлороформом в соотношении 9:1. Анализ был проведен параллельно на двух пластинках, суммарное количество анализируемого образца при этом составляло около 1 г. Фракции, разделенные по их флуоресценции в ультрафиолетовом свете, собирались с обеих пластинок при помощи водоструйного насоса в стеклянные фильтры. Вещество вымывалось из адсорбента смесью бензола и ацетона (1:1), после чего растворитель отгонялся под вакуумом. Тонкослойная хроматограмма ароматических углеводов самой высококипящей части (2б) приведена на рис. 1. Сравнение зна-

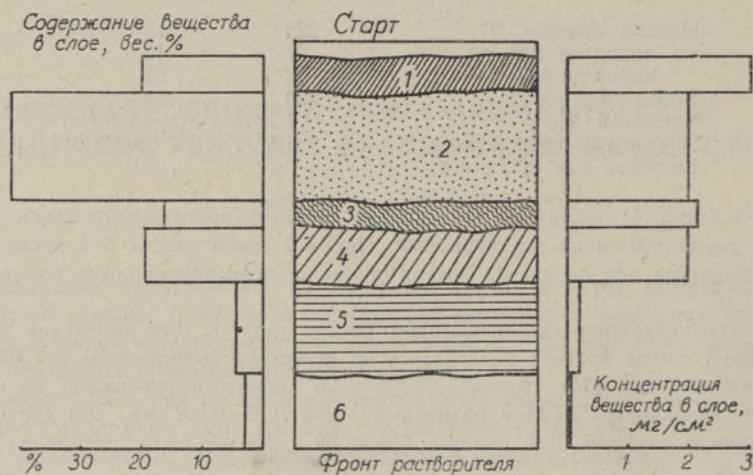


Рис. 1. Тонкослойная хроматограмма остатка дистилляции 2б.

чений R_f чистых индивидуальных соединений (табл. 3) с соответствующими показателями анализируемой смолы показывает, что тяжелая, пятиядерная ароматика сдвигается во вторую и третью фракции тонкого слоя.

Таблица 3

Значения R_f чистых эталонных веществ в тонком слое окиси алюминия и цветные реакции их с $SbCl_5$

Ароматический углеводород	R_f	Цвет флуоресценции в ультрафиолете	Цвет реакции с $SbCl_5$
Фенантрен	0,62	Фиолетовый	Зеленый
Антрацен	0,62	Фиолетовый	Зеленый
Пирен	0,58	Зеленовато-фиолетовый	Зеленый
Флуорантен	0,57	Синий	Лилово-коричневый
Трифенилен	0,45	—	Ярко-зеленый
1,2-Бензфлуорен	0,45	Синий	Зеленый
2,3-Бензфлуорен	0,41	Фиолетовый	Зеленовато-коричневый
1,2-Бензантрацен	0,46	Фиолетовый	Лилово-коричневый
1,4-Диметил-трифенилен	0,43	Зеленый	Зеленый
3,4-Бензфлуорантен	0,37	Синий	Светло-коричневый
10,11-Бензфлуорантен	0,36	Желтый	Серовато-зеленый
11,12-Бензфлуорантен	0,35	Фиолетовый	Розовый
1,2-Бензпирен	0,38	Синий	Зеленоватый
3,4-Бензпирен	0,35	Фиолетовый	Розовато-коричневый
1,12-Бензперилен	0,27	Фиолетовый	Розовато-зеленый

Фракции тонкого слоя разделялись газохроматографически с последующим снятием ультрафиолетовых спектров компонентов, выходящих из колонки. Для дополнительной идентификации отдельного компонента проводилась цветная реакция с 20%-ным раствором $SbCl_5$ в хлороформе [7].

