

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО СОСТАВА СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ И СПЕКТРАЛЬНО-АНАЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ

О. ЭЙЗЕН,

кандидат технических наук

Э. АРУМЕЕЛ, Ю. ЭЙЗЕН, Х. РАУДЕ, И. ПЫДЕР,

О. КИРРЕТ,

член-корреспондент АН ЭССР

Л. ЛАХЕ, М. ВЯНИКВЕР

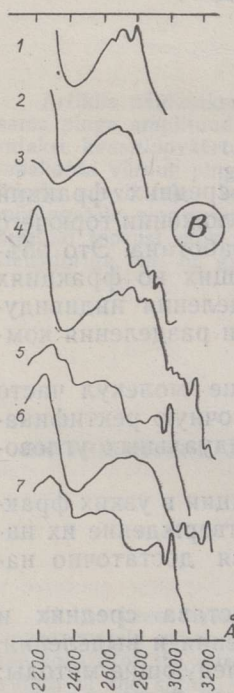
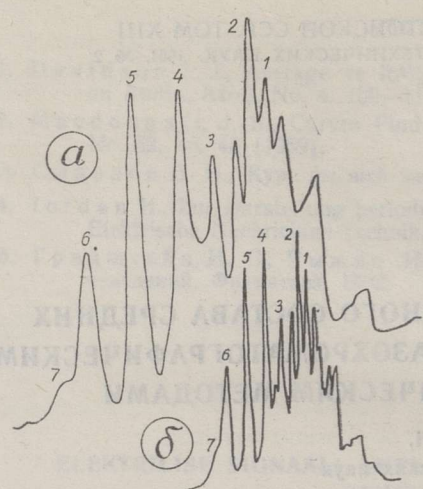
Методика определения индивидуального состава средних фракций сланцевой смолы, образующихся при термическом разложении горючего сланца, до настоящего времени окончательно не разработана. Это объясняется чрезвычайно большим числом присутствующих во фракциях углеводородов и их изомеров. Поэтому успех определения индивидуального состава зависит преимущественно от методики разделения компонентов исследуемой смеси.

Для разделения углеводородов по типу и величине молекул часто используют хроматографирование на адсорбентах и точную ректификацию. Такой метод применим для разделения индивидуальных углеводородов во фракциях с пределами кипения до 120°.

В более высокой части, даже при точной ректификации в узких фракциях, остается настолько много компонентов, что подтверждение их наличия спектрально-аналитическим путем не является достаточно надежным.

В связи с этим определение индивидуального состава средних и высших фракций нуждается в новых методах разделения и выделения. С этой целью в последнее время нашли применение следующие методы: хроматография на бумаге, разделение на молекулярных ситах и тонкослойная хроматография. Однако, самым перспективным, на наш взгляд, является газохроматографический метод разделения. Преимущество газохроматографического метода, перед другими методами, заключается, прежде всего, в его высокой избирательности.

Несмотря на быстрое развитие газохроматографии, еще мало опубликовано работ по применению полупрепаративного метода для идентификации углеводородов с большим молекулярным весом. С помощью полупрепаративного газохроматографического метода можно получить необходимые для спектрального анализа количества исследуемого материала. Газохроматографически выделенные пики часто настолько чисты, что становится возможным определение индивидуального соединения с помощью спектрального анализа.



200 раз меньше того количества, которое необходимо для проведения анализа в макроюветах спектрометра ИКС-14. Количество вещества, необходимое для проведения ультрафиолетового спектрального анализа, может быть получено на аналитических газохроматографических колонках.

В настоящей работе полупрепаративное выделение и отбор фракции проводились на газохроматографе УХ-1. Длина колонки составляла 6 м, диаметр — 8 мм, наполнителем колонки служил диатомитовый кирпич 40—70 меш, покрытый 20%-ным

Рис. 1. Газохроматографический анализ ароматических углеводородов фракции 221—236° смолы камерных печей. *а* — полупрепаративная газовая хроматограмма. Количество вещества 50 мкл. Газовый хроматограф УХ-1. Рабочая температура 200°. Катарометр. Полигликоль 4000, 20%; *б* — аналитическая газовая хроматограмма. Количество вещества 0,2 мкл. Газохроматограф «Шендон». Пламенно-ионизационный детектор. Рабочая температура 220°. Колонка № 3 (табл. 1); *в* — результаты спектрального анализа соединений, выделенных на полупрепаративном газохроматографе: 1 — 2-метилтетралин, 2 — 1-метилтетралин, 3 — производная индена, 4 — нафталин, 5 — тионафтен, 6 — 2-метилнафталин, 7 — метилтионафтен.

