

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ И МЕТОДИКЕ АНАЛИЗА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ЛИГРОИНОВЫХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

О. ЭЙЗЕН,

кандидат технических наук

С. РАНГ,

кандидат химических наук

Ю. ЭЙЗЕН

Из индивидуальных соединений сланцевой смолы, кроме легких ароматических углеводородов, содержащихся в газбензине камерных печей, могут найти применение в первую очередь имеющиеся в большом количестве непредельные углеводороды с нормальной цепью. В настоящей работе приводятся данные о химическом составе непредельных углеводородов фракции сланцевой смолы 150—215°. Работа является продолжением опубликованных ранее исследований [1].

Количественное определение индивидуального состава непредельных углеводородов во фракции выше 120° является весьма сложной задачей, требующей вполне современной методики исследования и большого количества эталонных веществ. Анализ затруднен большим количеством возможных изомеров олефинов (нормальные 1,2,3-олефины, изоолефины, *цис*- и *транс*-изомеры, циклоолефины, моно- и диолефины), этим обстоятельством и обусловлено отсутствие данных о большинстве изомерных соединений. Второй трудностью является относительно высокая неустойчивость непредельных углеводородов и их склонность к изомеризации.

Для решения вышеуказанной задачи необходимо изучать физико-химические и спектральные показатели индивидуальных олефинов, а также методы их анализа и выделения.

Основной задачей методики, избранной авторами, было разделение весьма сложной исходной смеси на фракции с постепенно уменьшающимся числом компонентов. Затем авторы попытались в узких фракциях с малым числом компонентов идентифицировать имеющиеся соединения. Данные об исходной смоле и ее предварительной обработке содержатся в наших других работах [2]. Выход фракции 150—215° из суммарной смолы составлял 5,6%. Фракция 150—200° составляет от количества обесфеноленного бензина (конец кипения при 200°) 27,5%. Легкие фракции (конец кипения при 215°) можно разделять на части в следующих соотношениях: до 67° — 14%; 67 ÷ 150° — 52%; 150 ÷ 200° — 25%; 200 ÷ 215° — 9%.

Из фракций 150—200° и 200—215° непредельные углеводороды выделялись методом элюентной хроматографии. На основе данных хроматографирования был рассчитан состав фракции 150—215°:

парафиновых и нафтеновых углеводородов	25,2%;
олефиновых углеводородов	42,3%;
ароматических углеводородов	23,0%;
кислородных соединений	9,5%.

Олефиновые углеводороды составляют по данным группового состава 42,3% от фракции 150—215°.

