

ОБ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ ФРАКЦИИ 150—215°С ЭСТОНСКОЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

О. ЭЙЗЕН,

кандидат технических наук

Ю. ЭЙЗЕН

Изучение индивидуального состава лигроиновых фракций сланцевой смолы сопряжено с рядом трудностей, заключающихся прежде всего в следующем: 1) сложный состав изучаемого материала с большим числом индивидуальных соединений; 2) отсутствие достоверных исходных данных о физико-химических показателях содержащихся в смеси компонентов.

Перечисленными выше трудностями и объясняется то, что к настоящему времени не опубликовано ни одного систематического исследования по количественному определению индивидуального химического состава фракций сланцевой смолы, выкипающих в пределах выше 150°С. Не проведена и идентификация ароматических углеводородов фракций 150—215° смолы из агрегатов термической переработки сланца.

Н. А. Давтян идентифицировала [1] в бензине термического разложения эстонского горючего сланца (отличавшегося от бензина, полученного в результате полукоксования, более высоким содержанием парафиновых, наftenовых и ароматических и низким содержанием олефиновых углеводородов в температурном пределе 150—180°), н. пропилбензол, 1-метил-2-этилбензол, 1-метил-3-этилбензол, 1,2,3- и 1,2,4-триметилбензол. Н. Д. Вьюновой [2] были идентифицированы во фракции 150—190° бензина, полученного в результате каталитического крекинга средних фракций смолы туннельных печей, 13 алкилароматических углеводородов.

Во фракциях сланцевой смолы, выкипающих выше 215°, к настоящему времени идентифицирован качественно ряд ароматических углеводородов. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

Методика определения алкилароматических углеводородов основывается на том, что выделенные из общей смеси ароматические углеводороды подвергаются ректификации и полученные фракции исследуются спектрально-аналитически. Точность результатов спектрального анализа зависит от тщательности произведенного разделения смеси.

Быстрота анализа и надежность его количественных результатов является отличительной чертой метода газохроматографии [3, 4]. Однако, применение его затрудняется необходимостью большого количества разных эталонных соединений, синтез которых может оказаться достаточно длительным и трудоемким. Поэтому можно полагать, что в дальнейшем окажется более целесообразным применение в этих целях метода препаративного хроматографического разделения, позволяющего выделить из ароматических углеводородов весьма чистые индивидуальные соединения, с последующей идентификацией последних при помощи инфракрасной спектроскопии или масс-спектрометром.

В настоящей работе приводятся данные об ароматических углеводородах, идентифицированных во фракции 150—215° сланцевой смолы.

В качестве исходного материала при определении индивидуального состава ароматических углеводородов была взята смесь газбензина, печного бензина и легкого масла из туннельных печей сланцехимического комбината «Кивиыли». Смесь дефенировалась, после чего из нее путем дистилляции была отобрана фракция 150—215°.

Фракция подвергалась предварительному препаративному хроматографированию на силикагеле. Хроматографическое разделение осуществлялось по элюентному методу. Парафиновые и олефиновые углеводороды вымывались петролейным эфиром, ароматические углеводороды — бензолом и хлороодные соединения — ацетоном. Использованный в качестве адсорбента силикагель марки КСМ высушивался при температуре 150°. Соотношение силикагеля и смолы составляло 10 : 1.

Из данных хроматографического разделения видно, что во фракции ароматических углеводородов, выделенной хроматографическим методом, содержится значительное количество бензола, примененного в качестве элюента. Содержание олефиновых углеводородов составляло 27%.

Как показывает наш опыт, отделение олефиновых углеводородов от ароматических методом хроматографии представляет значительные трудности.

Для устранения неароматических добавок и разделения ароматических углеводородов по показателю преломления на классы, фракция 150—215° ароматических углеводородов подвергалась в ходе дальнейшей работы повторному хроматографированию на окиси алюминия и силикагеле.

При классификации, соединения, имеющие показатель преломления ниже 1,475, были отнесены к олефиновым углеводородам. Ароматические соединения разделялись на концентраты по показателям преломления: $1,487 \div 1,510$; $1,510 \div 1,540$ и выше 1,540. Препаративное выделение проводилось отдельно для фракций 150—200° и 200—215°. Соответствующие итоговые данные приводятся в табл. 2.

