EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED. XIV KÕIDE FUUSIKA-MATEMAATIKA- JA TEHNIKATEADUSTE SEERIA. 1965, NR. 4

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ XIV СЕРИЯ ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК. 1965, № 4

https://doi.org/10.3176/phys.math.tech.1965.4.17

## О. ЭЙЗЕН, Х. РАУДЕ

## О СОСТАВЕ ДВУХЪЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Суммарная туннельная смола разделялась методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле на фракции парафиновыхнафтеновых, олефиновых и ароматических углеводородов и кислородных соединений [<sup>1</sup>]. Как показывают данные определения группового состава, ароматические углеводороды составляют 41,9% от суммарной смолы.

Кипящая до 300° С часть ароматического концентрата ректифицировалась в колонке эффективностью около 60 теоретических тарелок (фракции 1—30). При ректификации вышекипящих соединений пользовались колонкой с вращающимся ротором. Результаты ректификации ароматических углеводородов представлены в табл. 1 (см. вклейку).

Характеристика газохроматографических колонок, использованных в ходе анализа ароматических углеводородов на приборе УХ-1, приведена в табл. 2. Газом-носителем служили водород или гелий.

#### Таблица 2

<b>№</b> колонки	Длина колон- ки*, м	Жидкая фаза **	Твердый носитель	Размер зерен твер- дого носи- теля, меш	Темпера- тура ко- лонки, °С
1 2	5 3,5	Апиезон L Полиэтилен-	Хромосорб Р ИНЗ-600	35—80 50—65	200 200
3	6	гликоль 4000 То же	Хромосорб Р	3060	200
7	3	вый эфир	диатомито- вый кирпич	60—65	200

Характеристика газохроматографических колонок, примененных для анализа ароматических углеводородов

\* Внутренний диаметр колонки во всех случаях составлял 4 мм.
 \*\* Содержание жидкой фазы во всех случаях составляло 20% к наполнителю.

Оказалось, что при разделении на полиэтиленгликоле газохроматограмма четко определяет группы соединений различного типа (рис. 1).

Сравнение со значениями относительных времен удерживания чистых веществ показывает, что первую группу составляют ненасыщенные углеводороды, неполностью отделенные жидкостно-адсорбционной хроматографией от ароматических соединений. Третью группу составляют угле-



Рис. 1. Газохроматограмма фракции 20. Колонка 2 жидкая фаза полэтиленгликоль 4000. водороды нафталинового ряда. Между этими двумя группами выходят соединения с одним ароматическим ядром (алкилбензолы, алкилтерагидронафталины, алкилинданы и др.)

Прямые I, II, III и IV на рис. 2 показывают зависимость между температурой кипения и величиной логарифма относительного времени удерживания некоторых чистых углеводородов. Прямая I изображает такую зависимость для нормальных 1-олефинов, прямая II — для одноядерных ароматических углеводородов, прямая III — для диметил- и этилнафталинов и прямая IV -- для метилнафталинов.

На полученный таким образом график были наложены пики газохроматограмм ароматических фракций туннельной смолы по логарифмам относительных времен удерживания и по средним температурам кипения фракций. Горизонтальные линии соединяют первые и последние пики данной группы по их относительным временам удерживания. Соединения первой группы размещаются, как видно по рисунку, около прямой *н*-1-ал-

кенов. Отклонения обусловлены, вероятно, различной структурой олефинов, присутствующих в ароматических фракциях. В большинстве случаев это не *н*-олефины, а изо- и циклоолефины. Пики третьей группы размещаются около прямых нафталиновых углеводородов, а соединения из второй группы — приблизительно около прямой одноядерных ароматических углеводородов. Подобный графический метод дает представление о главных типах соединений, содержащихся в ароматических фракциях.

Таблица 3

THE REAL	Продоли	Содержание во фракции, %						
№ фракции	кипения фракции, °С	ненасыщенных соединений	одноядерных ароматических углеводородов	нафталино- вых углево- дородов				
$     \begin{array}{r}       15 \\       16 \\       17 \\       18 \\       19 \\       20 \\       21 \\       22 \\       23 \\       24 \\       25 \\       26 \\       27 \\     \end{array} $	$\begin{array}{r} 199 - 202\\ 202 - 207\\ 207 - 214\\ 214 - 221\\ 221 - 222\\ 222 - 229\\ 229 - 242\\ 242 - 247\\ 247 - 255\\ 255 - 263\\ 263 - 269\\ 269 - 275\\ 275 - 276\end{array}$	$\begin{array}{c} 32,8\\ 33,0\\ 41,0\\ 24,5\\ 29,2\\ 30,6\\ 18,8\\ 28,5\\ 25,4\\ 17,3\\ 23,5\\ 20,6\\ 26,8\end{array}$	$\begin{array}{c} 67,2\\ 62,3\\ 58,0\\ 75,5\\ 66,3\\ 50,5\\ 71,2\\ 64,7\\ 53,8\\ 56,6\\ 62,7\\ 62,3\\ 57,2\\ \end{array}$	4,7 1,0 4,5 18,9 10,0 6,8 20,8 26,1 13,8 17,1 16,0				