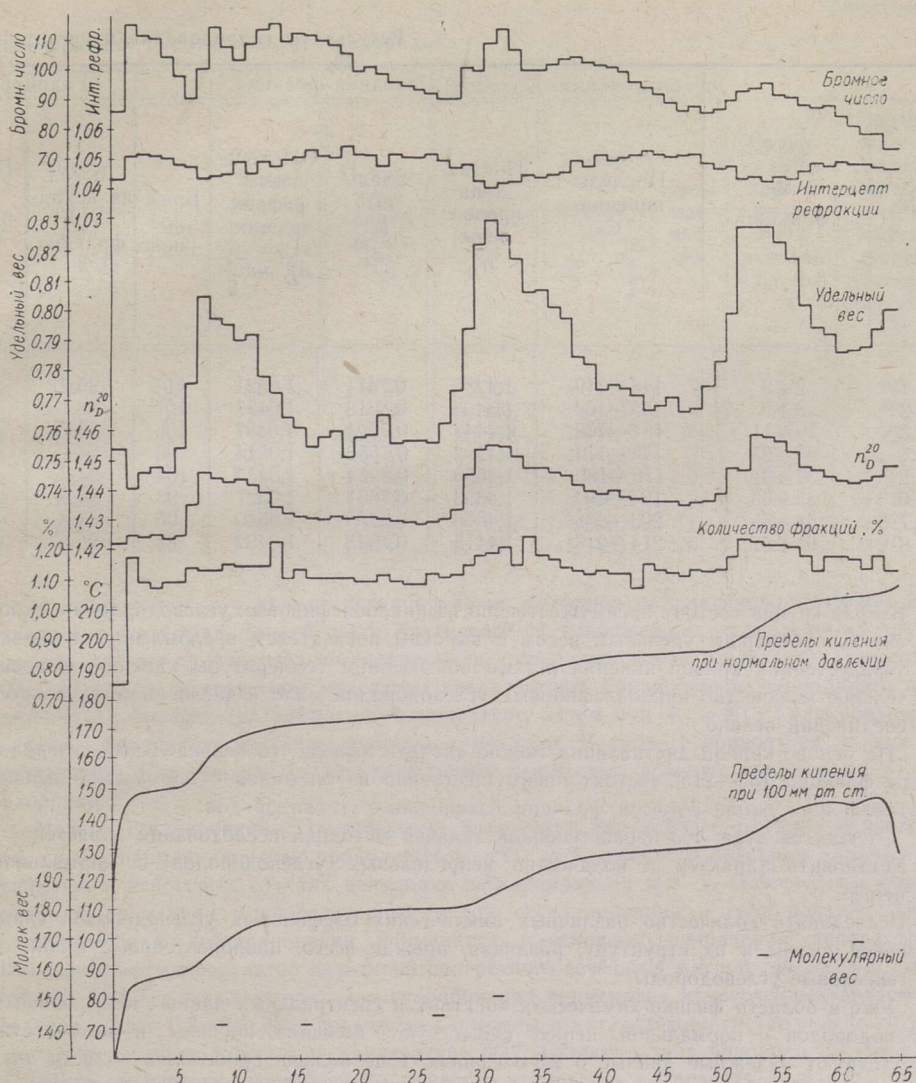


Рис. 1. Физико-химические показатели узких фракций олефинов фракции 150–215° бензина туннельных печей.

Выделенные путем хроматографирования непредельные углеводороды перегонялись на узкие фракции в вакууме при остаточном давлении 100 мм рт. ст. Для узких фракций определялись физико-химические константы и снимались спектры. Изучение изменений физико-химических констант (рис. 1) позволяет сделать вывод о возможности разделения фракции олефиновых углеводородов на две основные группы:

- 1) Первая группа состоит из небольшого числа индивидуальных олефиновых углеводородов. На рис. 1 эта группа характеризуется горизонтальным ходом кривой кипения с медленным повышением температуры. Горизонтальный ход кривой кипения показывает наличие октена-1 и октена-2,3...; нонена-1 и нонена-2,3...; децена-1 и децена-2,3...; ундецена-1 и ундецена-2,3... и, наконец, додецена-1 и додецена-2,3... (Под 2,3... олефинами подразумевается сумма всех 2,3,4- и т. д. непредельных углеводородов и их *цис*- и *транс*-изомеров.)

Результаты гидрирования и дегидрирования

№	№ фракции	Пределы кипения, °С	Исходная фракция				Гидрированная	
			Показатель преломления n_D^{20}	Удельный вес d_4^{20}	Интерцепт рефракции $n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2}$	Бромное число	Выход из исходной фракции, %	Показатель преломления n_D^{20}
1	2+3	146—149	1,4256	0,7471	1,0521	114	95,2	1,4136
2	8+9	155—164	1,4463	0,8013	1,0457	107	88,1	1,4352
3	10+11	164—168	1,4447	0,7921	1,0487	106	83,7	1,4328
4	24+25	174—174	1,4292	0,7556	1,0514	96	64	1,4180
5	31+32	176—180	1,4560	0,8254	1,0433	104	94,2	1,4416
6	45+46	194—194	1,4353	0,7661	1,0527	93	94,5	1,4246
7	54+55	203—205	1,4572	0,8265	1,0540	96	64,3	1,4479
8	61+62	214—214	1,4413	0,7843	1,0492	83	96,5	1,4353

2) Вторая группа состоит преимущественно из циклоолефиновых углеводородов с относительно большим удельным весом и высоким показателем преломления, и характеризуется на кривой кипения резким повышением температуры кипения. Относительное количество циклоолефиновых углеводородов мало и число индивидуальных соединений велико.