Таблица 4

Времена удерживания многоядерных ароматических углеводородов *

Соединение	Температура плавления, °С	Температура кипения, 760 мм рт. ст.	Относительные времена удерживания при	
			250°	290°
Фенантрен	99,2	340	39	40
Антрацен	216,1; 218	342,3	49	48
Ретен	—	392	115	117
(7-изопропил-1-метилфенантрен)				
Флуорантен	110	384	90	91
Пирен		394	100	100
1,2-Бензфлуорен	189	407	140	138
2,3-Бензфлуорен	213	407	—	212
1,2-Бензантрацен	158—159	437,5	—	209
Трифенилен	197; 198,5	438,5	215	212
Хризен	254	448	217	215
	255; 256			
1,2-Бензпирен	176; 177	493	—	454
3,4-Бензпирен	176,5	495	—	—

* Колонка 10% SE-301 на К-2 длиной 3 м, скорость потока гелия 40 мл/мин, пирен = 100.

Высокотемпературная газовая хроматография. Газохроматографическое разделение полициклических углеводородов проводилось при рабочих температурах 250 и 290°. Температуры 250° и выше относятся уже к так называемому высокотемпературному анализу, при котором по сравнению с работой в обычных условиях следует учитывать термостойкость материала аппаратуры, уплотнения, прокладок и детектора. Необходимы устойчивые жидкие фазы. Кроме того, повышение температуры приводит к быстрому уменьшению коэффициента газо-жидкостного разделения [23]. Важную роль играет введение пробы и испарение ее. Твердые, труднорастворимые образцы (если аппаратура не приспособлена для введения пробы в твердом виде) вводятся в виде разбавленных растворов. При этом нужен чувствительный детектор, так как количество исследуемого вещества мало. С другой стороны, большое количество растворителя резко снижает температуру в испарителе и высококипящее вещество испаряется плохо. Для улучшения растворимости твердых углеводородов в данной работе концентрированные растворы проб вводились в хроматограф в горячем виде. Вязкие, смолистые фракции, однако, все же часто закупоривали хроматограф, что делало уход за прибором трудоемким.

Для исследований применялся собранный в институте хроматограф с катарометром, приспособленным для работы при высоких температурах (в ячейке детектора элементами служили термоустойчивые элементы *Cow Mac*). Колонки были изготовлены из нержавеющей стали. В качестве жидких фаз применялись силиконовый эластомер SE-301 и апиезон L. С целью подбора подходящего наполнителя колонки работали с несколькими адсорбентами: диатомитом 0,25—0,40 мм (обработанным соляной кислотой), хромосорб W, адсорбентом ТНД-ТСМ и изготовленным на базе глуховецкого каолина щелочным адсорбентом К-2*. Наиболее пригодными оказались К-2 и хромосорб W.

На колонке с наполнителем из 10% SE-301 на К-2 определялись времена удерживания имеющихся в нашем распоряжении многоядерных ароматических углеводородов.

* Адсорбент, разработанный лабораторией химической кинетики и катализа Тартуского государственного университета.

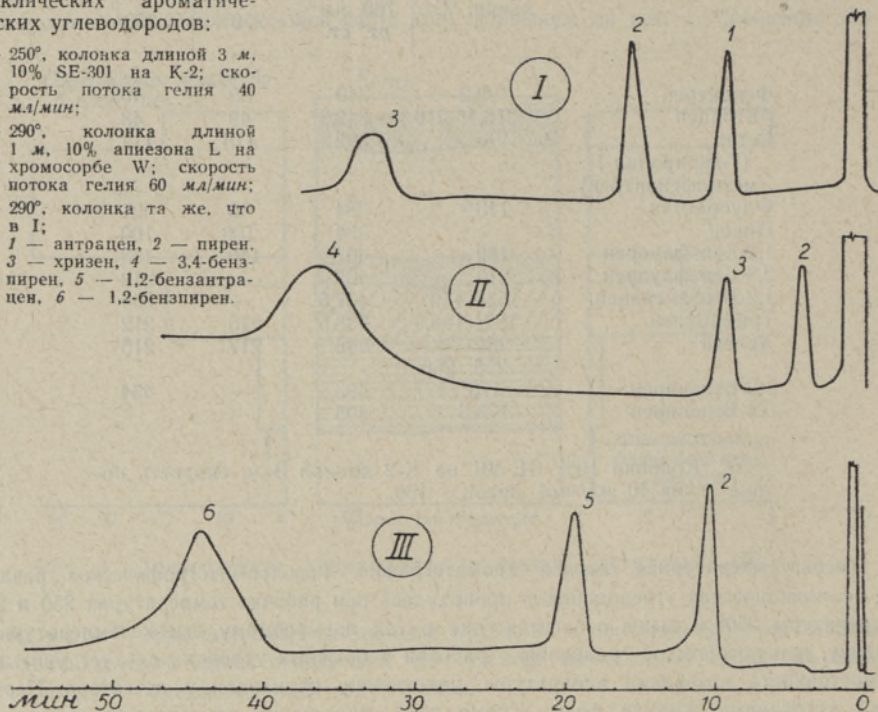
Полученные результаты приведены в табл. 4. Как следует из приведенных в таблице данных, в избранных нами условиях полициклические углеводороды выходят из колонки согласно их температурам кипения. На рис. 2 показаны газохроматограммы отдельных эталонных углеводородов.