# Состав средних ароматических фракций туннельной смолы

На газохроматограммах фракций 15—27 при помощи планиметра была измерена площадь, соответствующая каждой группе соединений.

Таблица 1

### Результаты ректификации ароматических углеводородов

	№ фракции	Пределы кипения при пони- женном давлении, °С	Давле- ние <i>мм рт.</i> <i>ст.</i>	Пределы кипения при нор- мальном давлении, °C	Содержание фракции	Содержание дистиллята	Показа- тель пре- ве	Удельный вес $d_4^{20}$ число	Содер- жание	Моле- куляр-	Данные элемен- тарного анализа, %		
					% к общему ароматически доро	количеству ких углево- одов	n <sup>20</sup> n <sup>20</sup>		число	серы, %	ный вес	С	Н
-	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	1-12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48	$\begin{array}{c} & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & & & & \\ & & & & &$		До 145 145—173 173—199 199—202 202—207 207—214 214—221 221—222 222—229 229—242 242—247 247—255 255—263 263—269 269—275 275—276 276—280 280—280 280—293 — — — — — — — — — — — — — — — — — — —	$\begin{matrix}\\ 0,35\\ 0,65\\ 0,60\\ 0,67\\ 0,70\\ 0,47\\ 0,32\\ 0,71\\ 0,74\\ 0,74\\ 0,74\\ 0,74\\ 0,74\\ 0,72\\ 0,74\\ 0,75\\ 0,60\\ 0,40\\ 1,07\\ 1,05\\ 0,95\\ 1,17\\ 0,95\\ 1,17\\ 0,96\\ 0,97\\ 1,16\\ 1,02\\ 0,97\\ 0,89\\ 1,10\\ 0,88\\ 1,30\\ 1,01\\ 0,70\\ \end{matrix}$	9,0 9,4 10,0 10,6 11,3 12,0 12,5 12,8 13,5 14,2 15,0 15,7 16,6 17,4 18,1 18,1 18,8 19,6 20,2 20,6 21,7 22,8 23,7 24,8 23,7 24,8 25,8 26,8 28,0 29,9 31,1 32,1 34,0 35,1 36,0 37,2 38,3 39,0	$\begin{array}{c}\\ 1,4625\\ 1,4740\\ 1,4915\\ 1,4917\\ 1,4879\\ 1,4949\\ 1,4962\\ 1,5153\\ 1,5076\\ 1,5042\\ 1,5178\\ 1,5192\\ 1,5165\\ 1,5207\\ 1,5200\\ 1,5258\\ 1,5207\\ 1,5200\\ 1,5258\\ 1,5207\\ 1,5235\\ 1,5398\\ 1,5425\\ 1,5398\\ 1,5425\\ 1,5425\\ 1,5528\\ 1,5528\\ 1,5528\\ 1,5542\\ 1,5559\\ 1,5572\\ 1,5586\\ 1,5600\\ 1,5611\\ 1,5572\\ 1,5619\\ 1,5640\\ 1,5655\\ 1,5661\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\ -$	0,8766 0,8482 0,8953 0,8775 0,8817 0,8912 0,881 0,9143 0,9240 0,9072 0,9211 0,9132 0,9327 0,9370 	$\begin{array}{c} & & & & & \\ & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & \\ & &$				





Рис. 2. Зависимость между температурой кипения и логарифмом относительного времени удерживания.

Точки, соответствующие эталонным углеводородам, обозначены более крупными цифрами в

, соответствующие эталонным углеводородам, осозначены ослее крупными цифрами в следующем порядке: члецен-1, 2 — додецен-1, 3 — тридецен-1, 4 — тетрадецен-1, 5 — пентадецен-1, 6 — гексаде-, 7 — тетрадидронафталин, 8 — 1,3,5-триэтилбеизол, 9 — пентаметилбензол, 10 — нафталин, лифенил, 12 — 2-метилнафталии, 13 — 1-метилнафталин, 14 — 2-этилнафталин, 15, 16, 17, 18, 19, 20 и 21 — соответственно 2,7-, 1,7-, 1,6-, 1,4-, 1,5-, 2,3-, и 1,2-диметилнафталин. I — ундецен-1, 2 — додецен-1, 3 цен-1, 7 Номера меньшего размера обозначают исследуемые фракции ароматических углеводородов.