На основе кривой дистилляции можно сделать вывод, что непредельные углеводороды фракции 150—215° состоят преимущественно из олефинов с нормальной цепью, составляющих около $\frac{2}{3}$ всей фракции олефиновых углеводородов.

Отсюда следует, что первостепенной задачей методики исследования является:

1. Установить характер и количество непредельных углеводородов с нормальной цепью.
2. Исследовать количество различных циклических олефиновых углеводородов сланцевой смолы и их структуру, различая, прежде всего, циклопентеновые и циклогексеновые углеводороды.

Уже в области физико-химических констант и спектральных данных непредельных углеводородов с нормальной цепью существуют большие пробелы и неточности. Отсутствуют надежные данные о 2,3-олефинах. Еще больше пробелов в области циклопентеновых и циклогексеновых углеводородов. В связи с этим авторами были начаты работы по их синтезу¹, определению физико-химических констант и изучению спектральных закономерностей. Были синтезированы соединения ряда 1-алкил-циклопентена-1, 1-алкил-циклогексена-1 и 3-алкил-циклогексена-1. В качестве алкилрадикалов были метиловая, этиловая, пропиловая, изопропиловая, бутиловая, пентиловая, изопентиловая, гексиловая и гептиловая группы.

Из-за недостаточного количества имеющихся в наличии эталонных веществ, авторы старались применять методы, с помощью которых оказалось возможным превратить олефиновые углеводороды либо в парафиновые, либо в ароматические углеводороды. Для идентификации последних открылись новые возможности, и получаемые результаты могут оказать существенную помощь в деле выяснения структуры непредельных углеводородов. Так как методы идентификации ароматических углеводородов разработаны более основательно, то прочим методом следует предпочесть метод дегидрирования циклогексеновых углеводородов. Получаемые ароматические углеводороды определяются хроматографически, газохроматографически или посредством спектрального анализа. С целью получения необходимых эталонов были синтезированы 45 алкилбензолов $C_9 - C_{12}$.¹

Таблица 1

некоторых фракций олефиновых углеводородов

фракция			Дегидрированная фракция						
Удельный вес d_4^{20}	Интерцепт рефракции $n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2}$	Бромное число	Выход из гидрированной фракции, %	Показатель преломления n_D^{20}	Удельный вес d_4^{20}	Интерцепт рефракции $n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2}$	Бромное число	Содержание ароматических углеводородов, %	Содержание парафиновых и наftenовых углеводородов, %
0,7356	1,0456	17	85	1,4135	0,7353	1,0459	2	3	97
0,7950	1,0377	39	84,4	1,4420	0,7961	1,0439	4	20	80
0,7873	1,0392	38	90,2	1,4381	0,7868	1,0447	6	16	84
0,7430	1,0465	10	92,0	1,4188	0,7440	1,0468	6	5	95
0,8066	1,0383	36	88,0	1,4499	0,8080	1,0459	9	18	82
0,7579	1,0457	17	95,5	1,4269	0,7601	1,0468	8	8	92
0,8217	1,0371	50	85,6	1,4496	0,8106	1,0443	11	18	82
0,7753	1,0457	28	86,6	1,4331	0,7703	1,0480	10	9	91

В связи с тем, что прямое дегидрирование олефинов на платиново-железном катализаторе по методу Ландсберга и Казанского [3] сопряжено с определенными трудностями, авторы предварительно гидрировали углеводороды в автоклаве при давлении 100—120 кг/см² на скелетном никелевом катализаторе. Гидрирование проводилось постепенно — сначала при комнатной температуре, затем при 40 и 80°. Гидрированные олефины дегидрировались вышеназванным методом. В табл. 1 приводятся данные о результатах гидрирования и дегидрирования некоторых фракций олефиновых углеводородов.