Из представленных данных видно, что двукратным хроматографированием из фракции ароматических углеводородов удалось выделить фракции а и б, богатые олефиновыми углеводородами, составляющие в сумме около 25% от концентрата.

В ходе дальнейшей работы фракции а, в, д (см. табл. 2) и фракции с показателем преломления выше 1,540 изучались отдельно.

1. Олефиновые углеводороды, отделенные от ароматических, дистиллировались в вакууме при остаточном давлении 100 мм рт. ст. в колонке с разделяющей способностью в 40 теоретических тарелок. Результаты ректификации и определения физико-химических показателей приведены в табл. 3.

Таблица 1

Идентифицированные ароматические углеводороды фракции выше 215° эстонской сланцевой смолы

Идентифицированные углеводороды	Система термической переработки сланца	Литература
Нафталин	K ¹ Г ² Т ³ ТУ ⁴	[7] [8] [11] [9]
1-Метилнафталин	K Г	[7] [8] [9]
2-Метилнафталин	K Г ТУ	[7] [8] [9]
1,2-Диметилнафталин	Г	[9]
1,3-Диметилнафталин	K	[7] [9]
1,6-Диметилнафталин	K	[7] [9]
1,7-Диметилнафталин	K	[7] [9]
2,6-Диметилнафталин	Г ТУ	[8] [9]
2,7-Диметилнафталин	ТУ	[8]
1-Метил-7-этилнафталин	K ТУ	[7] [8] [9]
1, 3, 5-Триметилнафталин	K	[7]
2, 3, 5-Триметилнафталин	K	[7]
Аценафтилен	K Г	[7] [9]
Аценафтен	K Г	[7] [8] [9]
Антрацен	K Г	[7] [8] [10] [9]
Фенантрен	K Г	[7] [8] [10] [9]
Дифенил	K	[9] [7]
Пирен	Т	[11]
2-Метилантрацен	Г	[10]
Флуорен	Г Т	[10] [11]
1,2-Бензантрацен	Т	[11]
2-Метил-1,2-бензантрацен	Т	[11]
3,4-Бензпирен	Т	[11]
1,2-Бензпирен	Т	[11]
Перилен	Т	[11]

Примечание: ¹ камерные печи; ² шахтные генераторы; ³ установка с твердым теплоносителем; ⁴ туннельные печи.

Таблица 2

Результаты хроматографического разделения ароматических углеводов

Фракция	Показатель преломления n_D^{20}	Выход фракций, %	Среднее значение		
			Показатель преломления n_D^{20}	Содержание серы, %	Бромное число
150—200°	а) до 1,475	23,2	1,4630	0,47	85
	б) 1,475—1,487	4,5	1,4835	2,23	75
	в) 1,487—1,510	24,0	1,5000	2,94	38
	д) 1,510—1,540	40,8	1,5115	2,88	37
	е) выше 1,540	7,5	1,5553	5,07	—
200—215°	а) до 1,475	17,4	1,4641	0,41	110
	б) 1,475—1,487	4,5	1,4805	1,63	67
	в) 1,487—1,510	18,2	1,4901	1,90	26
	д) 1,510—1,540	44,7	1,5185	2,02	24
	е) выше 1,540	15,2	1,5763	3,40	—

Таблица 3

Свойства олефиновых углеводов, отделенных от ароматических углеводов

№ фракции	Пределы кипения в вакууме при давлении 100 мм рт. ст.	Выход фракций, г	Показатель преломления n_D^{20}	Удельный вес d_{20}^{20}	Молекулярный вес	Бромное число	Число двойных связей в молекуле
1	До 91	8,57	1,4422	0,7947	120	133	1,00
2	91—104	8,18	1,4466	0,8016	125	141	1,10
3	104—106	8,08	1,4480	0,7944	122	144	1,10
4	106—107	8,12	1,4500	0,8037	133	137	1,14
5	107—119	8,94	1,4494	0,8124	129	131	1,05
6	119—123	8,06	1,4520	0,8000	143	143	1,28
7	123—130	8,26	1,4550	0,8094	149	134	1,25
8	130—132	8,16	1,4587	0,8213	140	118	1,03
9	132—137	8,35	1,4583	0,8290	145	114	1,03
10	137—141	8,18	1,4580	0,8211	155	120	1,13
11	141—145	2,38	1,4620	0,8347	158	109	1,07
Остаток	—	76,50	—	—	34	—	—

