EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XVII KÕIDE keemia * geoloogia, 1968, nr. 1

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XVII ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1968, № 1

https://doi.org/10.3176/chem.geol.1968.1.04

Л. ЛАХЕ, О ЭЙЗЕН

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 пирогом кокса после прекращения выделения дистиллята во время прокаливания кокса. Очевидно, паровая фаза содержит продукты дегидрирования, разложения и конденсации исходного сырья.

Характеристика и	Характеристика исходной смолы					
	Проба 1	Проба 2				
Начало кипения, °С кипит до 300°, %	228 7	218 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 (26). Пробы 1, 2, 2а и 26 хроматографировались на колонке, наполненной силикагелем КСМ с размерами зерна 0,16—0,007 мм, при ссотношении 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 остагке 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

	Групповой состав, вес. %							
№ пробы	Парафины, оле- фины и нафте- ны	Ароматические углеводороды	Кислородсо- держащие сое- динения					
1 2 2a 26	8,2 9,3 7,8 2,5	69,0 59,0 73,1 82,2	22,8 31,7 19,1 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 родов кислородсодержащие соединения составляют от 5 до 25%. При тонкослойном анализе пробы 26 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 нараллельно 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 углеводородов самой высококипящей части (26) приведена на рис. 1. Сравнение зна-



Рис. 1. Тонкослойная хроматограмма остатка дистилляции 2б.

чений *R*_J 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 SbCl₅

	and the second s		
Ароматический углеводород	R _f	Цвет флуоресценции в ультрафиолете	Цвет реакции с SbCl ₅
Фенантрен Антрацен Пирен Флуорантен Трифенилен 1,2-Бензфлуорен 2,3-Бензфлуорен 1,2-Бензантрацен 1,4-Диметил-трифенилен 3,4-Бензфлуорантен 10,11-Бензфлуорантен 11,2-Бензпирен 3,4-Бензпирен 1,12-Бензпирен 1,12-Бензпирен	0,62 0,62 0,58 0,57 0,45 0,45 0,44 0,46 0,43 0,37 0,36 0,35 0,35 0,27	Фиолетовый Фиолетовый Зеленовато-фиолетовый Синий Синий Фиолетовый Зеленый Синий Желтый Фиолетовый Синий Фиолетовый Синий Фиолетовый Фиолетовый	Зеленый Зеленый Зеленый Лилово-коричневый Ярко-зеленый Зеленый Зеленовато-коричневый Лилово-коричневый Зеленый Светло-коричневый Серовато-зеленый Розовый Зеленоватый Розовато-херичневый Розовато-зеленый
and the second se			

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 SbCl₅ в хлороформе [⁵].

about the line of the second									
Соотнионие	Темпера-	Темпера- тура ки- пения.	Относительные времена удержи- вания при						
Соединение	ления, °С 760 мм рт. ст.		250°	290°					
Фенантрен	99.2	340	39	40					
Антрацен	216.1: 218	342.3	49	48					
Ротен		392	115	117					
(7-изопропил-1-		J. X.							
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	254 255: 256	448	217	215					
1.2-Бензпирен	176: 177	493		454					
3.4-Бензпирен	176,5	495							
The second se									

Времена удерживания многоядерных ароматических углеводородов *

* 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), хромосорбом W, адсорбентом ТНД-ТСМ и изготовленным на базе глуховецкого каолина щелочным адсорбентом K-2*. Наиболее пригодными оказались K-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.

Таблица 4

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

Л. Лахе, О. Эйзен

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.



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 вторнчно в тонком слое и далее методом бумажной хроматографии. Определялся молекулярный вес тонкослойной фракции пробы 26, 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.

States and	№ пробы				
- ALABARA AND	1	2	2a	26	
Содержание ,4-бензвирена. 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 (26). В суммарной смоле, в зависимости от условий ее образования, содержание этого сильного канцерогена невелико — от 0,0025 до 0,0075%.

34

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 б

Спектральная характеристика тонкослойной фракции № 2 пробы 26

№ пика на рис. 3 Длины волн, соответствующие максимумам спектров, <i>ммк</i>				Идентифицированные углеводороды			
1	333,	217,	303, 303	272,	261,	241	Пирен 4-Метиллирен
3	385, 267,	359, 257	339,	319,	283,	273	1,2-Бензантрацен, хризен
4		C	пектр	плоск	нн		Трифенилен
5	396,	359,	329.	298.	288		11,12-Бензфлуорантен, холантрен
6	430, 289.	403, 278	384,	363,	331,	316	Перилен, 1.2-Бензлирен
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 ммк. 1,2-Бензантрацен характеризуют максимумы 385, 359, 339. На присутствие хризена указывают максимумы 319 и 267 ммк. 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 ммк, 11, 12-бензфлуорантен — 400 ммк. Точка плавления кристаллов этого конденсата 196,5° соответствует точке кипения их смеси. На спектре 5 холантрен характеризуют максимумы 298 и 288 ммк. 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 ммк, 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 ммк на спектре 6 соответствуют 3,4-бензпирену; 331, 316, 289 и 278 ммк — 1,2-бензпирену. В спектре 7 нет максимума 316 ммк, 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 (26) 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 26.

