

## KAMBERAHJUDES TOODETUD PÕLEVKIVIÕLI AROMAATSETE ÜHENDITE KEEMILISEST KOOSTISEST

### I. ARRO

Aromaatsed süsivesinikud on tähtsaks tooraineks mitmesuguste vaikude, plastmasside värvide jne. tootmisel. Aromaatsete ühendite hulk koksitööstuses ei ole enam küllaldane rahuldama tänapäeva keemiatööstuse nõudeid. Seetõttu on tekkinud vajadus avastada ning uurida ka teisi tooraineliike. Baasiks aromaatsete ühendite tootmisele Eesti NSV-s on põlevkivitööstus. Mitmesugustest põlevkivi utteproduktidest sisaldab kõige enam aromaatsid ühendeid kamberahjudes toodetud põlevkiviõli.

Seni on kamberahjudes toodetud vedelate utteproduktide süsivesinikosa keemilise koostise uurimisel piiratud peamiselt gaasbensiin analüüsiga [1, 2, 3]. Oli raskemast osast on määratud ainult üksikuid komponente [4-6]. Süstemaatilise analüüsi kohta puuduvad andmed.

Käesoleva töö eesmärgiks on määrata kamberahjudes toodetud põlevkiviõli grupiline koostis ja iseloomustada aromaatsid süsivesinikke nende keemilise koostise järgi. Aromaatsete süsivesinike analüüs teostati kahes osas: 1) alküülbensoole, naftaliini, metüül-naftaliini ja dimetüül-naftaliini, mis keemiatööstuse toorainena on olulisemad, uuriti gaasikromatograafiliselt ja määrati nende individuaalkoostis; 2) kõrgemal temperatuuril keevaid fraktsioone analüüsiti õhukese kihilise kromatograafia ja ultraviolettspektromeetria abil ning identifitseeriti tähtsamad aromaatsed struktuurid.

### Eksperimentaalne osa

Analüüsimisele võeti kamberahjudes toodetud põlevkiviõli, mille füüsikalise-keemiline karakteristika oli järgmine:

erikaal $d_{20}^{20}$	1,0336
murdamisnäitaja $n_D^{20}$	1,6885
elementaarkoostis, %:	
H	7,54
C	85,9
S	0,91
O+N	5,65

Oli üldise grupilise koostise määramiseks, olenevalt keemistemperatuurist, destilleeriti algproov kaheksaks fraktsiooniks (tab. 1). Viimased analüüsiti silikageelil kromatograferimisega [10], kusjuures kergemad fraktsioonid (I ÷ V) defenoleeriti eelnevalt 20%-lise NaOH vesilahusega. Tulemused esitatakse tabelis 1.

Kromatograferimisel eraldunud aromaatsed ühendite kontsentratsioonid destilleeriti. Fraktsioonide I ÷ IV puhul kasutati 60 teoreetilise taldrikulise lahutusvõimega täidiskolonne, fraktsioonide V ÷ VIII puhul 25 teoreetilise taldrikulist roteeruva südamikuga kolonne. Destillatsioonil võeti fraktsioonid koguses 0,1 ÷ 0,15% algõlist. Saadud alafrakt-



Tabel 1

## Kamberahjudes toodetud põlevkiviõli grupiline koostis

Fraktsioon	Keemispriid, °C	Fraktsiooni hulk, %		Destillaadi fraktsioonide grupiline koostis, %				Kogu destillaadi grupiline koostis, %			
		alg- õlist	kogu destil- laadist	Süsivesinikud			O+S- ühen- did	Süsivesinikud			O+S- ühen- did
				para- fiin- sed	ole- fiin- sed	aro- maat- sed		para- fiin- sed	ole- fiin- sed	aro- maat- sed	
I	÷ 160	3,03	4,22	52,3			3,8	2,20			0,16
II	160 ÷ 210	7,03	9,78	17,3	12,3	43,1	27,3	1,69	1,20	4,22	2,67
III	210 ÷ 255	18,26	25,41	18,9	11,5	51,5	18,2	4,80	2,92	13,08	4,61
IV	255 ÷ 312	12,54	17,45	5,2	4,2	58,0	32,6	0,91	0,73	10,12	5,69
V	312 ÷ 370	8,41	11,70	1,9	3,6	51,5	43,0	0,22	0,42	6,02	5,04
VI	370 ÷ 405	11,02	15,34	1,2	2,2	40,0	56,6	0,18	0,34	6,14	8,68
VII	405 ÷ 530	7,38	10,29	1,3	—	55,3	43,4	0,13	—	5,70	4,46
VIII	530 ÷ 582	4,18	5,81	2,0	—	57,9	40,1	0,12	—	3,36	2,33