Метод дегидрирования Ландсберга и Казанского не свободен от ряда недостатков, как, например: большая продолжительность, необходимость большого количества вещества, в некоторых случаях неполнота дегидрирования и т. д. Поэтому мы разработали и применяли микрореакторный метод дегидрирования и гидрирования. При гидрировании и дегидрировании применялся в основном одинаковая аппаратура. Использовался микрореактор величиной поперечного сечения 4 мм, длиной 300 мм, вмещавший 1—1,5 г катализатора. Для гидрирования применялся измельченный диатомит (величина зерен 0,2—0,4 мм); содержание платины в катализаторе составляло 5—10%. Гидрирование проводилось при температуре 200°. Скорость тока водорода составляла 60 мл/мин. Количество исследуемого вещества колебалось в пределах 3—8 мкл.

Дегидрирование происходило на платиновом катализаторе в токе гелия при температуре 325—350°.

В установке исследуемое вещество проходило вместе с газом-носителем через реактор, после чего поступало в хроматографическую колонку, где происходило разделение компонентов катализата. Такая методика позволяет в течении одной операции проводить реакцию и идентифицировать соединения.

Методом микрореакторного гидрирования и дегидрирования исследовались все 65 фракций олефиновых углеводородов. На основе полученных результатов можно определить индивидуальный состав циклогексеновых углеводородов. Открытым остается только вопрос о положении двойной связи по отношению к алкильной группе. Наличие данных о времени удерживания цикlopentanовых углеводородов позволяет сделать заключение и о соединениях цикlopентенового ряда.

Сопоставление результатов определения олефиновых углеводородов с нормальной цепью как с методом гидрирования и дегидрирования узких фракций, так и с методом определения состава суммарной фракции олефиновых углеводородов 150—215°.

¹ Синтез проводили научные сотрудники В. Каск, И. Пыдер и Э. Уск.

указывает на согласие этих данных. Результаты, полученные непосредственно путем газохроматографического метода, несколько завышены. Однако, отказаться от этого метода нельзя, так как на основе этого метода определяются *n*-парафиновые углеводороды, 1-олефины, а также 2,3-...олефины. Результаты определения различными методами приведены в табл. 2.

Из данных таблицы наиболее близкими к истинным являются данные третьей графы. Они весьма близки к данным анализа суммарной фракции. Результаты определения циклогексеновых углеводородов различными методами приведены в табл. 3.

Таблица 2

Содержание (в %) нормальных углеводородов в олефиновой фракции 150—215°, определенное различными методами

Соединения	На основе кривой дистилляции	Рассчитано по данным анализа узких фракций	Макродегидрирование исходной фракции 150—215°	Непосредственно газохроматографически	Микрореакторное	
					дегидрирование	гидрирование
C ₈	—	0,31	0,2	0,5	0,3	0,3
C ₉	8	7,35	7,6	8,9	7,1	6,2
C ₁₀	27	23,77	25,3	25,6	22,0	21,0
C ₁₁	18	18,29	18,0	22,8	17,0	17,8
C ₁₂	12	10,17	7,8	11,7	9,3	10,4
Всего	65	59,89	58,9	69,5	55,7	55,7

Определение индивидуального состава высших олефиновых углеводородов непосредственно методом газохроматографии связано с большими трудностями. Из литературных данных о газохроматографическом анализе олефиновых углеводородов следует, что уже о разделении моноолефинов C₆—C₈ опубликовано весьма мало работ, а разделению олефинов C₉—C₁₂ до конца 1961 года вообще не посвящено ни одной систематической исследовательской работы. Из-за большого числа возможных индивидуальных соединений разделение неполно, нехватает также данных о калибровке. В случае широкой фракции 150—215° нельзя получить методом газохроматографии сколько-нибудь надежных данных о содержании олефиновых углеводородов. Лучшие результаты дает анализ узких фракций, при этом можно проследить изменение количества исследуемых индивидуальных соединений и их групп в соответствии с изменением температурных пределов фракций. Несмотря на то, что газохроматография является одним из наиболее эффективных применяемых в настоящее время современных методов разделения органических соединений, добиться с ее помощью полного разделения индивидуальных непредельных углеводородов, даже в случае узких фракций, до сих пор не удалось.