Состав ароматических углеводородов пробы 26 по тонкослойным фракциям

Соединение	Содерж углеводор фр	Bcero		
and the second of the second	2	3	4	
Фенантрен			0.3	0,3
Метил- или этилфенантрен			0.4	0.4
Терфенил		0.5	No and the	0.5
Пирен	1.4	1.4		2,8
Метилпирен	1.7	CA DOWNERS	3,4	5,1
Пирен + флуорантен			5.1	5,1
Пирен + производные флуоранте-			11111111	
на		3,3	9,9	13.2
1.2-Бензантрацен		5.1		5.1
1.2-Бензантрацен + трифенилен +		AG LINE SAN		
изохризен	10,9			10.9
Произволные трифенидена	2,9	2.8		5,7
Холантрен + бензфлуорантен	11.9			11,9
Перилен				
1.2-Бензпирен	12.9			12,9
3,4-Бензпирен	Statistic Land			an and the
Итого:				73,9%

Канцерогенность смолы определяется не только содержанием 3,4бензпирена, 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 3,4бензпирена.

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).
- Lijnsky W., Domski I., Mason G., Ramahi H. J., Safavi T., Analyt. Chem., 35, No. 8, 952 (1963).
 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).

Таблица 7

- 6. Арро И., 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—220 (1965). 215-229 (1965).
- Cantuti V., Cartoni G. P., Liberti A., Torri A. G., J. Chromatogr., 17, No. 2, 60 (1965).

- De Maio L., Corn M., Analyt. Chem., 38, No. 1, 131-133 (1966).
 De Maio L., Corn M., Analyt. Chem., 38, No. 1, 131-133 (1966).
 Cartwright M., Heywood A., Analyst, 91, No. 1082, 337-338 (1966).
 Dupire F., Z. analyt. Chem., 170, Nr. 1, 317 (1959).
 Sauerland H. D., Brennstoff-Chemie, 45, 55 (1964).
 Chortyk O. T., Schlotzhauer W. S., Stedman R. L., J. Gas Chromatogr., 2 204 (1965). 3, 394 (1965).

- 3,394 (1905).
 Wilmshurst J. R., J. Chromatogr., 17, No. 1, 50—59 (1965).
 Горталум Г. М., Вопросы гигиены труда в сланцевой промышленности Эст. ССР, V. Таллин, 1964, с. 144—150.
 Гольдберг Э. М., Мясников А. И., Магериалы 6-й итоговой научно-практ, конф. Каз. ин-та эпидемиол., микробиол. и гигиены, Алма-Ата, 1964, 104, 106. c. 134-136.
- 23. Clar E., Polycyclic hydrocarbons, Academic Press, New York, 1964.
- 24. Велдре И. А., Лахе Л. А., Арро И. Х., Гигиена и санитария, № 11, 104 (1965).
- Дикун П. П., Вопросы онкологии, 12, № 1, 90—91 (1966).
 Везеницин 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.

Инститит химии Академии наук Эстонской ССР Поступила в редакцию 11/VIII 1967

I. LAHE, O. EISEN

MITMETUUMALISTE AROMAATSETE SÜSIVESINIKE KOOSTISEST PÕLEVKIVIÕLI RASKETES FRAKTSIOONIDES. I

Analüüsiti põlevkiviõli koksistamisprotsessis aurufaasi eraldunud kondenseerunud tuumadega aromaatseid süsivesinikke üle 450°C keevas õliiraktsioonis õhukese kihi kromatograafia, gaasikromatograafia ja ultraviolett-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°C siedenden Teile durch Methoden der Dünnschichtchromatographie, Gas-Chromatographie und Absorptionsspektroskopie im Ultraviolett analysiert. Die Rückhaltevolumina der vor-handenen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei Arbeitstemperaturen von 250 und 290° werden mitgeteilt. 3,4-Benzpyren wird spektrophotometrisch bestimmt. Von anderen aromatischen mehrkernigen Kohlenwasserstoffen wurden Pyren, Fluoranthen, Triphenylen, 1,2-Benzanthracen und 1,2-Benzpyren identifiziert.