На основе полученных данных вычислялось приблизительное количество олефиновых, одно- и двухъядерных ароматических углеводородов во фракции. Результаты расчета приведены в табл. З.

Из приведенных в табл. З данных видно, что большая часть каждой фракции состоит из соединений второй группы (алкилбензолы, алкилтетрагидронафталины, алкилинданы и др.). Содержание олефинов во фракциях значительное — от 17 до 41%. Количество нафталиновых углеводородов же, напротив, невелико.

Газохроматографическое разделение алкилнафталинов, главным образом диметилнафталинов, рассматривается в некоторых статьях, появившихся в последнее время [<sup>2-6</sup>]. Весьма хорошие результаты получены в случае применения капиллярных колонок. Идентификация соединений по относительным временам удерживания дополнялась исследованием их ультрафиолетовых, инфракрасных и ядерномагнитных масс-спектров.

В данной работе применялся метод газохроматографического разделения компонентов одновременно с ультрафиолетовым анализом. Область поглощения 2900-3300 А селективна относительно нафталиновых углеводородов различной структуры и может быть успешно применена для их идентификации.

Как видно из табл. З, нафталиновые углеводороды не составляют большинства ни в одной фракции исследуемой области. Для успешного

9 ENSV TA Toimetised F-4 65.



О. Эйзен, Х. Рауде

проведения анализа, целесообразно отделить нафталины от других ароматических и ненасыщенных соединений и провести газохроматографическое разделение полученного концентрата нафталинов. Для этой цели пригодна препаративная тонкослойная хроматография. Газохроматографический анализ полученных тонкослойных фракций туннельной смолы показал, что разделение вышеописанных трех главных групп соединений ароматических фракций можно считать удовлетворительным.

На рис. 3, I представлена газохроматограмма исходной фракции 23. Газо хроматограммы II—V отражают состав более узких фракций, полученных на тонком слое. На газохроматограмме V видно, что нафталиновые углеводороды удалось отделить от других соединений (колонка 2, см. табл. 2).

Адсорбентом при тонкослойных разделениях служила Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> активностью II. На стеклянные пластинки размером 240 × 240 мм наносился слой окиси алюминия толщиной около 0,5 мм. Исследуемая фракция (0,7—0,9 *г*) наносилась на тонкий слой в бензольном растворе. В качестве элюирующего сольвента применялся *н*-гексан.

Для обнаружения нафталиновых углеводородов на тонкослойные хроматограммы действовали реагентом, состоящим из концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и формалина [<sup>7</sup>], и облучали ультрафиолетовым светом, под действием которого нафталиновые углеводороды слабо флуоресцируют.

Разделенные нафталины экстрагировались бензолом. После удаления сольвента, полученные узкие фракции анализировались газохроматографически.

Разделенные компоненты собирали по мере их выхода из газохроматографической колонки в стеклянные U-образные конденсаторы, наполовину наполненные этанолом. Для нижекипящих фракций исследуемой области U-образные трубки охлаждались твердой углекислотой.

Рис. 3. Газохроматограммы: І — исходной фракций 23; ІІ—V — узких фракций, полученных тонкослойной хроматографией фракции 23 (колонка 2).

9 BRSV IA Colmailand For 65.



Рис. 4. Газохроматограмма двухъядерных ароматических углеводородов: 1 — фракции 22 (колонка 1; H<sub>2</sub> — 80 мл/мин, скорость ленты — 180 мм/ч); II — фракции 28 (колонка 3; H<sub>2</sub> — 80 мл/мин, скорость ленты — 90 мм/ч).; III — крайние длинноволновые максимумы ультрафиолетовых спектров этих же соединений.

Цифры на пиках обозначают следующие соединения: I — 2-метилиафталин, 2 — 1-метилнафталин, 3 — дифенил, 4 — 2-этилнафталин, 5 — 2,6-диметилиафталин, 6 — 1,7-диметилнафталии, 7 — 1-метил-5-этилнафталин, 8 — 1, 2, 7-триметилнафталин, 9 — 1,2,5-триметилнафталин, 10 — 2,3,6-триметилнафталин.

Ультрафиолетовые спектры были сняты на двухлучевом приборе, сконструированном в секторе физико-химических исследований Института химии. Полученные спектры сравнивались с ультрафиолетовыми спектрами, приведенными в [<sup>8, 9</sup>].