полигликолем 4000, в качестве газа-носителя применялся водород. Количество вводимой пробы составляло 10—100 мкл. Пик хроматограммы, пригодный для идентификации, образуется из 1—3 мкл вещества. Фракции отбирались в стеклянные трубки, наполненные этанолом или гептаном. Трубки охлаждались твердой углекислотой.

При отборе твердых проб предварительно накаливали металлическую иглу приемника. Без этого игла либо засорялась кристаллами, либо следующая фракция загрязнялась кристаллами предыдущей.

Спектр соединений, растворенных в этаноле или гептане, снимался на двухлучевом ультрафиолетовом спектрофотометре, сконструированном в секторе физико-химических исследований Института химии АН ЭССР.

Полученные спектры позволили идентифицировать углеводороды, выделенные газохроматографически. На рис. 1 и 2 приведены данные по идентификации двух фракций ароматических углеводородов смолы камерных печей.

Данные ультрафиолетового спектрального анализа по идентификации углеводородов уточнялись и дополнялись данными аналитической газохроматографии.

Число статей, посвященных газохроматографическому анализу нафталиновых углеводородов, весьма невелико [1-4].

В данной работе газохроматографический анализ ароматических

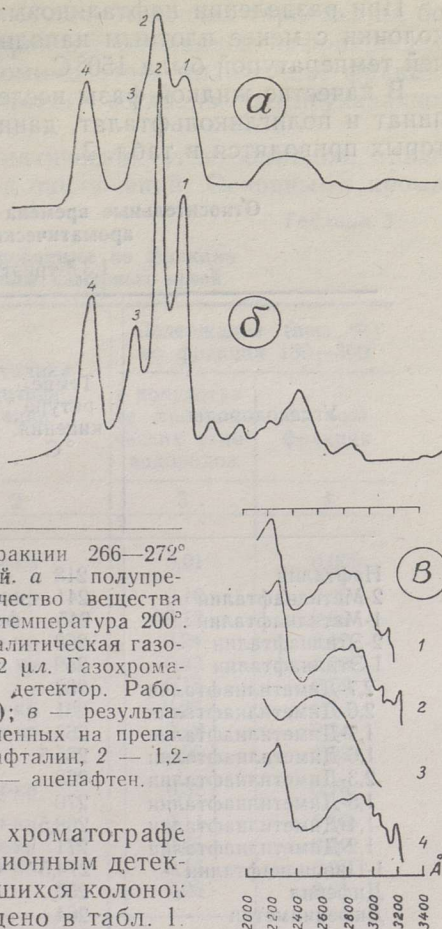


Рис. 2. Газохроматографический анализ фракции 266—272° ароматических углеводородов камерных печей. а — полупрепаративная газовая хроматограмма. Количество вещества 50 м. Газовый хроматограф УХ-1, Рабочая температура 200°. Катарометр. Полигликоль 4000, 20%; б — аналитическая газовая хроматограмма. Количество вещества 0,2 м. Газохроматограф «Шендон». Пламенно-ионизационный детектор. Рабочая температура 150°. Колонка № 2 (табл. 1); в — результаты спектрального анализа соединений, выделенных на препаративном газохроматографе. 1 — 1-проилнафталин, 2 — 1,2-диметилнафталин, 3 — метилдифенил, 4 — аценафтен.

углеводородов осуществлялся на хроматографе фирмы «Шендон» с пламенно-ионизационным детектором. Подробное описание применявшихся колонок жидких фаз и условий опытов приведено в табл. 1.

Характеристика колонок, применявшихся при определении относительных времен удерживания углеводородов

Таблица 1

	Колонки			
	1	2	3	4
Жидкая фаза, %	Аниззон Л, 25	Полиэтиленгликоль 4000, 20	Полиэтиленгликоль-адипинат, 25	Полиэтиленгликоль-фталат, 25
Твердая фаза, меш	Силоцел, 60—72	Инзенский диатомитовый кирпич, 30—70	Силоцел, 60—72	Силоцел, 60—72
Длина, м	6	2,72	6	6
Внутренний диаметр, мм	4	4	4	4
Газ-носитель	смесь водорода и аргона 1:2			
Температура колонки, °С	250 280	150	220	200
Анализируемая группа углеводородов	Ароматические углеводороды	Нафталины	Ароматические углеводороды	Ароматические углеводороды

При разделении нафталиновых углеводородов использовались 2,7 м колонки с менее плотным наполнителем. При этом оптимальной рабочей температурой была 150°С.