Рис. 2. Хроматограммы полициклических ароматических углеводородов:

I — 250°, колонка длиной 3 м, 10% SE-301 на К-2; скорость потока гелия 40 мл/мин;

II — 290°, колонка длиной 1 м, 10% апиезона L на хромосорбе W; скорость потока гелия 60 мл/мин;

III — 290°, колонка та же, что в I; 1 — антрацен, 2 — пирен, 3 — хризен, 4 — 3,4-бензпирен, 5 — 1,2-бензантрацен, 6 — 1,2-бензпирен.



Определение 3,4-бензпирена проводилось ранее разработанным спектрофотометрическим методом [6, 24]. Фракции ароматических углеводородов, характеристика которых приведена в табл. 2, разделялись в тонком слое окиси алюминия. Тонкослойные фракции пятиядерных углеводородов разделялись вторично в тонком слое и далее методом бумажной хроматографии. Определялся молекулярный вес тонкослойной фракции пробы 2б, имеющей $R_f = 0,35$, равный R_f 3,4-бензпирена, который составляет 251. Величина молекулярного веса свидетельствует о том, что эта фракция представляет собой фракцию пятиядерной ароматики.

Образцы, выделенные из фракций, определялись в растворе этанола. Содержание 3,4-бензпирена в анализированных нами пробах, приведено в табл. 5.

Таблица 5

Содержание 3,4-бензпирена в исследуемой смоле

	№ пробы			
	1	2	2а	2б
Содержание 3,4-бензпирена, вес. %	0,0025	0,0075	0,011	0,14

Как показывают данные, приведенные в табл. 5, 3,4-бензпирен в ходе процесса коксования концентрируется в самой высококипящей части смолы — в остатке дистилляции (2б). В суммарной смоле, в зависимости от условий ее образования, содержание этого сильно-го канцерогена невелико — от 0,0025 до 0,0075%.

Обсуждение результатов

При газохроматографическом анализе, проведенном в избранных нами условиях, частично неразделенными остаются пирен и флуорантен, а также 1,2-бензантрацен, трифенилен и хризен (см. табл. 4). Газовая хроматограмма наиболее высококипящей тонкослойной фракции № 2 пробы 26 и спектры, соответствующие отдельным компонентам фракции, приводятся на рис. 3. В табл. 6 указаны числовые значения максимумов на спектрах.

Сопоставляя времена удерживания чистых индивидуальных веществ с соответствующими показателями фракции смолы, находим, что пик 1