sioonide madalamal temperatuuril keeva osa koostis määrati gaasikromatograafiliselt. Kuni 180° keemistemperatuuriga ühendid identifitseeriti 6,8 m pikkuses kolonnis, mille täidise püsiva vedelfaasi moodustas  $\beta$ ,  $\beta'$ -tiodipropionitriil ja tahkeks kandjaks oli diatomiitellise-puru. Naftaliini piirkonna ühendid, keemistemperatuuriga kuni 273°, analüüsiti 3,8 m pikkuses kolonnis, mis oli täidetud glükooli ja ftaalhappe polüestriga immutatud diatomiitellise-puruga. Gaasikromatograafilise analüüsi tulemused esitatakse tabelis 2.

Aromaatsete süsivesinike, keemispriiridega 273 ÷ 582°, analüüsimiseks kromatografeeriti vastavad alafraktsioonid õhukesel kihil Adsorbendina kasutati alumiiniumoksiidi ja ilmutava lahustina petrooleetri ning kloroformi segu vahekorras 16:1 — 9:1. Eraldatud kromatograafiliste fraktsioonide valdavad aromaatsed konjugatsioonid määrati spektraal-analüütiliselt [14].

Saadud tulemuste ja tabeli 2 andmete alusel arvutati kamberahjudes toodetud põlevkiviõli kuni 582°-ni keeva osa keemiline koostis valdavate aromaatsete konjugatsioonide järgi. Arvutuse resultaadi esitatakse tabelis 3.

## Katsetulemuste arutelu

Katsetest selgub, et kamberahjudes toodetud põlevkiviõli fraktsioonis, keemistemperatuuriga kuni 582°, on peakomponentideks aromaatsed süsivesinikud (44,5%). Hapniku- ja väävelühendeid sisaldub 35,4%, parafiinseid ja tsükloparafiinseid süsivesinikke 8,4%, olefiinseid ja tsükloolefiinseid süsivesinikke 7,4%.

Aromaatsetest süsivesinikest on sisalduse poolest esikohal naftaliin koos derivaatidega. Peamine naftaliinsete süsivesinike hulk on koondunud fraktsiooni, keemispriiriga kuni 273°. Keemistemperatuuri tõusuga suureneb fraktsioonis naftaliini derivaatide arv, kusjuures monosubstitueeritud naftaliinide puhul on eelistatuks 2-asendus.

Kondenseerumata tuumadega ja ühetuumaliste aromaatsete süsivesinike fraktsioonist moodustavad suurema osa mitmesugused alküülbensoolid, kusjuures difenüülrea ühendite sisaldus on väike. Keemistemperatuuri tõusuga suureneb bensooli alküül derivaatide arv. Derivaatide puhul on eelistatuks 1,2- ja 1,2,4-asendused.

Kõrgemal temperatuuril keevas osas esinevad aromaatsete süsivesinike peakomponentidena antratseen ja püreen koos derivaatidega. Ohukesekihilisel kromatografeerimisel saadud fraktsioonide spektraalsetest määramistest võib järeldada, et uuritud piirkonnas ei ole aromaatsel süsivesinikel tugevalt konjugeeritud külgahelad tüüpilised.

Heterotsükiliste difenüleenoksiidi tüüpi ühendite käsitlemist hapnikuühenditest eraldi tingis nende suurem sarnasus aromaatsete süsivesinikega (kromatograafilise analüüsi seisukohast). Difenüleenoksiidi identifitseerimine põlevkiviõlis omab tähtsust selle tõttu, et ta võimaldab osaliselt seletada õlis esinevate neutraalsete hapnikuühendite struktuuri.



