

ОБ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДАХ ФРАКЦИИ 150—300° С СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ КАМЕРНЫХ ПЕЧЕЙ

О. ЭЙЗЕН,

кандидат технических наук

И. АРРО, Х. РАУДЕ

Ароматические углеводороды имеют большое значение как сырье при производстве новых синтетических материалов — лака, волокон, пластмасс и др.

Из продуктов сланцевой промышленности наиболее богатыми по содержанию ароматических соединений являются фракции смолы камерных печей.

Поэтому изучение химического состава данной смолы является весьма важной проблемой, актуальность которой возрастает еще более из-за отсутствия подробных исследовательских работ.

Кроме изучения технологических возможностей применения камерной смолы, весьма важным является также установление биологической активности ее составных частей, которая имеет большое значение с точки зрения производственного здравоохранения.

Объектом исследования в настоящей работе была суммарная смола камерных печей V—VII батарей II блока. Пробы отбирались при нормальном температурном режиме и нормальной производительности печей.

Исходная смола характеризовалась следующими показателями физико-химических констант:

удельным весом d_{20}^{20}	1,0336.
показателем преломления n_D^{20}	1,6885
и элементарным составом:	
Н —	7,54%.
С —	85,90%.
С —	0,91%.
О + N —	5,65%.

Смола разгонялась в вакууме. Дистилляция фракций, выкипающих до 405°, осуществлялась в 70-литровом металлическом реакторе.

Дистилляция остатка, кипящего выше 405°, проводилась в колбе Клайзена при остаточном давлении 0,5 мм рт. ст. В полученных фракциях определялось объемное содержание фенолов, которые

затем извлекались нужным количеством 20%-ного водного раствора едкой щелочи. Для лучшего разделения слоев при обесфеноливании на фракции (с 3 по 6) добавляли бензол. Характеристика полученных фракций приведена в табл. 1.

Для разделения исследуемых фракций на парафиновые, олефиновые и ароматические углеводороды, а также для отделения кислородных соединений применялся хроматографический метод вымывания на силикагеле. Отношение фракции и адсорбента находилось в пределах 1:10.

Данные хроматографического анализа представлены в табл. 2.

Определение химического состава проводилось в следующих температурных интервалах:

- а) во фракциях до 200°,
- б) во фракциях 200—300°,
- в) во фракциях свыше 300°.

В настоящей статье приведены результаты определения химического состава фракций с пределами кипения до 300°.

Таблица 1

Характеристика фракций, полученных путем дистилляции из суммарной смолы камерных печей

№ фракции	Пределы кипения при 760 мм рт. ст., °C	Количество фракций		Содержание фенолов, обь-емн. %	Удельный вес d_{20}^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Бромное число	Элементарный состав, %			
		г	%					C	H	S	O+N
1	до 160	1515	3,03	4,1	0,8449	1,4793	58,0	86,7	9,99	1,13	2,18
2	160—210	3515	7,03	8,1	0,8828	1,4980	—	85,7	10,38	1,22	2,70
3	210—255	9130	18,26	9,7	0,9473	1,5389	42,5	87,8	9,38	1,07	1,75
4	255—312	6270	12,54	22,0	1,0141	1,5721	62,3	85,6	8,61	0,94	4,85
5	312—370	4205	8,41	32,0	1,0562	1,5967	71,8	85,7	7,85	0,80	5,65
6	370—405	5510	11,02	32,0	1,0642	1,6030	74,5	84,6	7,65	0,88	6,87
7	405—530	3690	7,38	—	1,0982	1,6358	49,6	86,5	7,35	0,84	5,31
8	530—582	2091	4,18	—	1,1088	1,6430	50,8	84,8	7,01	0,82	7,37