Дополнительная идентификация осуществлялась по относительным временам удерживания. Результаты исследования помещены в табл. 4, где приведены данные о содержании идентифицированного соединения во фракции и во всем ароматическом концентрате, кипящем в пределах 200—300°.

На рис. 4 представлены две газохроматограммы двухъядерных ароматических углеводородов, отделенные от других соединений методом тонкослойной хроматографии.

9\*

Таблица 4

Содержание

	Темпера	Соеди- нение	Содержание соединения, %			
Идентифицированное соединение	тура кипе- ния соеди- нения, °С	обна- руже- но во фрак- циях	во фрак- ции	в аро- мати- ческом концен- трате	в смоле	
Нафталин	217,9-	16	3,6	0,31	0,08	
Тионафтен	221	16	0,95	0,08	0,02	
2-Метилнафталин	241,1	17	0,38 1,0	1,40	0,37	
		19 20	3,6 14,8	TEO DATA	COCTUB	
1-Метилнафталин	244,8	21 20 21	4,4 8,7 7,0	10,6	0,28	
Дифенил 2-Этилнафталин	255 257,9 259	22 22 22 23	0,67 1,75 8,4 5,6	0,11 0,94	0,03 0,25	
2,6-Диметилнафталин	261	20	6,0	0,84	0,22	
1,7-Диметилнафталин	262,9	23 22 23	1,5 5,2	0,71	0,19	
1,6-Диметилнафталин (1,3-Диметилнафталин) }	265,5	24 23 24 25	4,1 8,4 7,9 0.76	1,14	0,30	
2-Пропилнафталин	273	20	0,70	0.00		
1,5-Диметилнафталин	270,1	24 25	4,7	0,89	0,23	
(1,4-Диметилнафталин) 1,2-Диметилнафталин	268,5 271,1	26 24 25	1,1 4,3 7.8	1,01	0,27	
Аценафтен	277,5	26 25 26 27	4,4 1,21 3,62 3,85	0,49	0,13	
1,2,3-Триметилнафталин	120-130	07	0,00	TOCTS 2		
1,3,6-Триметилнафталин	(12 MM) 140—144 (16 MM)	25 26	10,63	0,91	0,24	
1,4,6-Триметилнафталин	140142	26	1,17	0,05	0,01	
1,2,7-Триметилнафталин	(15 MM) 148 (16 MM)	28	4,7	0,31	0,08	
1,2,4-Триметилнафталин	150	07	20	0.96	0.07	
(1,2,8-Триметилнафталин)	150	21	3,9	0,20	0,07	
1,2,5-Триметилнафталин	(16 мм) 147—148 (1 мм)	27 28	1,7 3,6	0,64	0,17	
2,3,6-Триметилнафталин	138—142	29 28 20	5,5 8,1	1,09	0,29	
Метил-этилнафталины		28 27	5.8	0,39 0,36	0,10 0,09	

12,99

3,42

Состав фракции нафталиновых углеводородов туннельной смолы 200-300°

Bcero

628

По данным жидкостно-адсорбционной хроматографии, ароматические углеводороды составляют 26,2% всей смолы с пределами кипения 200—300°. Исходя из этого было найдено содержание идентифицированных углеводородов в пересчете на всю смолу в этом интервале.

Смола туннельных печей содержит значительно меньше нафталина, чем смола камерных печей. Ароматическая часть последней (фракция 180—300°) содержит нафталина 43,2% [<sup>10</sup>], а ароматическая часть фракции 200—300° смолы туннельных печей лишь 0,3%.

Более значительно в исследуемых фракциях содержание метилпроизводных нафталина. При этом выяснилось, что 2-метилнафталина больше, чем 1-метилнафталина.

Содержание дифенила в туннельной смоле еще меньше, чем нафталина. В газохроматографической колонке 1 (см. табл. 2) совершилось полное отделение дифенила от нафталиновых углеводородов. Возможно, что вышекипящие фракции содержат небольшие количества метил- и диметилдифенилов, однако идентифицировать их не удалось.

В отличие от метилнафталинов более трудную задачу представляет собой разделение 1- и 2-этилнафталинов. По нашим данным, относительные времена удерживания эталонных этилнафталинов на всех использованных колонках близки (см. табл. 2). На полиэтиленгликоле этилнафталины практически не разделяются. В исследуемых фракциях был идентифицирован лишь 2-этилнафталин. Содержание 1-этилнафталина очень вероятно, но, очевидно, незначительно по сравнению с 2-этилнафталином.