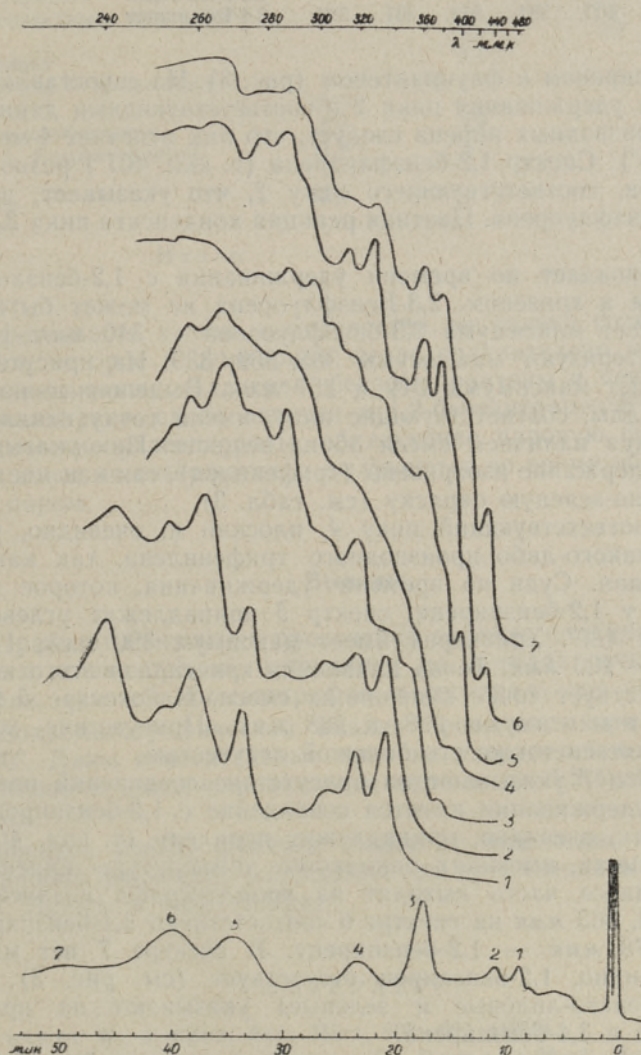


Рис. 3. Газохроматограмма тонкослойной фракции № 2 пробы 26 (колонка длиной 3 м, 10% SE-301 на К-2, скорость потока гелия 40 мл/мин, температура 290°) и ультрафиолетовые спектры, соответствующие отдельным компонентам на газовой хроматограмме.

Таблица 6

Спектральная характеристика тонкослойной фракции № 2 пробы 2б

№ пика на рис. 3	Длины волн, соответствующие максимумам спектров, мкм						Идентифицированные углеводороды
1	333,	317,	303,	272,	261,	241	Пирен
2	333,	317,	303,	272,	261		4-Метилпирен
3	385,	359,	339,	319,	283,	273	1,2-Бензантрацен, хризен
	267,	257					
4	Спектр плоский						Трифенилен
5	396,	359,	329,	298,	288		11,12-Бензфлуорантен, холантрен
6	430,	403,	384,	363,	331,	316	Перилен,
	289,	278					1,2-Бензпирен
7	430,	403,	384,	363,	331,	289	3,4-Бензпирен

совпадает с пиреном и флуорантеном (рис. 3). Из сопоставления спектра и времени удерживания пика 2 с соответствующими данными литературы о производных пирена следует, что пик отвечает 4-метилпирену (т. кип. 409,8°). Спектр 1,2-бензфлуорена (т. кип. 407°) резко отличается от спектра, соответствующего пику 2, что указывает, видимо, на отсутствие бензфлуорена. Цветная реакция конденсата пика 2 дает зеленую окраску.

Пик 3 совпадает по времени удерживания с 1,2-бензантраценом, трифениленом и хризеном. 2,3-Бензфлуорена не может быть, так как спектр не имеет максимума 2,3-бензфлуорена — 340 мкм. 1,2-Бензантрацен характеризуют максимумы 385, 359, 339. На присутствие хризена указывают максимумы 319 и 267 мкм. Выделенные из хроматографа кристаллы, соответствующие пику, имели точку плавления 197°, что объясняется наличием смеси обоих веществ. Пик указывает и на небольшое содержание изохризена (трифенилен), так как цветная реакция дает темно-зеленую окраску (см. табл. 3).