Таблица 2

Групповой состав фракций смолы камерных печей

№ фракции	Пределы кипения при 760 мм рт. ст., °С	Количество, взятое на хроматографирование, г	Групповой состав недефенолированных фракций, %				
			Парафиновые и нефтеновые углеводороды	Олефиновые углеводороды	Ароматические углеводороды	Нейтральные кислородные соединения	Содержание фенолов
2	160—210	1649	17,3	12,3	43,1	17,1	10,2
3	210—255	3325	18,9	11,5	51,5	7,4	10,8
4	255—312	3382	5,2	4,2	58,0	13,5	19,1
5	312—370	2317	1,9	3,6	51,5	16,9	26,1
6	370—405	1933	1,2	2,2	40,0	12,6	44,0
7	405—530	2002	1,3	—	55,3	43,4	
8	530—582	1120	2,0	—	57,9	40,1	

Для определения индивидуального состава фракций, кипящих до 200°, легкая часть ароматических углеводородов дистиллировалась в вакууме на колонке с разделяющей способностью в 60 теоретических тарелок. Было получено 49 узких фракций. Данные дистилляции представлены на рис. 1.

Качественное и количественное определение ароматических углеводородов в узких фракциях осуществлялось при помощи газохроматографического анализа. В работе применяли газохроматограф УХ-1 Таллинского завода измерительных приборов. В качестве носителя был использован диатомитовый кирпич, с величиной зерна $0,2 \div 0,3$ мм; неподвижной жидкой фазой служили дибутилтетрахлорфталат (10% от веса твердой фазы) и β, β' -тиодипропионитрил (30% от веса твердой фазы). Диаметр колонок составлял 4 мм и длина, соответственно, 4 и 6,8 м. Рабочая температура равнялась 150°. В качестве газа-носителя применялся водород. Из-за отсутствия возможности разделения м- и п-ксилолов газохроматографическим методом их содержание определялось суммарно. Для индивидуального определения м- и п-ксилолов было использовано полупрепаративное газохроматографическое разделение и затем проведен спектральный анализ их смеси, при помощи которого было определено относительное содержание их, соответствующее оптической плотности максимумов 769 см^{-1} и 794 см^{-1} .

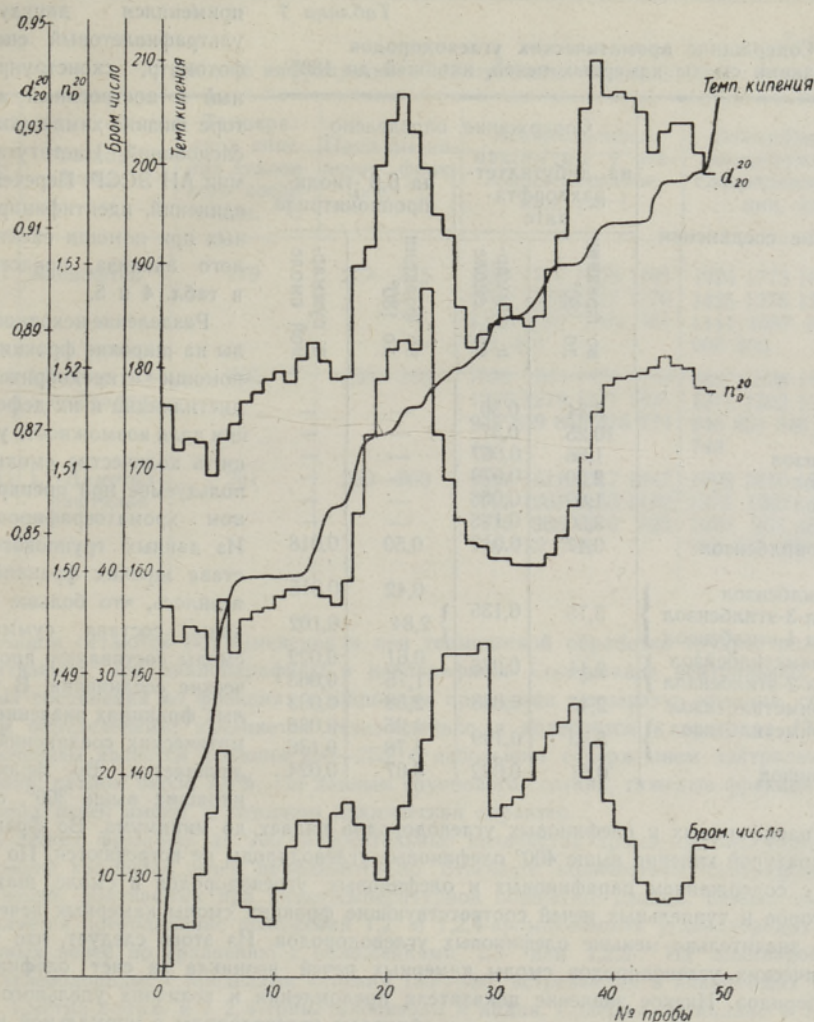


Рис. 1. Результаты ректификации ароматических углеводородов бензиновых фракций сланцевой смолы.