В качестве жидкой фазы исследовались апиезон Л, полигликольадипинат и полигликольфталат, данные о разделительной способности которых приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Относительные времена удерживания бициклических ароматических углеводородов

1,3,5-триэтилбензол = 100

Углеводороды	Температура кипения, °С	Колонки			
		1		3	4
		Апиезон Л, 25%		Полиэтиленгликольадипинат, 25%	Полиэтиленгликольфталат, 25%
		при 250°	при 280°		
Нафталин	218	142	—	281	378
2-Метилнафталин	241	200	—	380	486
1-Метилнафталин	245	216	—	427	560
2-Этилнафталин	258	268	—	473	623
1-Этилнафталин	259	268	—	495	709
2,7-Диметилнафталин	262	289	—	517	663
2,6-Диметилнафталин	261	287	—	536	667
1,7-Диметилнафталин	263	305	—	546	725
1,6-Диметилнафталин	265,5	313	—	577	754
2,3-Диметилнафталин	268	334	—	652	881
1,5-Диметилнафталин	270	351	—	654	909
1,4-Диметилнафталин	268,5	339	—	670	856
1,2-Диметилнафталин	271	361	—	730	951
1-Пропилнафталин	274,5	—	—	595	769
Дифенил	255	260	235	—	—
Дифенилметан	264	271	241	—	—
1,1-Дифенилэтилен	277	325	300	—	—
1,2-Дифенилэтан	280,5	—	—	338	—
Циклогексилбензол	240	200	—	180	—

При разделении нафталиновых углеводородов на хроматограмме пики 2,3- и 1,5-диметилнафталинов, 2,6- и 2,7-диметилнафталинов, 1,6- и 1,7-диметилнафталинов совпадают. Отсюда видно, что идентификация диметилнафталинов невозможна на основе данных об относительных временах удерживания.

Учитывая вышеупомянутое, анализ ароматических углеводородов приводился по следующей методике:

Широкие фракции смолы камерной печи хроматографировались на силикагеле. Выделенные ароматические углеводороды перегонялись в вакууме на узкие фракции. Количество и химический состав ароматических углеводородов узких фракций определялись газохроматографически. Полученные данные уточнялись полупрепаративным газохроматографическим методом и методом ультрафиолетового анализа.

Разработанный методика применялась при анализе фракции 180—300° смолы камерных печей СПК им. В. И. Ленина. Данные об отборе проб и их предварительной обработке приводились в ранее опубликованной работе [5]. Исследовались узкие фракции с пределами кипения 180—208° (см. рис. 1, № 27—49 [5]) и широкие фракции с пределами кипения 210—312° (см. табл. 1, № 3, 4 [5]). Указанные широкие фракции

перегоняли * в вакуумной колонке (~ 60 теоретических тарелок) на более узкие фракции. С полученных фракций снимались инфракрасные спектры на спектрометре ИКС-14. Помимо этого полученные фракции анализировались газохроматографически, согласно вышеуказанной методике.

На основе данных о составе ароматических углеводородов, приведенных в табл. 3, можно сделать ряд заключений. Основными арома-

Таблица 3

Соединения, идентифицированные во фракции 180—300° сланцевой смолы камерных печей

