

*СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН, АННЕ ОРАВ, КАЙ КУНИНГАС,
ТИЙУ ТИЙКМАА, А. ИВАНОВ, А. БАРАБАНОВ*

АНАЛИЗ ФРАКЦИИ СМОЛЫ ГРУЗИНСКОГО ЛИПТОБИОЛИТА, ВЫКИПАЮЩЕЙ В ПРЕДЕЛАХ 200—300° С, МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В данном сообщении, являющемся продолжением работы [1], приводятся результаты исследования состава фракции смолы грузинского липтобиолита, выкипающей в пределах 200—300°С.

Экспериментальная часть

Фракция смолы, выкипающая в пределах 200—300°, была выделена дистилляцией из суммарной смолы, полученной полукоксованием грузинских липтобиолитов в лабораторной установке [1] в атмосфере азота. Для анализа указанная фракция разделялась методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на обработанном силикагеле АСМ [2] активностью 11,7 по бензолу на три группы: 1) парафины, нафтены и олефины, 2) ароматические углеводороды и 3) кислородные соединения. Хроматографирование осуществлялось при комнатной температуре. Элюентами служили петролейный эфир, бензол и ацетон. Выходы групп, полученных после перегонки растворителей, составляли 41, 25,8 и 25,2% от фракции, выкипающей в пределах 200—300°, потери и полимеры — 8%. Сернистые соединения концентрировались в ароматической части, содержащей 1,5% серы. Содержание серы в кислородных соединениях составляло 0,2%.

Состав парафино-нафтено-олефиновой и ароматической частей исследовался методом капиллярной газовой хроматографии на приборе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором при условиях ступенчатого программирования температуры. Использовалась 45-метровая колонка с внутренним диаметром 0,25 мм. Стационарная жидкая фаза — полифениловый эфир. Газом-носителем служил азот со скоростью 0,5—1 мл/мин, деление газовых потоков на входе в колонку примерно 1 : 200.

Качественная расшифровка хроматограмм осуществлялась добавкой к исследуемой смеси индивидуальных соединений или их смесей, а также по индексам удерживания, определенным для индивидуальных соединений при условиях, примененных для анализа групп.

Количественная расшифровка хроматограмм проводилась методом внутренней нормализации без использования поправочных коэффициентов. Площади пиков рассчитывались путем умножения высоты пика на его ширину на половине высоты. Хроматограммы парафино-нафтено-олефиновой и ароматической частей изображены на рис. 1 и 2. Кислородные и сернистые соединения не исследовались.

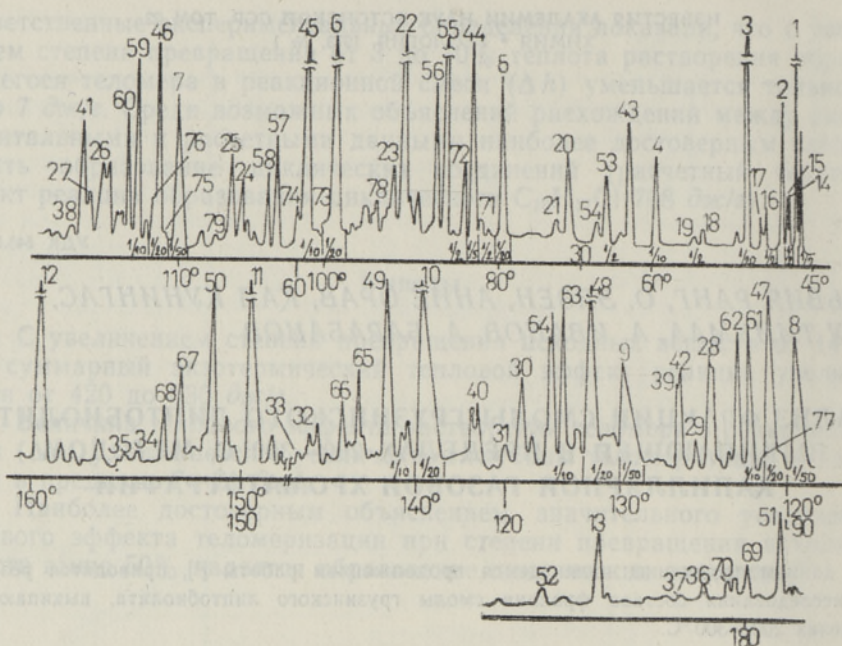


Рис. 1. Хроматограмма парафино-нафено-олефиновой части фракции смолы грузинского липитобиолита, выкипающей в пределах 200—300 °С (45-метровая капиллярная колонка с полифениловым эфиром). Обозначение пиков соответственно таблице.