Полупрепаративное разделение ароматических соединений проводилось в колонке, длиной 4 м и диаметром 15 мм. В качестве насадки использовался диатомитовый кирпич с величиной зерна $0,2 \div 0,3$ мм, который был пропитан 10% дибутилтетрахлорфталатом. Количество пробы равнялось 0,3—0,5 мл. В зависимости от температур кипения исследуемых фракций, температура в колонке изменялась в пределах 150—200° С. Разделенные компоненты адсорбировались в вазелиновое масло и определялись там на двухлучевом спектрометре ИКС-14.

В табл. 3 сведены данные об индивидуальном количественном составе ароматических углеводородов во фракции, кипящей до 180°.

Для определения ароматических соединений, кипящих в пределах 200—300°, соответствующие исходные фракции были разогнаны на узкие фракции в вакууме на колонке с разделяющей способностью в 60 теоретических тарелок. Дальнейшее разделение узких фракций осуществлялось хроматографированием на окиси алюминия.

Для идентификации ароматических углеводородов пользовались ультрафиолетовым и инфракрасным спектральными анализами. Для снятия ультрафиолетовых спек-

Таблица 3
Содержание ароматических углеводородов
во фракции смолы камерных печей, кипящей до 180°

Название соединения	Содержание определено			
	на дибутилтетра- рахлорфталате		на β,β'-тиоди- пропионитриле	
	во фракции до 180°	в суммар- ной смоле	во фракции до 180°	в суммар- ной смоле
Бензол	8,34	0,30	—	—
Толуол	10,25	0,37	—	—
Этилбензол	1,86	0,067	—	—
m-Ксилол	2,20	0,079	—	—
p-Ксилол	1,89	0,068	—	—
o-Ксилол	3,50	0,126	—	—
изо-Пропилбензол	0,47	0,017	0,50	0,018
n-Пропилбензол	3,75	0,135	0,42	0,015
1-Метил-3-этилбензол			2,84	0,102
1-Метил-4-этилбензол				
1,3,5-Триметилбензол	2,11	0,076	0,61	0,022
1-Метил-2-этилбензол			1,75	0,063
1,2,4-Триметилбензол	2,45	0,088	2,58	0,093
1,2,3-Триметилбензол	5,53	0,199	1,05	0,038
Индан			3,78	0,136
Бутилбензол	0,61	0,022	0,67	0,024

жание парафиновых и олефиновых углеводородов падает до минимума. Во фракциях с температурой кипения выше 400° олефиновые углеводороды не встречаются. По сравнению с содержанием парафиновых и олефиновых углеводородов в смоле шахтных генераторов и туннельных печей соответствующие фракции смолы камерных печей содержат значительно меньше олефиновых углеводородов. Из этого следует, что часть ароматических углеводородов смолы камерных печей возникла за счет олефиновых углеводородов. Низкое значение показателя преломления и величина удельного веса указывают на то обстоятельство, что парафиновые углеводороды с нормальной цепью

применялся двухлучевой ультрафиолетовый спектрофотометр, сконструированный и построенный в секторе физико-химических исследований Института химии АН ЭССР. Перечень соединений, идентифицированных при помощи спектрального анализа, представлен в табл. 4 и 5.