Спектр, соответствующий пику 4, плоский и, очевидно, указывает на наличие какого-либо производного трифенилена, так как цветная реакция зеленая. Судя по времени удерживания, которое несколько меньше, чем у 1,2-бензпирена, спектр 5 принадлежит углеводородам, кипящим при 480°. Холантрен имеет максимум 390 мкм, 11,12-бензфлуорантен — 400 мкм. Точка плавления кристаллов этого конденсата 196,5° соответствует точке кипения их смеси. На спектре 5 холантрен характеризуют максимумы 298 и 288 мкм. Присутствие холантрена может объясняться также его большой летучестью.

Спектры 6 и 7 указывают на присутствие соединений нового типа. По времени удерживания имеется совпадение с 1,2-бензпиреном. Максимум 430 мкм, очевидно, принадлежит перилену (т. кип. 460°, т. пл. 270°). Из веществ, имеющих одинаковые температуры кипения, более высокоплавящиеся часто выходят из хроматографа позднее. Максимумы 403, 384, 363 мкм на спектре 6 соответствуют 3,4-бензпирену; 331, 316, 289 и 278 мкм — 1,2-бензпирену. В спектре 7 нет максимума 316 мкм, очевидно, 1,2-бензпирен отсутствует (см. рис. 3). Цветные реакции (розовато-лиловые и зеленые) указывают на присутствие 1,2-бензпирена и 3,4-бензпирена.

Состав ароматических углеводородов по тонкослойным фракциям самой тяжелой смолы остатка дистилляции (2б) приведен в табл. 7. Из тонкослойных фракций остались неидентифицированными фракция 1, остающаяся на стартовой линии и составляющая 20% пробы, и фракции 5 и 6 из-за малого содержания вещества.

Всего идентифицировано 73,9% названной тяжелой смолы 2б.

Таблица 7

Состав ароматических углеводородов пробы 26 по тонкослойным фракциям

Соединение	Содержание ароматических углеводородов в тонкослойных фракциях, вес. %			Всего
	2	3	4	
Фенантрен			0,3	0,3
Метил- или этилфенантрен			0,4	0,4
Терфенил		0,5		0,5
Пирен	1,4	1,4		2,8
Метилпирен	1,7		3,4	5,1
Пирен + флуорантен			5,1	5,1
Пирен + производные флуорантена		3,3	9,9	13,2
1,2-Бензантрацен		5,1		5,1
1,2-Бензантрацен + трифенилен + изохризен	10,9			10,9
Производные трифенилена	2,9	2,8		5,7
Холантрен + бензфлуорантен	11,9			11,9
Перилен				
1,2-Бензпирен	12,9			12,9
3,4-Бензпирен				
Итого:				73,9%

Канцерогенность смолы определяется не только содержанием 3,4-бензпирена, которое в суммарной смоле сравнительно мало. Биологически активны также холантрен, бензфлуорантены и некоторые производные фенантрена; слабо активен и 1,2-бензантрацен [23]. Однако эти полициклические углеводороды, образующие паровую фазу, очевидно, в готовом коксе не содержатся, а выдуваются во время обработки кокса водяным паром.

Выводы

1. Разработана методика проведения анализа полициклических ароматических углеводородов, основанная на методах тонкослойной хроматографии, газовой хроматографии и спектрального анализа.

2. Газохроматографический анализ проводился при температурах 250 и 290°. Даны относительные времена удерживания ароматических углеводородов с конденсированными ядрами до 1,2-бензпирена и 3,4-бензпирена.

3. Проведен анализ фракции смолы (т. кип. выше 450°), полученной из паровой фазы куба коксования при прокаливании кокса на СПК им. В. И. Ленина г. Кохтла-Ярве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carruther W., J. Chem. Soc., März, 603—607 (1956).
2. Lijnsky W., Domski I., Mason G., Ramahi H. J., Safavi T., *Analyt. Chem.*, 35, No. 8, 952 (1963).
3. Ikan R., Kirson I., Bergmann E. D., *J. Chromatogr.*, 18, No. 3, 526—529 (1965).
4. Berthold P. H., *Erdöl u. Kohle*, 19, Nr. 1, 21—27 (1966).
5. Berthold P. H., *Erdöl u. Kohle*, 19, Nr. 2, 114—117 (1966).