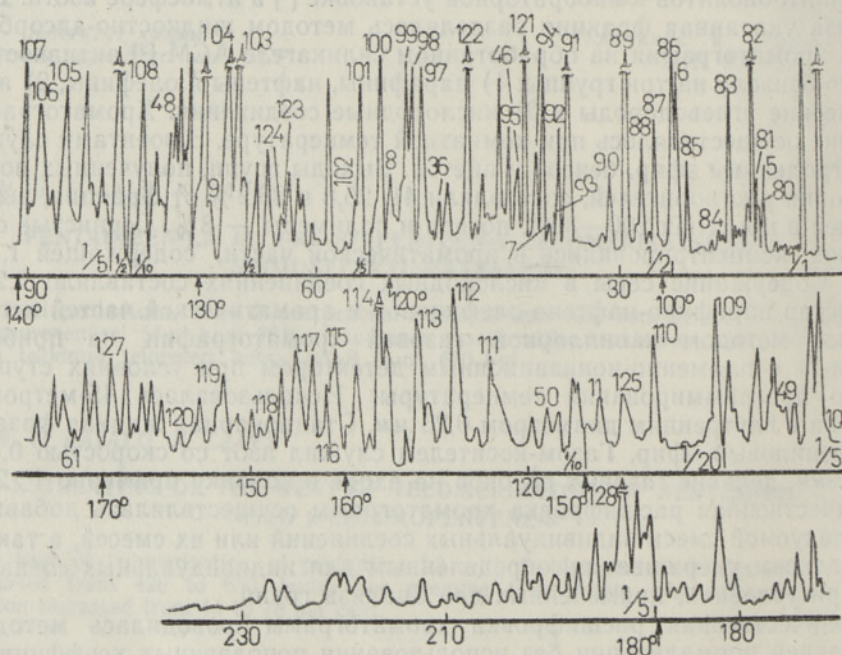


Рис. 2. Хроматограмма ароматической части фракции смолы грузинского липитобиолита, выкипающей в пределах 200—300 °С (45-метровая капиллярная колонка с полифениловым эфиром). Обозначение пиков соответственно таблице.

Состав фракции, выкипающей в пределах 200—300° С, смолы полукоксования грузинского липтобиолита