Таблица 4

Характеристика фракций алкилароматических углеводов

№ фракции	Пределы кипения фракций при давлении 760 мм рт. ст.	Выход фракций, г	Показатель преломления n_D^{20}	Удельный вес d_{20}^{20}	Содержание серы, %	Бромное число	Молекулярный вес
1	150—160	7,27	1,4841	0,8549	1,40	53,3	125
2	160—164	10,47	1,4972	0,8653	1,22	29,8	114
3	164—175	11,13	1,4941	0,8682	1,68	56,6	120
4	175—181	8,81	1,4985	0,8798	3,20	44,5	128
5	181—184	8,44	1,5002	0,8811	2,00	29,5	125
6	184—188	14,93	1,5020	0,8875	1,13	36,1	131
7	188—192	9,63	1,5013	0,8886	3,01	50,8	136
8	192—202	10,19	1,5035	0,8958	2,73	36,1	137
9	202—210	8,51	1,5027	0,8866	1,57	29,3	142
10	210—213	4,46	1,5037	0,8899	1,32	28,2	136
11	213—218	10,23	1,5053	0,8939	1,61	34,9	143
12	218—227	7,70	1,5037	0,8924	1,90	30,2	151

Таблица 5

Характеристика фракций нафтенно-ароматических углеводородов

№ фракции	Пределы кипения фракций при давлении 760 мм рт. ст.	Выход фракций, г	Показатель преломления n_D^{20}	Удельный вес d_{20}^{20}	Содержание серы, %	Бромное число	Молекулярный вес
1	130—140	1,23	1,5020	—	0,64	19,8	—
2	140—143	0,97	1,5018	—	0,72	—	—
3	143—155	7,37	1,4910	0,8623	1,32	44,7	114
4	155—161	8,22	1,4945	0,8828	8,09	75,9	120
5	161—162	10,22	1,5002	0,8979	7,89	68,0	107
5	162—164	10,06	1,5015	0,8917	4,39	51,0	127
7	164—166	10,44	1,5037	0,8805	2,37	39,5	114
8	166—168	9,40	1,5027	0,8820	1,48	34,6	119
9	168—172	12,60	1,5016	0,8737	0,85	33,6	122
10	172—178	11,09	1,5202	0,9200	1,21	27,1	114
11	178—180	11,72	1,5220	0,9274	3,45	44,6	110
12	180—182	9,87	1,5053	0,9065	7,26	73,5	116
13	182—184	11,26	1,5030	0,8879	4,93	64,0	124
14	184—186	10,21	1,5075	0,8968	2,34	42,3	123
15	186—189	12,83	1,5117	0,8987	0,74	24,7	130
16	189—194	12,33	1,5086	0,8958	2,14	51,3	131
17	194—201	13,37	1,5205	0,9250	2,92	44,7	130
18	201—203	10,04	1,5230	0,9241	2,93	39,7	130
19	203—207	11,91	1,5243	0,9240	1,96	32,5	136
20	207—208	11,49	1,5205	0,9240	1,74	32,0	136
21	208—210	10,19	1,5162	0,9125	1,39	33,3	139
22	210—212	9,91	1,5177	0,9156	1,98	33,4	141
23	212—215	14,52	1,5225	0,9203	0,99	26,3	141
24	215—221	16,66	1,5228	0,9270	1,60	32,4	140
25	221—222	3,95	1,5192	0,9270	2,63	42,7	149
26	222—229	12,06	1,5200	0,9178	1,82	36,2	150
27	229—232	14,03	1,5257	0,9286	1,10	33,5	151
28	232—236	5,91	1,5315	0,9433	2,03	38,8	157

2. Алкилароматические углеводороды (рефракция 1,487—1,51) дистиллировались на фракции в описанной в п. 1 колонке в вакууме при остаточном давлении 100 мм рт. ст. Физико-химическая характеристика этих фракций приводится в табл. 4.