Диметилнафталины идентифицировались во фракциях 22—26. Из всех десяти возможных изомеров газохроматографически труднее всего разделить самые низкокипящие диметилнафталины — 2,6- и 2,7-диметилпроизводные. В данной работе удалось идентифицировать лишь 2,6-диметилнафталин. Разделение 1,6- и 1,7-диметилнафталинов осуществлялось при помощи колонки 4 (см. табл. 2). Из всех возможных диметилнафталинов в нашем распоряжении не было лишь эталонного 1,3-диметилнафталина. Поскольку 1,6- и 1,3-диметилнафталины газохроматографически трудно разделить и ультрафиолетовые спектры этих изомеров также сходны, можно лишь предположить возможность содержания 1,3-диметилнафталина в туннельной смоле.

Следующую группу составляют 2,3-, 1,4- и 1,5-диметилнафталины Исследование ультрафиолетовых спектров показало, что смола не содержит заметных количеств 2,3-диметилнафталина, поскольку отсутствует характерный для этого изомера крайний длинноволновый максимум при 320 ммк.

В исследованных фракциях не удалось отделить 2-пропилнафталин от 1,5-(1,4)-диметилнафталинов, причем главным компонентом является 2-пропилнафталин. 1-Пропилнафталин идентифицировать не удалось. Очевидно, из монозамещенных нафталинов в туннельной смоле содержатся в основном 2-алкилизомеры.

Относительно легко идентифицировался 1,2-диметилнафталин как по относительному времени удерживания, так и по ультрафиолетовому спектру. 1,8-Диметилнафталин в туннельной смоле идентифицирован не был.

Триметилнафталины содержатся во фракциях 25—29. При исследовании триметилнафталинов из-за отсутствия эталонных веществ пользовались лишь спектральными данными. Длинноволновая часть ультрафиолетового спектра почти каждого из триметилнафталинов имеет свой специфический контур и является хорошим средством при их идентификации. Кроме названных соединений, были идентифицированы аценафтен и некоторые метилэтилнафталины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рауде Х., Эйзен О., См. настоящий номер журнала, стр. 614.

2. Ta-Chuang Lo Chang, Karr C., Anal. Chim. Acta, 24, No. 4, 343-356 (1961)

3. Sticht M. van der, Rysselberge J. van, J. Gas Chromatogr., No. 8, 29 (1963)

4. Walker J. Q., Ahlberg D. L., Anal. Chem., 35, No. 13, 2028-2030 (1963).

5. Kabot F. J., Ettre L. S., Anal. Chem., 36, No. 1, 250-252 (1964).

6. Mair B. J., Mayer T. J., Anal. Chem., 36, No. 2. 351-362 (1964).

7. Kucharczyk N., Fohl J., Vymetal J., J. Chromatogr., 11, No. 1, 55-61 (1963).

- 8. Friedel R. A., Orchin M., Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, New York London, 1951.
- Кусаков М. М., Шиманко Н. А., Шишкина М. В., Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводородов, М., 1963.
- Эйзен О., Арумеел Э., Эйзен Ю., Рауде Х., Пыдер И., Киррет О., Лахе Л., Вяниквер М., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 2, 135—142 (1964).

Институт химии Академии наук Эстонской ССР Поступила в редакцию 1/VI 1965

#### O. EISEN, H. RAUDE

#### POLEVKIVIOLI KAHETUUMALISTE AROMAATSETE SÜSIVESINIKE KEEMILISEST KOOSTISEST

Vedeliku-adsorbentkromatograafia abil summaarsest tunnelahjude õlist eraldatud aromaatsete süsivesinike kontsentraat rektifitseeriti kitsasteks fraktsioonideks. 200–300° C piires keevate fraktsioonide gaasikromatograafiline analüüs näitas, et neis sisaldub peale ühe- ja kahetuumaliste aromaatsete süsivesinike ka veel olefiine. Kahetuumalised aromaatsed ühendid eraldati muudest ühenditest õhukesekihilise kromatograafia abil. Nende identifitseerimiseks ja määramiseks kasutati gaasikromatograafilist analüüsi ja ultraviolettspektreid. Kokku identifitseeriti 20 individuaalühendit.

#### O. EISEN, H. RAUDE

#### ANALYSIS OF BINUCLEAR AROMATICS ISOLATED FROM SHALE OIL

Aromatic hydrocarbons of shale oil were fractionated by means of distillation. The fractions boiling between 200-300° were examined by gas-liquid chromatography. As a result it was stated that they contain olefinic hydrocarbons as well as aromatics with one or two benzene rings. Alkylnaphthalenes were separated by means of thin-layer chromatography and examined by gas-liquid chromatography and ultraviolet spectrophotometry. A total of 20 compounds were identified.