Номер пика	Углеводород	Индекс удерживания	Содержание, %	Номер пика	Углеводород	Индекс удерживания	Содержание, %	
1	2	3	4	1	2	3	4	
n-Алканы				Алкены-1				
1	n-Гексан	600	0,77	43	Нонен-1	920,7	0,05	
2	n-Гептан	700	0,60	44	Децен-1	1020,6	0,26	
3	n-Октан	800	0,80	45	Ундецен-1	1119,7	0,67	
4	n-Нонан	900	0,25	46	Додецен-1	1216,0	1,07	
5	n-Декал	1000	0,96	47	Тридецен-1	1316,3	1,51	
6	n-Ундекал	1100	2,53	48	Тетрадецен-1	1417,8	1,82	
7	n-Додекал	1200	3,54	49	Пентадецен-1	1518,6	0,79	
8	n-Тридекал	1300	4,31	50	Гексадецен-1	1620,1	0,47	
9	n-Тетрадекал	1400	3,09	51	Гептадецен-1	1720,3	0,12	
10	n-Пентадекал	1500	2,69	52	Октадецен-1	1820,6	0,09	
11	n-Гексадекал	1600	1,37	Сумма алкенов-1			6,85	
12	n-Гептадекал	1700	0,52	Алкены-2				
13	n-Октадекал	1800	0,10	53	транс-Нонен-2	937,2	0,04	
Сумма n-алканов				21,53	54	цис-Нонен-2	943,7	0,01
Изоалканы				55	транс-Децен-2	1038,0	0,09	
14	2-Метилгексан	653,8	0,01	56	цис-Децен-2	1043,7	0,07	
15	3-Метилгексан	668,5	0,01	57	транс-Ундецен-2	1136,1	0,24	
16	2-Метилгептан	753,7	0,02	58	цис-Ундецен-2	1141,9	0,15	
17	3-Метилгептан	764,5	0,01	59	транс-Додецен-2	1231,3	0,46	
18	2-Метилоктан	855,4	0,01	60	цис-Додецен-2	1237,0	0,27	
19	3-Метилоктан	864,6	следы	61	транс-Тридецен-2	1330,5	0,43	
20	2-Метилнонан	962,3	0,05	62	цис-Тридецен-2	1337,1	0,37	
21	3-Метилнонан	969,3	0,02	63	транс-Тетрадецен-2	1431,5	0,45	
22	2-Метилдекал	1061,7	0,22	64	цис-Тетрадецен-2	1438,4	0,30	
23	3-Метилдекал	1068,2	0,05	65	транс-Пентадецен-2	1533,0	0,23	
24	2-Метилундекал	1158,6	0,22	66	цис-Пентадецен-2	1540,8	0,15	
25	3-Метилундекал	1165,2	0,30	67	транс-Гексадецен-2	1634,7	0,14	
26	2-Метилдодекал	1256,7	0,41	68	цис-Гексадецен-2	1642,7	0,07	
27	3-Метилдодекал	1261,6	0,22	69	транс-Гептадецен-2	1735,3	0,06	
28	2-Метилтридекал	1352,7	0,38	70	цис-Гептадецен-2	1744,2	0,03	
29	3-Метилтридекал	1360,1	0,11	Сумма алкенов-2			3,56	
30	2-Метилтетрадекал	1451,9	0,38	Циклогексены				
31	3-Метилтетрадекал	1460,3	0,11	71	3-Пропилциклогексен-1	1015,2	0,01	
32	2-Метилпентадекал	1556,6	0,10	72	1-Пропилциклогексен-1	1023,4	0,03	
33	3-Метилпентадекал	1562,4	0,04	73	3-Бутилциклогексен-1	1115,1	0,04	
34	2-Метилгексадекал	1654,8	0,02	74	1-Бутилциклогексен-1	1121,2	0,09	
35	3-Метилгексадекал	1660,8	0,02	75	3-Пентилциклогексен-1	1210,7	0,05	
36	2-Метилгептадекал	1754,8	0,03	76	1-Пентилциклогексен-1	1218,2	0,27	
37	3-Метилгептадекал	1764,0	0,02	77	1-Гексилциклогексен-1	1322,1	0,05	
Сумма изоалканов				2,76	Сумма циклогексенов			0,54
Циклогексаны				Циклопентены				
38	Гексилциклогексан	1271,9	0,09	78	3-Пентилциклопентен-1	1071,3	0,02	
39	Гептилциклогексан	1371,4	0,23	79	3-Гексилциклопентен-1	1174,7	0,09	
40	Октилциклогексан	1473,8	0,25	Сумма циклопентенов			0,11	
Сумма циклогексанов				0,57				
Циклопентаны								
41	Гептилциклопентан	1265,4	0,35					
42	Октилциклопентан	1369,6	0,23					
Сумма циклопентанов				0,58				