3. Нафтенно-ароматические углеводороды (рефракция 1,51—1,54) дистиллировались на 28 фракций в той же колонке в вакууме при остаточном давлении 100 мм рт. ст. Физико-химическая характеристика этих фракций представляется данными в табл. 5.

4. Дистилляция многоядерных ароматических углеводородов (рефракция выше 1,54). Для ректификации была применена колонка с разделяющей способностью в 10 теоретических тарелок. Дистилляция осуществлялась при атмосферном давлении. Физико-химическая характеристика полученных фракций представляется данными табл. 6.

Определение олефиновых и ароматических углеводородов осуществлялось при помощи инфракрасной спектроскопии. При этом инфракрасные спектры определялись для всех приведенных в табл. 3, 4, 5 и 6 фракций. Спектры регистрировались инфракрасным двухлучевым спектрофотометром ИКС-14, снабженным призмой из хлористого натрия. Кювета была изготовлена из бромистого калия. Толщина слоя анализируемой пробы составляла 0,2 и 0,03 мм и соответствующие пределы волновых чисел 2000—1500 и 1600—675 см⁻¹.

При расшифровке полученных спектров были использованы литературные данные [5, 6] и спектры синтезированных в Институте химии АН ЭССР эталонных соединений. Метод инфракрасной спектроскопии применялся в основном только для качественной идентификации.

Таблица 6

Результаты ректификации фракций многоядерных ароматических углеводородов

№ фракции	Пределы кипения фракций, °С	Выход фракций, г	Показатель преломления n_D^{20}	Бромное число	Содержание серы, %
	82—150	6,1	1,4930	25,3	4,28
1	150—162	1,3	1,4990	71,0	4,28
2	162—170	2,1	1,5295	76,9	2,69
3	170—182	3,2	1,5240	79,0	2,25
4	182—190	2,1	1,5320	70	1,86
5	190—200	2,8	1,5350	78,3	1,67
6	200—204	3,4	1,5420	64	1,36
7	204—209	3,1	1,5622	61	1,45
8	209—211	6,1	кристаллы	26,6	2,64
9	211—215	3,7	1,5615	55	3,19
10	215—222	2,7	1,5560	64,3	2,96

Количественное же определение ароматических углеводородов осуществлялось методом газохроматографии и на основании результатов ректификации. В случае газохроматографического анализа применялся хроматограф УХ-1, в качестве неподвижной фазы — β, β' -тиодипропионитрил, тетрачлордибутилфталат и дифенилформамид. Во избежание неточностей, могущих возникнуть при интерпретации данных газохроматографии, особенно полученных при высоких температурах, была проделана работа по синтезу эталонных соединений *. В результате были синтезированы следующие эталонные ароматические углеводороды: 1-метил-2-этилбензол, 1-метил-3-этилбензол, 1-метил-4-этилбензол, 1-метил-2-изо-пропилбензол, 1-метил-2-н. пропилбензол, 1-метил-3-н. пропилбензол, 1-метил-4-н. пропилбензол, н. бутилбензол, 1,2-диэтилбензол, 1,4-диметил-2-этилбензол, 1,2-диметил-3-этилбензол, 1,2-диметил-4-этилбензол, 1,3-диметил-5-этилбензол, 1,2,4,5-тетраметилбензол, 1,2,3,5-тетраметилбензол.

Газохроматографированию были подвергнуты приведенные в табл. 4 и 5 фракции с пределами кипения до 210°. Удовлетворительные результаты дало разделение соединений, проведенное в колонке длиной 6,8 м, наполненной β, β' -тиодипропионитрилом при рабочей температуре в колонке 100—150°.

Следует отметить, что по данным газохроматографии некоторые фракции ароматических соединений содержат до 20% олефиновых углеводородов, несмотря на многократное хроматографирование элюентным методом.

В табл. 7 приводится количественный состав ароматических углеводородов фракции 150—200° сланцевой смолы. Данные по 2 пробе получены с помощью вышеизложенной методики. Пробы 1 и 2 отбирались соответственно в январе 1959 г. и в марте 1962 г.