Идентифицированные соединения	Методика идентификации	Содержание (вес. %) во фракции 180—300°	
		в концентрате ароматических углеводородов	во всей фракции
1	2	3	4
1-Метил-4-изопропилбензол	} г, и-кр	0,01	0,005
1-Метил-3-изопропилбензол			
1-Метил-2-изопропилбензол	г, и-кр	0,10	0,05
1-Метил-3-пропилбензол	г, уф	0,13	0,06
1-Метил-2-пропилбензол	г, и-кр	0,24	0,12
n-Бутилбензол	г, и-кр	0,43	0,22
1,3-Диэтилбензол	г	0,15	0,08
1,4-Диметил-2-этилбензол	г, и-кр	0,25	0,13
1,2-Диметил-4-этилбензол	г, и-кр	0,68	0,34
1,3-Диметил-2-этилбензол	г	0,06	0,03
1-Метил-4-бутилбензол	} г, и-кр	0,32	0,16
1-Метил-3-бутилбензол			
1-Метил-2-бутилбензол	г, и-кр	0,11	0,06
1,2,4,5-Тетраметилбензол	г, и-кр	0,05	0,02
1,2,3,5-Тетраметилбензол	г, и-кр	0,17	0,08
n-Пентилбензол	г	0,06	0,03
<i>Всего алкилароматических углеводородов</i>		2,76	1,38
Индан	г, и-кр, у-ф	0,24	0,12
1-Метилиндан	г, и-кр	} 0,52	0,26
2-Метилиндан	у-ф		
4-Метилиндан	г, у-ф, и-кр	0,72	0,36
5-Метилиндан	г, у-ф, и-кр	0,49	0,25
1-Метилинден	г, у-ф	0,04	0,02
Тетралин	г, у-ф, и-кр	0,13	0,07
1-Метилтетралин	г, у-ф, и-кр	0,14	0,07
2-Метилтетралин	г, у-ф, и-кр	0,13	0,06
Диметилтетралин	г, у-ф	0,14	0,07
<i>Всего индановых и тетралиновых углеводородов</i>		2,55	1,28
Нафталин	г, у-ф	43,20	21,60
2-Метилнафталин	г, у-ф	5,30	2,63
1-Метилнафталин	г, у-ф	6,5	3,25
2-Этилнафталин	г, у-ф	1,59	0,80
2,6-Диметилнафталин	г, у-ф	0,76	0,38
1,7- } Диметилнафталин	г, у-ф	2,39	1,20
1,6- }			
1,4-Диметилнафталин	г, у-ф	0,65	0,33
1,2-Диметилнафталин	г, у-ф	0,66	0,33
1,3-Диметилнафталин	и-кр	качественно	качественно
1-Пропилнафталин	г, у-ф	0,19	0,10
2-Пропилнафталин	г, у-ф	0,10	0,05

* Ректификация проводилась с участием мл. науч. сотр. И. Арро.

Продолжение табл. 3

1	2	3	4
1,3,6-Триметилнафталин	у-ф	качественно	качественно
1,2,3-Триметилнафталин	у-ф	"	"
1,2,6-(1,3,7)-Триметилнафталин	у-ф	"	"
1,2,7-Триметилнафталин	у-ф	"	"
1,3,5-Триметилнафталин	у-ф	"	"
1,2,5-Триметилнафталин	у-ф	"	"
1,2,8-Триметилнафталин	у-ф	"	"
1,4,6-(1,4,5-; 1,2,5-)Триметил- нафталин	у-ф	"	"
1,2,4-Триметилнафталин	у-ф	"	"
1,6,7-Триметилнафталин	у-ф	"	"
Метилэтилнафталин	у-ф, г	"	"
<i>Всего идентифицировано нафталинов</i>		61,34	30,67
Бифенил	г, и-кр, у-ф	1,13	0,56
3-Метилбифенил	г, и-кр, у-ф	качественно	качественно
Метилбифенилы	г, и-кр, у-ф	0,35	0,18
Диметилбифенилы	г, у-ф	качественно	качественно
3,3'-Диметилбифенил	г, у-ф	"	"
Аценафтен	г, у-ф	0,30	0,15
Флюорен	г, у-ф	качественно	качественно
Метилбензофуран	г, у-ф	0,35	0,17
Дибензофуран	г, у-ф	качественно	качественно
Тионафтен	г, у-ф	0,17	0,08
Метилтионафтен	г, у-ф	0,03	0,02
<i>Всего идентифицировано раз- личных ароматических угле- водородов</i>		2,38	1,19
Итого идентифицировано		69,03	34,52

г — идентифицированы в газовой хроматографии по временам удерживания,
и-кр — идентифицированы инфракрасным спектральным анализом.
у-ф — идентифицированы ультрафиолетовым спектральным анализом.

тическими углеводородами во фракции 180—300° являются нафталин и 1- и 2-метилнафталины. Из диметилнафталинов представлены в большом количестве 1,7 + 1,6, 2,6- и 1,2-диметилнафталины. 1,3-диметилнафталин определен качественно. В отличие от данных литературы [6] 1-этил- и 1,5-, 2,3-, 2,7-диметилнафталины не удалось ни идентифицировать, ни определить количественно. Также не удалось идентифицировать 1,8-диметилнафталин.