В настоящей работе в качестве неподвижной фазы был использован полиэтиленгликоль фирмы Мерк (молекулярный вес 4000), кроме того применялись β-, β'-тиодипропионитрил, дифенилформамид и другие синтезированные нами стационарные фазы.

Таблица 3

Содержание циклогексеновых углеводородов в некоторых фракциях, определенное макро- и микрореакторным методом дегидрирования

№ фракции	Содержание циклогексеновых углеводородов, %		
	классическим макродегидрированием [3]		микрореакторным дегидрированием и газохроматографированием
	рассчитано по данным рефракции	хроматографированием на силикагеле	
2+3	0	3	3
8+9	11	20	19
10+11	8	16	13
24+25	1	5	3
31+32	15	18	22
45+46	3	8	7
54+55	3	18	18
61+62	0	9	5
Исходная смесь	—	—	—
150—215°	—	13	12

Длина колонок 6 м, внутренний диаметр 4 мм. Температура 150°, скорость потока водорода 70 мл/мин. Хроматографирование проводилось на газохроматографе УХ-1 Таллинского завода измерительных приборов.

Из данных непосредственного газохроматографического анализа узких фракций следует, что в непредельных углеводородах могут быть выделены олефины с нормальной цепью, составляющие 59—65% от всех непредельных углеводородов (см. табл. 4). Олефины с нормальной цепью обуславливают появление на газохроматограмме трех пиков. Первый пик характеризует наличие преимущественно 1-олефинов с некоторыми примесями. Второй и третий пики обусловлены наличием *цис*- и *транс*-изомеров 2- и 3-... олефинов. Например, присутствие в исследуемой смеси гептена-1, -2 и -3 обуславливает появление на хроматограмме трех пиков:

первый с наименьшим временем удерживания, вызванный присутствием гептена-1 и *транс*-гептена-3; второй обусловлен наличием *транс*-гептена-2 и *цис*-гептена-3 и, наконец, третий пик вызван присутствием *цис*-гептена-2. Отдельной группой идентифицируются на газохроматограммах нормальные парафины, как нонан, декан и т. д., попавшие во фракции олефиновых углеводородов при элюентном хроматографировании.

Транс-2,3-... изомеры олефинов с нормальной структурой концентрируются в газохроматографическую фракцию, выделяющуюся перед фракцией, обогащенной *цис*-изомерами одноименных олефинов. Как в дальнейшем будет показано, эти данные согласуются с результатами инфракрасного спектрального анализа.

Прямой газохроматографический анализ циклопентеновых и циклогексеновых углеводородов возможен лишь постольку, поскольку имеются литературные данные о временах удерживания или синтезированные эталонные углеводороды. Неполнота этих материалов делает вполне обоснованным определение циклогексеновых углеводородов методом дегидрирования, описанным выше.

Наиболее богатую информацию при спектральном определении олефиновых углеводородов дают инфракрасные спектры.

При рассмотрении инфракрасных спектров в очередном порядке фракций с прослеживанием хода изменений различных олефиновых групп с ростом пределов кипения выясняется следующее:

1) Обусловленные олефиновыми связями максимумы инфракрасных спектров характеризуются преимущественно следующими волновыми числами: 1640, 990, 910, 965, 890, 675—730 см^{-1} , которым отвечают валентные колебания связи $>C=C<$, группировки $RCH=CH_2$, $RCH=CHR$ *транс*- и *цис*-олефины и непредельные связи $RR'C=CH_2$ и $RR'C=CHR$.

2) Основной непредельной группой во фракции 150—215° сланцевой смолы является *транс*- $R-CH=CH-R$, которая присутствует непрерывно во всем указанном пределе температур. Количественные максимумы этой группировки находятся в пределах кипения *n*-2,3-... децена, *n*-2,3-... ундецена и *n*-2,3-... додецена. Максимум представлен также в так называемых переходных фракциях кривой кипения, содержащих в большом количестве циклических олефинов. Следовательно, и части циклических непредельных углеводородов дают сильно выраженные максимумы в области 965 см^{-1} .