1	2	3	4	1	2	3	4
Алкилароматические углеводороды				Нафталиновые углеводороды			
80	Этилбензол	1005,6	0,01	108	Нафталин	1439,5	0,37
81	<i>para</i> -Ксилол	1009,4	0,01	109	β -Метилнафталин	1554,4	0,98
82	<i>meta</i> -Ксилол	1015,9	0,03	110	α -Метилнафталин	1580,7	0,70
83	<i>орто</i> -Ксилол	1045,7	0,02	111	2-Этилнафталин	1652,7	0,42
84	<i>изо</i> -Пропилбензол	1058,1	следы	112	2,7-Диметилнафталин + 2,6-диметилнафталин + 1-этилнафталин + бифенил	1666,2	0,68
85	<i>n</i> -Пропилбензол	1090,5	0,01	113	1,7-Диметилнафталин	1681,5	0,52
86	1-Метил-3-этилбензол	1105,8	0,07	114	1,6-Диметилнафталин + 1,3-диметилнафталин + 2-метилбифенил	1696,9	1,11
87	1,3,5-Триметилбензол	1121,2	0,04	115	2,3-Диметилнафталин	1718,2	0,34
88	1-Метил-2-этилбензол	1132,8	0,06	116	1,4-Диметилнафталин	1726,3	0,29
89	1,2,4-Триметилбензол + декалин	1146,8	0,09	117	1,5-Диметилнафталин	1742,5	0,17
90	1-Метил-3-изопропилбензол	1157,2	0,03	118	1-Пропилнафталин	1764,6	0,14
91	1,2,3-Триметилбензол + метадилэтилбензол + 1-метил-3-пропилбензол	1188,1	0,13	119	α -Аллилнафталин	1776,1	0,08
92	<i>n</i> -Бутилбензол + 1-метил-2-изопропилбензол	1192,5	0,04	120	1,8-Диметилнафталин		
93	<i>para</i> -Диэтилбензол	1193,9	0,01		Сумма		5,99
94	1-Метил-2-пропилбензол	1208,8	0,04	121	Индан	1217,9	0,07
95	1,2-Диметил-4-этилбензол	1228,6	0,04	122	Инден	1255,9	0,09
96	1,2,4,5-Тетраметилбензол	1273,9	0,02	123	1-Метилинден	1361,8	0,02
97	1,2,3,5-Тетраметилбензол	1284,2	0,13	124	Тетралин	1364,4	0,05
98	1-Метил-3-бутилбензол	1289,9	0,09	125	Дифенилметан	1713,8	0,05
99	1-Метил-4-бутилбензол + амилбензол	1292,8	0,09	126	Аценафтен	1805,9	0,35
100	1-Метил-2-бутилбензол	1307,9	0,07	127	Флуорен	1925,6	0,41
101	1,2-Диметил-4-пропилбензол	1320,4	0,17		Сумма		1,04
102	1,2,3,4-Тетраметилбензол	1323,8	0,06		Всего идентифицировано		46,15
103	1,3-Диметил-5-бутилбензол	1387,6	0,17		Неидентифицированные углеводороды в парафино-нафтно-олефиновой и ароматической частях, а также сернистые соединения		20,63
104	Гексилбензол	1392,5	0,21		Кислородные соединения		25,20
105	<i>втор</i> -Октилбензол	1476,0	0,21		Потери + полимеры		8,02
106	1,3-Диметил-5-пентилбензол	1486,9	0,43				
107	Гептилбензол	1495,7	0,34				
	Сумма		2,62		Итого		100,00

Результаты

Итоговые данные о составе фракции смолы грузинского липтобиолита, выкипающей в пределах 200—300°, рассчитанные по результатам анализа парафино-нафтно-олефиновой и ароматической частей, приведены в таблице. Всего идентифицировано 127 соединений, составляющих

46,2% от фракции, выкипающей в пределах 200—300°. Основными компонентами в этой части являются *n*-алканы (21,5%), *n*-алкены (10,4%) и ароматические углеводороды (9,6%). Суммарное содержание алкилбензолов 2,6 и нафталинов 6%. Общее количество насыщенных углеводородов 25,4, а ненасыщенных — 11,1%. Количество *n*-алкенов-1 примерно в три раза меньше, чем *n*-алканов и в два раза больше, чем *n*-алкенов-2. Содержание *транс*-изомеров выше, чем *цис*-изомеров.