Tabel 2

Kamberahjudes toodetud põlevkiviõli fraktsiooni,  
keemistemperatuuriga  $\div 273^\circ$ , keemiline koostis

Ühendi nimetus	Sisaldus destillaadis, %				
	Kee- mis- tempe- ratuur $\div 273^\circ$	Kee- mis- tempe- ratuur $\div 582^\circ$			
			2-metüülnaftaliin	5,29	2,39
			1-metüülnaftaliin	3,54	1,60
			2-etüülnaftaliin	0,64	0,29
			1-etüülnaftaliin	0,40	0,18
			Difenüül	1,17	0,53
			1,6-dimetüülnaftaliin	1,18	0,53
			1,3-dimetüülnaftaliin		
			1,7-dimetüülnaftaliin	0,35	0,16
			1,4-dimetüülnaftaliin	0,62	0,28
			1,5-dimetüülnaftaliin		
			2,3-dimetüülnaftaliin	0,05	0,02
			2,6-dimetüülnaftaliin		
			2,7-dimetüülnaftaliin	0,17	0,08
			1,2-dimetüülnaftaliin	0,37	0,17
			Kõrgemad alküülnaftaliinid	0,12	0,05
Bensool	0,92	0,42			
Metüülbensool	1,15	0,52			
Etüülbensool	0,20	0,09			
m-ksülool	0,24	0,11			
p-ksülool	0,19	0,09			
o-ksülool	0,38	0,17			
Isopropüülbensool	0,05	0,02			
n-propüülbensool	0,04	0,02			
1-metüül-3-etüülbensool	0,28	0,13			
1-metüül-4-etüülbensool					
1,3,5-trimetüülbensool	0,06	0,03			
1-metüül-2-etüülbensool	0,17	0,08			
1,2,4-trimetüülbensool	0,25	0,12			
1,2,3-trimetüülbensool	0,10	0,05			
Indaan	0,37	0,17			
Kõrgemad alküülbensoolid	5,88	2,65			
Naftaliin	18,40	8,33			
			K o k k u	42,58	19,28
			Parafiinsed, tsükloparafiinsed süsivesinikud	17,48	7,31
			Olefiinsed, tsükloolefiinsed süsivesinikud	15,20	6,38
			O + S-ühendid	24,74	10,33
			K o k k u	100,00	43,30

Tabel 3

Kamberahjudes toodetud põlevkiviõli fraktsiooni, keemistemperatuuriga  
 $\div 582^\circ$ , keemiline koostis

Fraktsiooni põhiline struktuur	Sisaldus, %	
	destillaadis keemistem- peratuuriga $\div 582^\circ$	algolist
Kondenseerumata tuumadega ja monotsükliline aromaatika	5,54	3,98
Difenüleenoksiid	0,44	0,32
Naftaliin	22,23	15,94
Fluoreen	0,93	0,67
Antratseen, fenantreen	7,07	5,08
Püreen	5,09	3,65
Krüseen	0,43	0,31
1,2-bensantratseen	0,52	0,38
3,4-benspüreen, bensperüleen	1,11	0,80
Määramata struktuuriga aromaatika	1,21	0,88
K o k k u	44,57	32,01
Parafiinsed, tsükloparafiinsed süsivesinikud	8,41	6,04
Olefiinsed, tsükloolefiinsed süsivesinikud	7,40	5,31
O + S-ühendid	35,43	25,41
K o k k u	95,81	68,77
Kaod analüüsil	4,29	3,08
K o k k u	100,00	71,85



Hapnikuühendite fraktsioonis esinevad fenoolid kui oksiaromaatsed ühendid peaksid termodünaamilistest kaalutlustest lähtudes olema tuumade konjugatsiooni järgi ligikaudu samasuguse struktuurilise jaotusega kui aromaatsete ühendite süsivesinikosagi.

Parafiinsed ja olefiinsed süsivesinikud, mis on koondunud peamiselt madalamal temperatuuril keevaise fraktsioonidesse, moodustavad uuritud õli koostisest niivõrd väikese osa, et kamberahjudes toodetud põlevkiviõli kasutussuundade määramisel keemiatööstuse toorainena ei oma nad otsustavat tähtsust. Seega pakub olefiinsete ja parafiinsete süsivesinike täpsem uurimine rohkem teoreetilist kui praktilist huvi.

Tehtud tööst võib järeldada, et kamberahjudes toodetud põlevkiviõli kasutamine toorainena peenkeemiatööstuses ei ole tõenäoliselt eriti perspektiivne, sest õli keeruline koostis ei võimalda tööstuslikes kogustes eraldada küllaldase puhtusastmega sünteesi lähteprodukte.

Suur naftaliini ja fema alküülderivaatide sisaldus õlis loob eeldusi madalamal temperatuuril keevate fraktsioonide kasutamiseks ftaalhappe anhüdriidi tootmiseks [12].