3) Значительно слабее представлены максимумы *цис*-олефинов $R-CH=CH-R$ в пределах кипения 150—215°. При этом максимум *цис*-олефинов всегда следует за максимумом *транс*-олефинов. Отсюда следует, что в общем *транс*-олефины сланцевой смолы кипят ниже, чем одноименные *цис*-олефины. Не исключено, что наряду с *цис*-олефинами с нормальной цепью в соответствующих фракциях присутствует известное количество циклоолефинов с *цис*-структурой.

4) Второй олефиновой группировкой, сильно представленной в сланцевой смоле, являются олефины типа $R-CH=CH_2$. Максимумы 1-олефинов расположены в области волновых чисел 910 и 990 см^{-1} . На кривой кипения 150—215° имеются четыре максимума непредельных олефинов, отвечающие точкам кипения нонена-1, децена-1, ундецена-1 и додецена-1. Во фракциях (на рис. 1) 20—32, 46—52 и 65, согласно данным инфракрасных спектров, олефины-1 отсутствуют. С этим согласуются также газохроматографические данные.

5) Очень слабо представлены олефины $RR_1C=CH_2$; слабые максимумы наблюдаются в тех же пределах температур кипения, что и у *транс*- $R_1-CH=CH-R$ олефинов. Олефины типа $RR_1C=CHR$, дающие максимумы в пределах волновых чисел $810-840\text{ см}^{-1}$, представлены в небольшом количестве в областях температур кипения циклоолефинов. Тем самым указанные олефины представлены преимущественно

в виде структуры  или  . Возможна, конечно, и изоолефиновая структура.

6) Валентное колебание группировки $>C=C<$ в области 1640 см^{-1} представлено более сильно в пределах кипения, отвечающих максимумам 1-олефинов.

7) Максимумы в области волнового числа 725 см^{-1} , указывающего на присутствие длинных углеводородных цепей, выражены во фракциях, где максимально представлены нормальные олефины.

Максимум 725 см^{-1} является наименьшим в области, где представлены количественные максимумы циклоолефиновых углеводородов.

8) Максимум некоторых фракций в области волнового числа 1710 см^{-1} обусловлен наличием группы $>CO$. Так как в данной спектральной области максимумы олефиновых углеводородов выражены слабо, то можно предполагать, что в ходе процесса исследования последние окислялись под действием кислорода воздуха. Из имеющихся немногих данных весьма трудно сделать какие-либо заключения, однако, весьма вероятно, что окислению быстрее всего подвергаются области, содержащие больше всего циклоолефиновых углеводородов.

Результаты обработки обширного материала, полученного при применении указанных методов, помещены в табл. 4, содержащей суммарные данные о химическом составе непредельных углеводородов фракции $150-215^\circ$ эстонской сланцевой смолы.

На основе данных табл. 4 можно сделать следующие заключения:

1) Впервые приводится количественный индивидуальный состав и структура непредельных углеводородов более тяжелых фракций сланцевого бензина. Идентифицировано с определением химической структуры 70% от состава концентрата непредельных углеводородов.

2) Аналогично бензину, кипящему до 150° [1], основную часть фракции и здесь составляют углеводороды с нормальной цепью. По сравнению с 1-олефинами, которые были преобладающими компонентами во фракции сланцевого бензина, кипящей до 150° , в данной фракции преобладают олефины с двойной связью в середине цепи. Большие всего содержится во фракции $150-215^\circ$ деценов с нормальной цепью, составляющих 24% от концентрата непредельных углеводородов.