Преобладающими компонентами фракции, выкипающей в пределах 200—300°, являются *n*-ундекан (2,5%), *n*-додекан (3,5%), *n*-тридекан (4,3%), *n*-тетрадекан (3,1%), *n*-пентадекан (2,7%), *n*-гексадекан (1,4%), додецен-1 (1,1%), *n*-тридецен-1 (1,5%), *n*-тетрадецен-1 (1,8%), *n*-пентадецен-1 (0,8%) и β -метилнафталин (0,98%).

Суммарное содержание изоалканов 2,8%, среди которых преобладают монометилалканы с метильной группой в положениях 2 и 3. Циклопентановые и -гексановые углеводороды обнаружены в равных количествах (~0,6%). Были идентифицированы также некоторые циклогексеновые и -пентеновые углеводороды, количество которых составляло соответственно 0,5 и 0,1%.

Преобладающими компонентами среди идентифицированных ароматических углеводородов являются α - и β -метилнафталины (соответственно 0,7 и 1%), 2,6-, 2,7-диметилнафталины и 1-этилнафталин (всего 0,7%), 1,7-диметилнафталин (0,5%) и 1,6-, 1,3-диметилнафталины и 2-метилбифенил (всего 1,1%).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С. А., Эйзен О. Г., Орав А., Кунингас К., Иванов А., Барабанов А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 12 (1972).
2. Топчиев А. В., Исхакова Э. Х., Мусаев И. А., Галперн Г. Д., ХТТМ, № 11, 26 (1957).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/1 1972

SILVIA RANG, O. EISEN, ANNE ORAV, KAI KUNINGAS, TIJU TIHKMAA, A. IVANOV,
A. BARABANOV

GRUUSIA LIPTOBIOOLIIDIOLI FRAKTSIOONI 200—300° C KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFILISE ANALÜÜSI TULEMUSI

Gruusia liptobioliidi poolkoksistamisel laboratoorses seadmes saadud õlist destilleeriti fraktsioon keemispriiridega 200—300° C, mis jaotati vedeliku-adsorbentkromatograafilisel meetodil silikageelil ASM parafiinseks-naftenseks-olefiinseks ja aroomaatseks osaks ning hapnikuühendite kontsentraadiks. Kahe esimese grupi koostist uuriti kapillaargaasikromatograafia abil seadmel «Chrom-2», kasutades 45 m pikkust 0,25 mm läbimõõduga kapillaarkolonni, mis oli kaetud polüfenüüleetriga. Identifitseeriti 127 süsivesinikku, mis moodustavad 47% uuritud fraktsioonist. Peamisteks komponentideks on *n*-alkaanid C₁₁—C₁₆, *n*-1-alkeenid C₁₂—C₁₅, α - ja β -metüülnaftaliinid.

SILVIA RANG, O. EISEN, ANNE ORAV, KAI KUNINGAS, TIJU TIHKMAA, A. IVANOV, A. BARABANOV

ANALYSIS OF THE GEORGIAN LIPTOBIOLITE OIL FRACTION 200—300° C BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

The Georgian liptobiolite oil fraction 200—300° C was divided into paraffin-naphthenes-olefins, aromatics and oxygen compounds by the liquid adsorption chromatography on silicagel ASM. The two first hydrocarbon groups were analysed by capillary gas chromatography on Chrom-2 instrument. 45-m-long column (inner diameter 0.25 mm) with polyphenylether was used. As a result, 127 individual hydrocarbons have been determined quantitatively. The main components are *n*-alkanes C₁₁—C₁₆, *n*-alkenes C₁₂—C₁₅, α - and β -methylnaphthalenes.