Kõrgemal temperatuuril keevates õlifraktsioonides esinevad komponendid, nagu püreeni ja antratseni jne. struktuuriga aromaatsed ühendid, on sobivaks tooraineks elektroodkoksi tootmisel [13].

#### KIRJANDUS

1. Кобыльская М. В., Семенов С. С., Глушенкова Е. В., Шульман З. Ф. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 7, Л., Гостоптехиздат, 1959, стр. 207.
2. Klement I., Arumeel E. ENSV TA Toimet. Tehn. ja Füüs.-matem. Tead. Seeria, 1959, nr. 3, lk. 181.
3. Arro I., Eisen O. ENSV TA Toimet. Tehn. ja Füüs.-matem. Tead. Seeria, 1960, nr. 3, lk. 187.
4. Томина Е. И., Чернышева К. Б., Дементьева Е. М. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 2, Л., Гостоптехиздат, 1954, стр. 145.
5. Eisen O., Arro I. ENSV TA Toimet. Tehn. ja Füüs.-matem. Tead. Seeria, 1958, nr. 3, lk. 220.
6. Эйзен О. Г., Арро И. X. Вopr. онкологии, т. 5, 1959, № 3, стр. 160.
7. Эйзен О. Г., Арро И. X., Боговский П. А. Институт химии АН ЭССР, Горючие сланцы, вып. 4, 1961, стр. 191.
8. Дикун П. П., Махиненко А. И. Гигиена и санитария, 1963, № 1, стр. 10.
9. Гудяева Л. И., Пышкина Н. И. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 5, Л., Гостоптехиздат, 1956, стр. 217.
10. Eby L. T. Anal. Chem., vol. 25, 1953, p. 1057.
11. Брукс Б. Т., Бура С. Б., Куртц С. С., Шмерлинг Л. А. Химия и технология углеводородов нефти I, 1958, стр. 278.
12. Мадиссон Э. X. Горючие сланцы ГНТК СМ ЭССР, 1962, № 2, стр. 47.
13. Кожевников А. В., Боговский П. А., Горталум Г. А. Изв. АН ЭССР. Сер. биол., № 3, 1961.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Keemia Instituut

Saabus toimetlusse  
2. X 1963

#### О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ КАМЕРНЫХ ПЕЧЕЙ

И. Арро

Резюме

В настоящей работе исследовался химический состав ароматических углеводородов сланцевой смолы с температурой кипения до 582°С. Пользуясь данными газохроматографии, определялся индивидуальный состав соединений, кипящих до 273°. Для анализа высококипящих компонентов использовались тонкослойная хроматография и спектральный анализ в ультрафиолетовой области.



В результате анализов установлено, что главным компонентом низкокипящей части сланцевой смолы камерных печей является нафталин и его производные, высококипящей части — антрацен, фенантрен и соединения типа пирена.

В результате спектральных исследований установлено, что сильно конъюгированная боковая цепь не является характерной для ароматических углеводородов сланцевой смолы. Для алкилированной ароматики характерна боковая цепь 1,2- и 1,2,4-положения, а для монозамещенных нафталинов 2-положения.

Приведенные в работе данные дают возможность оценить сланцевую смолу камерных печей в качестве сырья для химической промышленности.

*Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию  
2. X 1963

## ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF AROMATIC COMPOUNDS OF SHALE OIL OBTAINED IN CHAMBER OVENS

I. Arro

### Summary

A study was made of aromatic hydrocarbons of shale oil obtained in chamber ovens and having a boiling point of up to 582°C. The individual composition of compounds boiling at up to 273°C was defined by gas-chromatographic methods. At the analysis of hydrocarbons with higher boiling points, methods of thin-layered chromatography and ultraviolet spectral analysis were applied, with the help of which the most-occurring aromatic structures were identified.

As a result it was stated that the main component of shale oil boiling at lower temperatures is naphthalene together with its derivatives, and of oil boiling at higher temperatures — compounds of anthracene, phenanthrene and pyrene type. The spectrometric measurements revealed that strongly conjugated side chains are not typical of shale oil aromatic compounds. In case of alkylbenzene, the 1,2- and 1,2,4-arrangements are the prevailing ones, and in case of naphthalene — the 2-arrangements.

The data obtained are a basis for an evaluation of chamber-oven shale oil as a raw material for the chemical industry.

*Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,  
Institute of Chemistry*

Received  
Oct. 2nd, 1963