3) Циклогексеновые углеводороды составляют до 12% от состава концентрата. По химической структуре идентифицировано 7% фракции или 60% количества циклогексенов. Производные циклогексена весьма многочисленны. При этом ни одно индивидуальное соединение особенно не превышает остальных по количеству. Содержание циклогексенов с нормальной цепью значительно превосходит содержание циклогексенов, обладающих изоструктурой в боковых цепях. Из соединений с изоструктурными боковыми цепями были найдены лишь 1-метил-4-изопропилциклогексены и изопропилциклогексены. При этом, изопропилциклогексенов по количеству примерно в 8 раз меньше циклогексенов с нормальной цепью. Среди циклических олефиновых углеводородов наибольшее количество приходится на долю 1-алкил-циклогексенов-1, что согласуется и с термодинамическими закономерностями. Из компонентов с большим содержанием присутствуют пропил-, бутил-, и пентилциклогексены, все примерно в одинаковом количестве. Из более существенных по содержанию компонентов следует еще назвать метилпропил-, метилбутил- и диметилэтилциклогексены. Преобладают положения 1,2; 1,4; и 1,2,4, гораздо реже встречаются боковые цепи в положениях 1,3,5 и 1,3.

4) Менее всего идентифицированы циклопентены. В большом количестве присутствуют 1-бутил-, 1-пентил-, 1-гексилциклопентены-1. Идентифицированная часть составляет лишь 5,1% от всего количества олефиновых углеводородов.

Химический состав непредельных углеводородов фракции 150—215° сланцевой

смолы

№	Идентифицированное соединение	Содержание, %		
		в хромато- графическом концентрате	на олефино- вых углево- дородов	во фракции 150—215°
1.	Октан	0,07	—	—
2.	Октен-1	0,07	0,08	0,08
3.	Октен-2,3...	0,17	0,19	0,08
4.	Нонан	1,15	—	—
5.	Нонен-1	2,25	2,50	1,06
6.	Нонен-2,3...	3,95	4,40	1,86
7.	Декан	2,28	—	—
8.	Децен-1	9,27	10,33	4,37
9.	Децен-2,3...	12,22	13,60	5,77
10.	Ундекан	1,86	—	—
11.	Ундецен-1	7,37	8,20	3,46
12.	Ундецен-2,3...	9,06	10,08	4,26
13.	Додекан	0,88	—	—
14.	Додецен-1	4,81	5,35	2,26
15.	Додецен-2,3...	4,48	4,98	2,12
Всего нормальных углеводородов		59,89	59,71	25,27
Всего 1-олефинов		23,77	26,46	11,18
Всего 2,3...олефинов		29,88	33,25	14,09
16.	1-Бутилциклопентен-1	1,23	1,37	0,58
17.	1-Пентилциклопентен-1	1,05	1,17	0,50
18.	1-Гексилциклопентен-1	2,26	2,52	1,07
Всего обнаружено циклопентенов		4,54	5,06	2,15
19.	Этилциклогексены	0,05	0,06	0,03
20.	o-Диметилциклогексены	0,01	0,01	0,004
21.	n-Пропилциклогексены	0,62	0,69	0,29
22.	Изопропилциклогексены	0,08	0,09	0,04
23.	1-Метил-2-этилциклогексены	0,38	0,42	0,18
24.	1-Метил-3-этилциклогексены	0,36	0,40	0,17
25.	1-Метил-4-этилциклогексены			
26.	1,2,4-Триметилциклогексены	0,42	0,47	0,20
27.	1,4,5-Триметилциклогексен-1	следы	следы	следы
28.	3-Метил-1-этилциклогексен-1	0,01	0,01	0,004
29.	5-Метил-1-этилциклогексен-1			
30.	1-Пропилциклогексен-1	0,30	0,33	0,14
31.	3-Пропилциклогексен-1			
32.	1,3,5-Триметилциклогексены	0,07	0,08	0,03
33.	1-Метил-2n-пропилциклогексены	0,69	0,77	0,33
34.	1-Метил-3n-пропилциклогексены	0,06	0,07	0,03
35.	1-Метил-4n-пропилциклогексены	0,29	0,32	0,13
36.	1-Метил-4-изопропилциклогексены	0,13	0,14	0,06
37.	Гексагидроиндены	0,31	0,34	0,14
38.	n-Бутилциклогексены	0,68	0,76	0,32
39.	Диэтилциклогексены	0,03	0,03	0,01
40.	1-Метил-4-бутилциклогексены	0,22	0,24	0,11
41.	1-Метил-2-бутилциклогексены	0,19	0,21	0,09
42.	Диметилэтилциклогексены	0,71	0,79	0,33
43.	1,2-Диметил-4-этилциклогексены			
44.	1,4-Диметил-2-этилциклогексены	0,07	0,08	0,03
45.	1,3-Диметил-2-этилциклогексены			
46.	1,3,5-Триметил-2-этилциклогексены	0,10	0,11	0,05
47.	1,3-Диметил-5n-пропилциклогексены	0,66	0,73	0,32
48.	1-Пентилциклогексен-1			
Всего циклогексенов		6,44	7,15	3,04
Всего идентифицировано		70,87	71,92	30,46
Неидентифицированных изоолефино- вых, циклопентеновых и циклогек- сеновых углеводородов		29,13	28,08	11,84
Всего		100,00	100,00	42,30