Разделение исходной смолы на широкие фракции при помощи предварительной дистилляции и их дефеноляции дали возможность уменьшить количество смолы, используемое при препаративном хроматографировании. Из данных группового состава широких фракций выяснилось, что больше половины состава суммарной смолы составляют ароматические соединения. В тяжелых фракциях значение ароматических соединений увеличивается. Во фракциях, кипящих выше 300°, содер-

Таблица 4
Результаты ультрафиолетового спектрального анализа

№ фракции	Углеводороды	Температура кипения эталонного соединения, °C	Пределы кипения фракции, °C	Абсорбционные максимумы эталонного соединения, мμ	Абсорбционные максимумы исследуемого вещества, мμ
3/7	Нафталин	217,9	218—218	311 286 283 275 272	311 286 283 276 271
3/18	2-Метилнафталин	241,1	241—241	267 258 319 311 305 287 276	266 257 319 312 305 287 276
3/22	1-Метилнафталин	244,7	246—246	266 313 290 282 271 261	264 313 289 282 271 261
4/14	Дифенил	255	257—260	252 248	250 249
4/24	Аценафтен	279	275—277	321 306 300 290 279	321 307 299 291 280
4/28	Дифениленоксид	288	282—285	295 286 280 249 245	295 285 280 249 245

Таблица 5

Данные инфракрасного спектрального анализа

№ фракции	Углеводороды	Температура кипения эталонного соединения, °С	Пределы кипения фракции, °С	Абсорбционные максимумы у эталонного соединения, см ⁻¹	Абсорбционные максимумы у исследуемой фракции, см ⁻¹
4/24/7	Аценафтен	279	273—275	1924 1770 1608 1501 1424 1275 1207 1170 1146 1087 1004 961 901 837	1924 1773 1606 1490 1425 1276 1208 1171 1147 1087 1004 963 903 836
4/19/14	1,3-Диметилнафталин	265	266—266	1636 1611 1471 1438 1376 1278 1217 1027 948 859 845 816 774 747	1637 1596 1484 1434 1371 1262 1211 1025 948 864 846 814 773 748
4/15/11	1,7-Диметилнафталин	261	260—260	1693 1611 1517 1447 1365 1267 1163 1142 1070 965 870 823 776 752 719	1692 1610 1510 1446 1371 1262 1158 1140 1070 961 901 871 830 777 758 725

в основном остаются без изменения и при термической обработке труднее поддаются ароматизации, чем циклопарафины и изопарафины. Содержание нейтральных кислотных соединений во фракциях с широкими пределами температур кипения, согласно нашим определениям, изменяется незначительно и колеблется в пределах 13—17%. Исключением является фракция 210—255° с небольшим содержанием нейтральных соединений, равною около 7,4%. По данным группового состава, тяжелые фракции смолы камерных печей имеют в основном циклический характер.

В легких фракциях до 200° относительные количества ароматических углеводородов смолы камерных печей приблизительно отвечают количествам соответствующих соединений, получаемых при низкотемпературной обработке сланца. Весьма наглядно проявляется преобладание положений 1,2- и 1,2,4-ароматических углеводородов смолы камерных печей по сравнению с положениями 1,3- или 1,2,3-. Из алкилароматических углеводородов с пределами кипения 150—180° встречаются в наибольших количествах 1-метил-2-этил- и 1,2,4-триметилбензолы и индан. Содержание индана в 1,5 раза больше, чем 1,2,4-триметилбензола.

Из данных табл. 3 видно, что при газохроматографическом определении β,β'-тиодипропионитрилом четкость разделения была значительно лучше, чем при использовании колонки с дибутилтетрахлорфталатом. Таким методом были определены все ароматические углеводороды с температурами кипения до 180°.

При рассмотрении группового состава фракции 200—300° ароматических углеводородов следует отметить содержание нафталина и его производных метил-, диметил- и триметилнафталинов. Индивидуальными компонентами, особенно значительными по содержанию в смоле камерных печей, являются встречающиеся во фракции 210—255° нафталин, 1- и 2-метилнафталин. Имея в виду большое количество фракции 210—255° — 18,3% от суммарной, нужно считать главным компонентом смолы камерных печей нафталин и его метилпроизводные. Со-

Таблица 6

Состав ароматических углеводородов во фракции 200—300° смолы камерных печей

Углеводороды	Количество, вес. %
Нафталин	29
1- и 2-Метилнафталины	14
Диметилнафталины	9
Триметилнафталины	4
Аценафтен	4
Дифенил	3
Неидентифицированные соединения	37
	100

держание ароматических углеводородов с бензольным ядром в упомянутой фракции невелико. Так, например, содержание одноядерных ароматических соединений составляет 16%, нафталина — 57%, содержание метилнафталинов — 27%.