Во фракциях, кипящих выше 200°, методом газохроматографии изучался состав многоядерных ароматических углеводородов (табл. 6). Результаты исследования представлены в табл. 8.

Дополнительно к тем ароматическим углеводородам, результаты количественного определения которых приведены в табл. 7 и 8, удалось идентифицировать качественно еще 1,2-диметилиндан, 5-метилиндан и 1,6-диметилиндан.

В температурном пределе 150—215° ароматические углеводороды представлены в основном в виде алкилароматических соединений. Помимо этого здесь встречаются индан и инден и их метил-, диметил- и этилпроизводные. Число возможных изомеров ароматических углеводородов в пределе 150—215° уже довольно высоко. Выше 200° появляются тетралин и нафталин — представители новых рядов ароматических углеводородов. Сернистые соединения являются прежде всего производными тиофенового ряда.

* Синтез был проведен инженером И. Пыдер.

Таблица 7

Индивидуальный состав ароматических соединений фракции 150—200° смолы
туннельных печей комбината «Кивийли»

Обнаруженные углеводороды	Температура кипения при 760 мм рт. ст.	Проба 1		Проба 2	
		Содержание, вес. %		Содержание, вес. %	
		в хрома- тографи- ческом концент- рате	во фрак- ции 150—200°	в хрома- тографи- ческом концент- рате	во фрак- ции 153—195°
изо-Пропилбензол	152,4	0,6	0,07	0,1	0,02
н. Пропилбензол	159,2	3,8	0,52	5,0	0,83
1-Метил-3-этилбензол	161,3	6,2	0,90	8,3	1,41
1-Метил-4-этилбензол	162,0				
1-Метил-2-этилбензол	165,2	8,2	1,08	9,5	1,62
1, 3, 5-Триметилбензол	164,7	5,9	0,81	3,8	0,65
1, 2, 4-Триметилбензол	169,4	11,2	1,53	8,3	1,41
1, 2, 3-Триметилбензол	176,1	4,1	0,56	3,1	0,53
1,4-Диэтилбензол	183,8	7,6	1,04	10,2	1,73
1,2-Диэтилбензол	183,4				
1,3-Диэтилбензол	181,1				
1-Метил-2-н. пропилбензол	184,8	5,3	0,73	4,6	0,78
1-Метил-3-н. пропилбензол	181,8	2,5	0,34	2,4	0,41
1-Метил-4-н. пропилбензол	183,3				
Бутилбензол	183,3	4,7	0,65	5,7	0,97
Индан	177,8	5,3	0,73		
1,4-Диметил-2-этилбензол	186,9	20,4	2,79	15,5	2,64
1,2-Диметил-4-этилбензол	—				
1,3-Диметил-4-этилбензол	—				
1,3-Диметил-5-этилбензол	—				
1,2-Диметил-3-этилбензол	193,9	2,5	0,34	2,0	0,34
1,3-Диметил-2-этилбензол	—				
1-Метилиндан	190,6				
1, 2, 3, 5-Тетраметилбензол	198,0			3,0	0,51
1, 2, 4, 5-Тетраметилбензол	196,8				
Неидентифицированные ароматические углеводороды и сопровождающие их олефиновые углеводороды, сернистые соединения		9,2	1,26	18,5	3,14
Всего:		100	13,70	100	16,99

встречающимися вместе с ароматическими углеводородами и не подвергающимися хроматографическому отделению от последних. Максимальное содержание имеет место во фракциях с пределами кипения 159—161°, 180—182°, 201—203° и 221—222°, соответствующими пределами кипения соединений тиафенового ряда с 3, 4 и более атомами углерода боковых цепей.

Если в случае нефтяных продуктов хроматографическое отделение предельных углеводородов от ароматических соединений легко осуществимо, даже при малом соотношении силикагеля и смолы, то разделение групповых компонентов сланцевой смолы методом адсорбционной хроматографии предствляет уже значительные трудности. Эти трудности сказываются в ходе изучения состава ароматических углеводородов. В результате двукратного хроматографирования оказывается возможным выделить из группы ароматических углеводородов олефиновые углеводороды, выход которых составляет

около 25% от общего количества подвергнутых хроматографированию ароматических соединений.