Retention Time (min)	Peak Number	Identification
10.2	1	n-undecane
11.5	2	n-dodecane
12.8	3	n-tridecane
14.1	4	n-tetradecane
15.4	5	n-pentadecane
16.7	6	n-hexadecane
18.0	7	n-heptadecane
19.3	8	n-octadecane
20.6	9	n-nonadecane
21.9	10	n-eicosane
23.2	11	n-heneicosane
24.5	12	n-docosane
25.8	13	n-tricosane
27.1	14	n-tetracosane
28.4	15	n-pentacosane
29.7	16	n-hexacosane
31.0	17	n-heptacosane
32.3	18	n-octacosane
33.6	19	n-nonacosane
34.9	20	n-triacontane
36.2	21	n-dotriacontane
37.5	22	n-tetracontane
38.8	23	n-pentacosane
40.1	24	n-hexacosane
41.4	25	n-heptacosane
42.7	26	n-octacosane
44.0	27	n-nonacosane
45.3	28	n-triacontane
46.6	29	n-dotriacontane
47.9	30	n-tetracontane
49.2	31	n-pentacosane
50.5	32	n-hexacosane
51.8	33	n-heptacosane
53.1	34	n-octacosane
54.4	35	n-nonacosane
55.7	36	n-triacontane
57.0	37	n-dotriacontane
58.3	38	n-tetracontane
59.6	39	n-pentacosane
60.9	40	n-hexacosane
62.2	41	n-heptacosane
63.5	42	n-octacosane
64.8	43	n-nonacosane
66.1	44	n-triacontane
67.4	45	n-dotriacontane
68.7	46	n-tetracontane
70.0	47	n-pentacosane
71.3	48	n-hexacosane
72.6	49	n-heptacosane
73.9	50	n-octacosane
75.2	51	n-nonacosane
76.5	52	n-triacontane
77.8	53	n-dotriacontane
79.1	54	n-tetracontane
80.4	55	n-pentacosane
81.7	56	n-hexacosane
83.0	57	n-heptacosane
84.3	58	n-octacosane
85.6	59	n-nonacosane
86.9	60	n-triacontane
88.2	61	n-dotriacontane
89.5	62	n-tetracontane
90.8	63	n-pentacosane
92.1	64	n-hexacosane
93.4	65	n-heptacosane
94.7	66	n-octacosane
96.0	67	n-nonacosane
97.3	68	n-triacontane
98.6	69	n-dotriacontane
99.9	70	n-tetracontane
101.2	71	n-pentacosane
102.5	72	n-hexacosane
103.8	73	n-heptacosane
105.1	74	n-octacosane
106.4	75	n-nonacosane
107.7	76	n-triacontane
109.0	77	n-dotriacontane
110.3	78	n-tetracontane
111.6	79	n-pentacosane
112.9	80	n-hexacosane
114.2	81	n-heptacosane
115.5	82	n-octacosane
116.8	83	n-nonacosane
118.1	84	n-triacontane
119.4	85	n-dotriacontane
120.7	86	n-tetracontane
122.0	87	n-pentacosane
123.3	88	n-hexacosane
124.6	89	n-heptacosane
125.9	90	n-octacosane
127.2	91	n-nonacosane
128.5	92	n-triacontane
129.8	93	n-dotriacontane
131.1	94	n-tetracontane
132.4	95	n-pentacosane
133.7	96	n-hexacosane
135.0	97	n-heptacosane
136.3	98	n-octacosane
137.6	99	n-nonacosane
138.9	100	n-triacontane
140.2	101	n-dotriacontane
141.5	102	n-tetracontane
142.8	103	n-pentacosane
144.1	104	n-hexacosane
145.4	105	n-heptacosane
146.7	106	n-octacosane
148.0	107	n-nonacosane
149.3	108	n-triacontane
150.6	109	n-dotriacontane
151.9	110	n-tetracontane
153.2	111	n-pentacosane
154.5	112	n-hexacosane
155.8	113	n-heptacosane
157.1	114	n-octacosane
158.4	115	n-nonacosane
159.7	116	n-triacontane
161.0	117	n-dotriacontane
162.3	118	n-tetracontane
163.6	119	n-pentacosane
164.9	120	n-hexacosane
166.2	121	n-heptacosane
167.5	122	n-octacosane
168.8	123	n-nonacosane
170.1	124	n-triacontane
171.4	125	n-dotriacontane
172.7	126	n-tetracontane
174.0	127	n-pentacosane

...the results of the analysis of the Georgian liptobiolite oil fraction 200—300° C. The main components are *n*-alkanes C₁₁—C₁₆, *n*-alkenes C₁₂—C₁₅, α - and β -methylnaphthalenes.