Сравнительно высоким содержанием характеризуется дифенил; подтверждено присутствие метил- и диметил- производных дифенила. Впервые идентифицированы 1- и 2-пропилнафталины и 10 триметилнафталинов. Впервые определены количественно аценафтен, дибензофуран и метилбензофуран. В исследуемых фракциях содержание одноядерной ароматики, по сравнению с нафталиновыми углеводородами, значительно меньше, особенно мало алкилароматических соединений. Номенклатура индивидуальных алкилароматических углеводородов во фракции 180—208° смолы камерной печи весьма значительна; количественно идентифицированы по временам удерживания в газовой хроматографии, а также на основе инфракрасного и ультрафиолетового спектраль-

ного анализа, 16 алкилароматических углеводородов. С увеличением длины боковой цепи уменьшается содержание соответствующих соединений, например: нафталина содержится 43,2%, 2-метилнафталина — 5,30%, 2-этилнафталина — 1,59%, 2-пропилнафталина — 0,10%; *n*-бутилбензола содержится 0,43% в то время как *n*-пентилбензола — 0,06%. Относительно велико содержание производных ряда индана, тетралина и индена. Впервые в смоле эстонского горючего сланца определено наличие 4-метилиндана, 2-метилиндана, 1-метилиндана, 1-метилтетралина и 2-метилтетралина. Легко удалось газохроматографически выделить и спектрально идентифицировать тионафтен и метилтионафтен (рис. 1).

Всего идентифицировано 59 соединений, из них 28 впервые.

По сравнению с соответствующими фракциями смолы туннельных печей в смоле камерных печей повысилось содержание конденсированных ароматических соединений, и в то же время сильно понизилось содержание нафтоароматических углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Та Chuang Lo Chang, Kagg Clarence, *Analytica Chimica Acta*, **24**, 343—356 (1961).
2. Мусаев И. А., Гу Ци-вей, Топчиев А. В., Санин П. И., *Нефтехимия*, **1**, № 4, 459 (1961).
3. van der Sticht M., van Rysselberge J., *Journal of Gas Chromatography*, No. 8, 29 (1963).
4. Гоникберг М. Г., Дорогочинский А. З., Гаврилова А. Е., Кома-ненко Р. А., Митрофанов М. Г., Куприянов В. А., *Нефтехимия*, **3**, № 6, 916 (1963).
5. Эйзен О., Арро И., Рауде Х., *Изв. АН ЭССР, Серия физ.-матем. и техн. наук*, № 4, 439 (1963).
6. Арго I., *Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised, Füüsika-matemaatika- ja tehnika-teaduste seeria*, 1964, nr. 1.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
2. III 1964

GAASIKROMATOGRAAFILIS-SPEKTRAALANALÜÜTILINE MEETOD PÕLEVKIVIÖLI KESKMISTE FRAKTSIOONIDE INDIVIDUAALSE KOOSTISE MÄÄRAMISEKS

O. Eisen,
tehnikateaduste kandidaat

E. Arumeel, J. Eisen, H. Raude, I. Pöder,

O. Kirret,
ENSV TA korrespondentliige

L. Lahe, M. Vänikver

Resüme

Ароматsete süsivesinike määramiseks põlevkiviöli fraktsioonis 180—300° töötati välja gaasikromatograafiline meetod. Gaasikromatograafiliselt eraldatud piikide identifitseerimine toimus ultravioletse ja infrapunase spektraalanalüüsiga. Määrati naftaliinaromaatsete süsivesinike retentsioonitajad mitmesugustel vedelfaasidel. Identifitseeriti 59 aroomatset, hapniku- ja vävliühendit.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
2. III 1964

**GASCHROMATOGRAPHISCHE METHODE FÜR DIE BESTIMMUNG
INDIVIDUELLER ZUSAMMENSETZUNG DER MITTLEREN FRAKTIONEN
DES BRENNSCHIEFERTEERS**

O. Eisen, E. Arumeel, J. Eisen, H. Raude, I. Pöder,

O. Kirret,

Korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften der Estnischen S.S.R.

L. Lahe, M. Vänikver

Zusammenfassung

Es wurde eine neue halbpräparativ-gaschromatographische Methode für die Bestimmung aromatischer Kohlenwasserstoffe ausgearbeitet. Die individuelle Zusammensetzung der Fraktionen wurde mit Hilfe von Ultraviolett- und Ultrarotspektroskopie bestimmt. In der Fraktion 180—300° des Kammerofentees wurden 59 individuelle Kohlenwasserstoffe, Schwefel- und Sauerstoffverbindungen quantitativ identifiziert.

*Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen S.S.R.*

Eingegangen
am 3. März 1964