Таблица 8

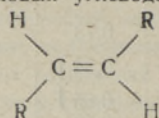
Результаты газохроматографического определения нафталина и тетралина

Пределы кипения фракции при 760 мм рт. ст.	Содержание, %					
	C ₁₁ -Алкилбензолы	Тетралин	Нафталин	2-Метилнафталин	1-Метилнафталин	Неустановленные
200—207	30	27	37	—	—	6
211—216	9	13	52	3	1	22
216—218	5	8	53	4	1	29

Таким образом, бромное число ароматических соединений обусловлено прежде всего присутствием олефиновых углеводородов, не выделенных из ароматических углеводородов сланцевой смолы.

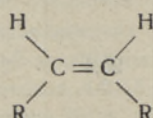
Физико-химическая характеристика указанных олефиновых углеводородов приводится в табл. 3. Полученные данные позволяют заключить, что здесь в основном присутствуют циклические моноолефиновые углеводороды. Содержание диенов же не имеет какого-либо решающего значения. Определенные нами значения физико-химических констант циклоолефиновых углеводородов согласуются с литературными данными. Из инфракрасных спектров олефиновых углеводородов выясняется, что здесь встречаются в основном

двойные связи



, т. е. транс-изомерные формы, однако ясно выражена

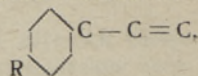
и двойная связь *цис*-



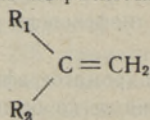
, служащая причиной адсорбционного мак-

симума в пределе 700 см⁻¹. Относительно высокая интенсивность адсорбционного максимума при 960 см⁻¹ объясняется все же совместным влиянием *цис*- и *транс*-изомерных форм, так как и первая из них имеет в этом пределе максимум, хотя интенсивность его и мала. Олефиновая связь в цикле дает сильный адсорбционный максимум в пределе 960 см⁻¹, как это видно, например, из спектров 1-метилциклогексена и прочих олефиновых углеводородов.

Обусловленные олефиновой группой R—HC=CH₂ максимумы в пределах 990 и 910 см⁻¹ отличаются своей малой интенсивностью и исчезают полностью в вышекипящих фракциях. Отсюда вытекает, что циклическое соединение типа



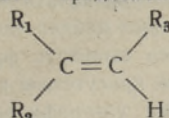
в котором двойная связь расположена в конце цепи, встречается редко. К тому же спектр олефина типа R—HC=CH₂ может быть вызван содержанием в данной смеси алифатических олефинов. Весьма редко встречается в олефинах, выделенных из ароматических углеводородов, структура



Наличие данной структуры выражается сильным адсорбционным максимумом при 820 см⁻¹. Отсюда вытекает, что доля

структуры $\text{R} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} = \text{C} \end{array}$ или $\begin{array}{c} \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$ не является сколько-нибудь значительной. Наличие слабо выраженных, однако, систематических максимумов при 840 см⁻¹

позволяет предположить, что в незначительной мере представлена и структура



Результаты спектрально-аналитического исследования под-

тверждают наличие циклоолефиновых углеводородов. Для олефинов, выделенных хроматографированием из ароматических углеводородов на силикагеле, наблюдается с повышением предела кипения фракций постоянный рост максимума 1710 см^{-1} , причиной этого служит наличие карбонильной группы $=CO$. Элементарный состав олефиновых углеводородов приводится в табл. 9.

Таблица 9

Результаты элементарного анализа отделенных от ароматических углеводородов олефиновых соединений

Предел кипения фракций в вакууме при 100 мм рт. ст., °С	107	130	132	137	141
Элементарный состав					
С	32,20	81,15	79,70	79,94	80,35
Н	12,40	12,15	11,85	11,90	12,15
О + N	5,40	6,70	3,45	8,36	7,32
Относительная высота максимума 1710 см^{-1} в спектре	3	5	9	10	10

Отсюда следует, что 50—60% от сопровождающих ароматические углеводороды олефиновых соединений представлены в виде непредельных кетонов. Не исключена возможность, что происходит частичное окисление олефиновых углеводородов с известной структурой в карбонильные соединения. Вероятным следует считать и наличие смесей карбонильных и олефиновых соединений.