6. Arpo I., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 1, 47 (1964).
7. Chelack W. S., Rayner H. L., J. Chromatogr., **28**, No. 2, 476—478 (1966).
8. Grimmer G., Hildebrandt A., J. Chromatogr., **20**, No. 1, 89 (1965).
9. Zander M., Erdöl u. Kohle, **19**, Nr. 4, 278—281 (1966).
10. Jäger J., Lugrova O., Chem. zvesti, **19**, Nr. 10, 774—782 (1965).
11. Drushel H. V., Sommers A. L., Analyt. Chem., **38**, No. 1, 10—19 (1966).
12. Roy M. M., Brennstoff-Chemie, **47**, Nr. 3, 65—69 (1966).
13. Bohlmann D., Wehner K., Leibnitz E., J. prakt. Chemie, **29**, Nr. 3—6, 215—229 (1965).
14. Canfuti V., Cartoni G. P., Liberti A., Torri A. G., J. Chromatogr., **17**, No. 2, 60 (1965).
15. De Maio L., Corn M., Analyt. Chem., **38**, No. 1, 131—133 (1966).
16. Cartwright M., Heywood A., Analyst, **91**, No. 1082, 337—338 (1966).
17. Dupire F., Z. analyt. Chem., **170**, Nr. 1, 317 (1959).
18. Sauerland H. D., Brennstoff-Chemie, **45**, 55 (1964).
19. Chortyk O. T., Schlotzhauer W. S., Stedman R. L., J. Gas Chromatogr., **3**, 394 (1965).
20. Wilmshurst J. R., J. Chromatogr., **17**, No. 1, 50—59 (1965).
21. Горталум Г. М., Вопросы гигиены труда в сланцевой промышленности Эст. ССР, В. Таллин, 1964, с. 144—150.
22. Гольдберг Э. М., Мясников А. И., Материалы 6-й итоговой научно-практ. конф. Каз. ин-та эпидемиол., микробиол. и гигиены, Алма-Ата, 1964, с. 134—136.
23. Star E., Polycyclic hydrocarbons, Academic Press, New York, 1964.
24. Велдре И. А., Лахе Л. А., Арпо И. Х., Гигиена и санитария, № 11, 104 (1965).
25. Дикун П. П., Вопросы онкологии, **12**, № 1, 90—91 (1966).
26. Везенин Н., Иоонас Р., Сланцевая и химическая промышленность, № 3, 4, 70 (1965).
27. Иоонас Р. Э., Лээпер Р. А., Серебрянников И. Д., Эйги К. Р., Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 15, Л., 1966, с. 217—226.
28. Киселев А. В., Яшин Я. И., Газо-адсорбционная хроматография, М., 1967.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
11/VIII 1967

L. LAHE, O. EISEN

MITMETUUMALISTE AROMAATSETE SÜSIVESINIKE KOOSTISEST PÕLEVKIVIÖLI RASKETES FRAKTSIOONIDES. I

Analüüsiiti põlevkiviõli koksistamisprotsessis aurufaasi eraldunud kondenseerunud tuumadega aromaateid süsivesinikke üle 450°С keevas õlifraktsioonis õhukese kihi kromatograafia, gaasikromatograafia ja ultraviolet-spektraalanalüüsi abil.

L. LAHE, O. EISEN

ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG DER AROMATISCHEN KOHLEN- WASSERSTOFFE IN DEN SCHWEREN FRAKTIONEN DES BRENNSCHIEFERÖLS. I

Es werden die bei der Verkokung des Brennschieferöls entstehenden über 450°С siedenden Teile durch Methoden der Dünnschichtchromatographie, Gas-Chromatographie und Absorptionsspektroskopie im Ultraviolet analysiert. Die Rückhaltevolumina der vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Arbeitstemperaturen von 250 und 290° werden mitgeteilt. 3,4-Benzpyren wird spektrophotometrisch bestimmt. Von anderen aromatischen mehrkernigen Kohlenwasserstoffen wurden Pyren, Fluoranthren, Triphenylen, 1,2-Benzanthracen und 1,2-Benzpyren identifiziert.