В табл. 6 представлены ориентировочные данные о содержании ароматических углеводородов с пределами кипения от 200 до 300°.

Для выяснения состава одноядерных ароматических соединений был произведен кольцевой анализ по методу Хазельвуда [1]. Фракции, обогащенные одноядерными ароматическими соединениями, были получены хроматографированием на окиси алюминия. Данные представлены в табл. 7.

Таблица 7

Данные структурно-группового анализа
ароматических углеводородов, выделенных
хроматографированием из сланцевой смолы

Пределы кипения фракции, °С	Число колец		Распределение углерода, %		
	ароматические	нафтеновые	ароматические	нафтеновые	парафиновые
221—236	0,7	0,8	43,1	31,9	25,0
236—240	1,4	0,6	65,6	20,7	13,7
241—243	1,4	0,55	74,1	21,4	4,5
261—261	1,4	0,7	64,1	24,5	11,4
272—273	0,9	1,1	34,5	39,3	26,1

Содержание одноядерных ароматических соединений во фракциях диметилнафталинов 261—261° и 272—273° С, определенное путем хроматографического разделения, составляет соответственно 20% и 10% от общего количества каждой фракции.

Пятичленная циклическая структура представлена в сланцевой смоле соединениями типа тиофена и индана, флуорена и аценафтена, идентифицированными в настоящей работе и ранее. Из кислородных соединений раньше обнаружены [2] бензо-β-нафтол-2,3-d-фуран.

Такую структуру имеет также и дифениленоксид. Обнаруженный дифениленоксид пополняет список индивидуальных эфирных соединений, найденных в сланцевой смоле, и является новым доказательством предположения, что для части эфирных соединений сланцевой смолы характерно наличие в их структуре кислородного мостика между циклами.

Сравнительно большая устойчивость эфирных соединений к влияниям температуры, а также их химическая устойчивость позволяют полагать, что вышеуказанная структурная форма встречается уже в керогене сланца.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Hazelwood, Anal. Chem. 1954 **26**, 16, 1073.
2. О. Г. Эйзен, Об определении простого ароматического эфира бензо-β-нафтол-2,3-d-фурана в сланцевой смоле. Тр. Таллинск. политехн. ин-та, 1958. Сер. А, 97, 152.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8. IV 1963

**KAMBERAHJUTORVA FRAKTSIOONI 150—300° C AROMAATSETE SÜSIVESINIKE
KEEMILISEST KOOSSEISUST****O. Eisen,****tehnikateaduste kandidaat****I. Arro, H. Raude***Resümee*

Kamberahjutõrvast eraldati silikageelil kromatografeerides aromaatsed süsivesinikud ja rektifitseeriti kitsasteks fraktsioonideks, millel infrapunase spektraalanalüüsiga ja gaaskromatograafiliselt määrati keemiline koosseis. Identifitseeriti 24 aromaatsset süsivesinikku. Määrati kamberahjutõrva grupiline koosseis.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut**Saabus toimetusse
8. IV 1963***ÜBER DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG AROMATISCHER
KOHLENWASSERSTOFFE IN DER FRAKTION 150—300° C DES
IN DEN KAMMERÖFEN GEWONNENEN BRENNSCHIEFERTEERS****O. Eisen, I. Arro, H. Raude***Zusammenfassung*

Aus dem Brennschiefer-teer wurden die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Chromatographie auf Silikagel getrennt. Das Konzentrat der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde zu engen Fraktionen rektifiziert. Unter Anwendung der Gaschromatographie und spektroskopischer Methoden wurde die chemische Zusammensetzung ein- und mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe bestimmt.

Nebst Angaben über die Gruppenzusammensetzung des Brennschiefer-Kammerofenteers wurden 24 aromatische Kohlenwasserstoffe identifiziert.

*Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR**Eingegangen
am 8. April 1963*