В ходе разделения групп углеводов путем хроматографирования на силикагеле небольшая часть предельных углеводов переходит во фракцию непредельных углеводов. Это отражено в данных табл. 4.

Среди 30% неидентифицированных углеводов, судя по различным физико-химическим константам, преобладают производные циклопентенового ряда. В меньшем количестве содержатся непредельные углеводороды с изоструктурой. Вероятно присутствие 2-метилоктена-2, 2-метилнонена-2 и 2-метилдецена-2.

Качественно было подтверждено присутствие 1,2,3-триметилциклогексенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзен О. Г., Ранг С. А. О химическом составе олефиновых углеводов сланцевой смолы. Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 4, АН Эст. ССР, Таллин, 1961, стр. 200.
2. Эйзен О. Г., Ранг С. А., Арумеел Э. Х. О химическом составе парафино-нафтеновой части фракции 150—215° сланцевой смолы. Химия и технология топлив и масел, № 5, 1963.
3. Ландсберг Г. С., Бажулин, П. А., Казанский Б. А. и др. Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом. М., Изд. АН СССР, 1959.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16. IV 1963

PÕLEVKIVIÖLI LIGROIINFRAKTSIOONI KÜLLASTAMATA SÜSIVESINIKE KEEMILISEST KOOSTISEST JA ANALÜÜSIMETOODIKAST

O. Eisen,
tehnikateaduste kandidaat

S. Rang,
keemiateaduste kandidaat

J. Eisen

Resümee

Eesti põlevkiviõli fraktsioonist 150—215° eraldati küllastamata süsivesinikud (42,3% fraktsioonist) silikageelil kromatografeerimisega ja rektifitseeriti kitsasteks fraktsioonideks. Saadud fraktsioonides määrati küllastamata süsivesinike keemiline koostis gaasikromatograafiliselt, mikroreaktorimeetodil hüdrogeenimise ja dehüdrogeenimisega ning infrapunase spektraalanalüüsiga.

Esmakordselt antakse eesti põlevkiviõli fraktsiooni 150—215° küllastamata süsivesinike kvantitatiivne individuaalne koostis ja struktuur.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
16. IV 1963

VON DER CHEMISCHEN ZUSAMMENSETZUNG UND DEN ANALYSEMETHODEN
OLEFINISCHER KOHLENWASSERSTOFFE DER LIGROINFRAKTION
DES BRENNSCHIEFERÖLS

O. Eisen, S. Rang, J. Eisen

Zusammenfassung

Aus dem Benzin der Tunnelöfen von Kiviöli wurde eine Fraktion destilliert, deren Siedebereich zwischen 150—215° lag. Diese Fraktion wurde mit Hilfe der Chromatographie auf Silikagel in drei Teile zerlegt: einen paraffinisch-naphthenischen, einen olefinischen (42,3%) und einen aromatischen. Ein Konzentrat der olefinischen Kohlenwasserstoffe wurde zu engen Fraktionen rektifiziert. Vermittels der Infrarotspektroskopie, Gaschromatographie und im Mikroreaktor durchgeführter Hydrier- und Dehydrierverfahren wurde die individuelle und strukturelle Zusammensetzung dieser olefinischen Kohlenwasserstoffe bestimmt.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 16. April 1963