Хроматографическое разделение ароматических углеводородов на самостоятельные фракции с рефракцией 1,485—1,51, 1,51—1,54 и выше 1,54 не селективно.

С одной стороны, наблюдается довольно значительное распределение отдельных компонентов между несколькими фракциями. С другой стороны, происходит все же ясно выраженное разделение ароматических углеводородов на следующие группы: а) моно- и диалкилароматические соединения с длиной боковой цепью, б) триметил и тетраметилбензолы, производные индана и тетралина, в) производные нафталина, индана и тетралина. При таком разделении сернистые соединения концентрируются в основном во вторую, т. е. в так называемую группу нафтеново-ароматических соединений.

Из индивидуального состава ароматических углеводородов изученной фракции сланцевой смолы видно, что здесь преобладают соединения с короткими боковыми цепями.

Ароматические углеводороды с длинными цепями не имеют какого-либо существенного значения — содержание н. пропил-н. бутил- и пентилбензола сравнительно невелико. Таким образом, основными компонентами ароматических углеводородов сланцевого бензина являются триметил- и диметил-этилбензолы. В алкильных группах преобладают положения 1, 2 и 1, 2, 4. Количество 1, 3 и 1, 3, 5 производных меньше. Из идентифицированных до сих пор во фракции 150—200° ароматических углеводородов наиболее существенное значение имеют 1,2,4-триметилбензол и 1-метил-2-этилбензол.

В результате проведенных исследований впервые идентифицирован в эстонской

сланцевой смоле и целый ряд производных инданового ряда. Определить наличие индена и его производных не удалось. В небольшом количестве был найден тетралин.

В ходе ректификации ароматических углеводородов удалось выделить фракцию кристаллического нафталина. Укажем, что до настоящего времени присутствие в смоле туннельных печей нафталина определялось только при помощи ультрафиолетового спектрального анализа.

Как известно, эстонской сланцевой смоле присуще малое содержание соединений с изоструктурой. Из представленных в настоящей работе данных выясняется, что и группа ароматических углеводородов не является в этом отношении исключением. Так, например, по сравнению с пропилбензолом содержание изопропилбензола в семь раз ниже; идентифицировать бутилбензолы с изоструктурой и метилизопропилбензолы до сих пор не удалось.

В результате настоящей работы определены детальный индивидуальный состав и структура ароматических соединений фракции 150—200° эстонской сланцевой смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Давтян, Исследование состава бензина термического растворения эстонского сланца. Автореферат диссертации. Ин-т горючих ископаемых. М., 1952.
2. Н. Г. Вьюнова, Исследование состава легкой фракции продукта крекинга средней нейтральной фракции дегтя прибалтийских сланцев. Автореферат диссертации. Ин-т горючих ископаемых. М., 1952.
3. Ta Chuang Lo Chang, Clarence Karr, Gas-liquid chromatographic analysis of aromatic hydrocarbons boiling up to 218° in low-temperature coal tar. *Analytica Chimica Acta*, 1959, 21, 474.
4. О. Г. Эйзен, Э. Х. Арумеев, Ю. И. Эйзен, Экспресс-метод газохроматографического определения индивидуального состава сланцевого бензина. Бюлл. научн.-техн. информации. Горючие сланцы, 1962, 2, 42.
5. Catalog of Infrared Spectral Data. American Petroleum Institute. Research Project 44. Carnegie Institute of Technology. Pittsburgh, Pennsylvania 1959.
6. I. Entel, C. Ruof, H. C. Howard, Preparation and properties of some methylated indans. *Analytical Chemistry*, 1953, 25, 9, 1303—1310.
7. Л. Н. Гуляева, Н. И. Пышкина, Исследование химического состава фракции 180—330° камерной смолы. Сб. ВНИИПС. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Гостоптехиздат, Л., 1956, вып. 5, 217.
8. Л. И. Гуляева, Н. И. Пышкина, О составе фракции 180—330° генераторной и туннельной смол сланцев прибалтийского месторождения. Сб. ВНИИПС. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Гостоптехиздат, Л., 1955, вып. 4, 137.
9. Е. И. Томина, К. Б. Чернышева, Е. М. Дементьева, Спектрографический анализ некоторых ароматических углеводородов сланцевой смолы. ВНИИПС. Химия и технология продуктов переработки сланцев, Гостоптехиздат, Л., 1954, вып. 2, 145.
10. О. Г. Эйзен, О составе ароматической части углеводородов сланцевой смолы. Тр. ТПИ, Таллин, 1956, серия А, 73, 64.
11. А. Т. Кыль, О. Г. Эйзен, С. В. Кивиряхк, Т. Н. Лаус, С. А. Ранг, О влиянии температуры термического разложения на групповой состав сланцевой смолы. Сб. Горючие сланцы. Химия и технология, Таллин, 1959, вып. 3, 185.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8. IV 1963

EESTI PÕLEVKIVIBENSIINI FRAKTSIOONI 150—215° C AROMAATSETE SÜSIVESINIKE KEEMILISEST KOOSSEISUST

O. Eisen,

tehnikateaduste kandidaat

J. Eisen

Resümee

Põlevkivitööstuse «Kiviõli» tunnelahjude bensiinist kromatografeeritud aromaatsed süsivesinikud rektifitseeriti kitsasteks fraktsioonideks. Aromaatsed süsivesinikud määrati infrapunase spektraalanalüüsiga ja gaaskromatograafiliselt. Kvantitatiivselt määrati 25 aromaatselt süsivesinikku: isopropüül-, propüül-, 1-metüül-3-etüül-, 1-metüül-4-etüül-, 1-metüül-2-etüül-, 1,2,4-trimetüül-, 1,3,5-trimetüül-, 1,2,3-trimetüül-, 1,4-dietüül-, 1,2-dietüül-, 1,3-dietüül-, 1-metüül-2-propüül-, 1-metüül-3-propüül-, 1-metüül-4-propüül-, butüül-, 1,4-dimetüül-2-etüül-, 1,2-dimetüül-4-etüül-, 1,3-dimetüül-4-etüül-, 1,3-dimetüül-5-etüül-, 1,2-dimetüül-3-etüül-, 1,3-dimetüül-2-etüül-, 1,2,3,5-tetrametüül-, 1,2,4,5-tetrametüülbensool, indaan ja 1-metüülindaan.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
8. IV 1963

ÜBER DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE DES ESTNISCHEN BRENNSCHIEFERBENZINS

O. Eisen, J. Eisen

Zusammenfassung

Benzin der Tunnelöfen von Kiviõli wurde mit Hilfe der Chromatographie auf Silikagel in drei Teile zerlegt: einen paraffinisch-naphtenischen, einen olefinischen und einen aromatischen. Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden zu engen Fraktionen rektifiziert. Die individuelle Zusammensetzung der so rektifizierten engen Fraktionen wurde mit Hilfe von Ultrarotspektroskopie und Gaschromatographie bestimmt. In der Benzinfraktion 150—215° der Tunnelöfen wurden 25 individuelle Kohlenwasserstoffe quantitativ identifiziert:

Isopropyl-, Propyl-, 1-Methyl-3-Äthyl-, 1-Methyl-4-Äthyl-, 1-Methyl-2-Äthyl-, 1,2,4-Trimethyl-, 1,3,5-Trimethyl-, 1,2,3-Trimethyl-, 1,4-Diäthyl-, 1,2-Diäthyl-, 1,3-Diäthyl-, 1-Methyl-2-Propyl-, 1-Methyl-3-Propyl-, 1-Methyl-4-Propyl-, Buthyl-, 1,4-Dimethyl-2-Äthyl-, 1,2-Dimethyl-4-Äthyl-, 1,3-Dimethyl-4-Äthyl-, 1,3-Dimethyl-5-Äthyl-, 1,2-Dimethyl-3-Äthyl-, 1,3-Dimethyl-2-Äthyl-, 1,2,3,5-Tetramethyl-, 1,2,4,5-Tetramethylbenzol, Indan und 1-Methylindan.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 8. April 1963