

<https://doi.org/10.3176/phys.math.tech.1965.4.18>

О. ЭЙЗЕН, Х. РАУДЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТУННЕЛЬНОЙ СМОЛЫ, КИПЯЩИХ ВЫШЕ 300°С

Анализ высококипящих фракций сланцевой смолы представляет собой весьма трудную задачу из-за большого числа содержащихся в них соединений различной структуры.

Результаты разделения суммарной смолы на группы соединений методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле и результаты ректификации ароматических углеводородов описаны в наших предыдущих работах [1,2]. В дополнение к этому остаток ректификации разделялся на несколько фракций методом перегонки при пониженном давлении. Результаты дистилляции представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты дистилляции остатка ректификации
ароматических углеводородов

Фракция	Пределы кипения фракции при пониженном давлении, °С	Давление, мм рт. ст.	Пределы кипения при нормальном давлении, °С	Содержание фракции на весь ароматический концентрат, %
I	До 248	3	До 432	10,2
II	„ 268	2,5	„ 460	8,1
III	„ 282	0,5		10,2
Всего	—	—	—	28,5

Исследуемые фракции 31—48 [2] составляют 18,4% и фракции I—III (табл. 1) — 28,5% всего ароматического концентрата (всего 46,9%). По пределам кипения эти фракции охватывают кипящую от 300 до 490°С часть ароматических углеводородов.

Исследование состава ароматических фракций (300—490°) проводилось по следующей схеме:

1) разделение фракций на более узкие части методом тонкослойной хроматографии,

2) исследование состава полученных узких фракций методом ультрафиолетового спектрального анализа [3].

Методика препаративного тонкослойного разделения высших ароматических фракций была в основном такая же, как описано при анализе

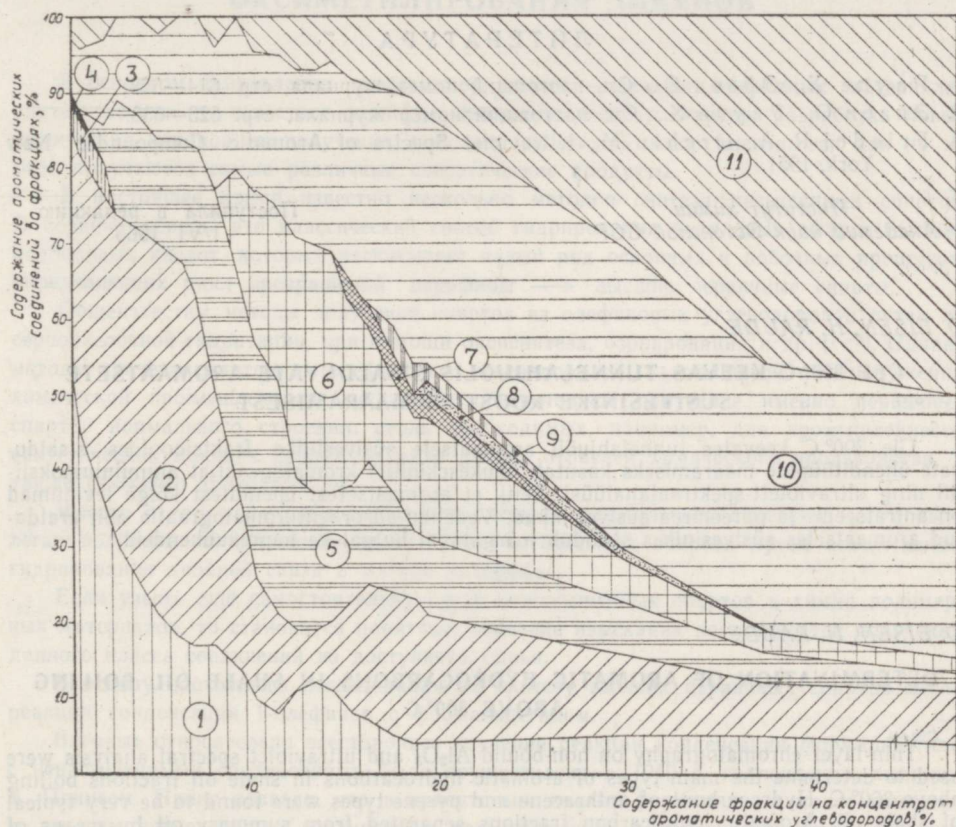
Таблица 2

• Состав тяжелых ароматических фракций туннельной смолы

Номер и тип соединения	Приблизительное содержание во фракциях, %																	I	II	III			
	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45				46	47	48
1. Ароматические соединения с неконденсированными ядрами	53	45	37	30	25	21	18	17	17	14	10	8	11	12	11	8	7	5	4	4	5	5	4
2. Ароматические углеводороды нафталинового типа	32	37	40	44	47	49	50	46	33	23	16	13	8	7	9	15	18	19	19	17	11	7	7
3. Ароматические углеводороды ряда флуорена	3	4	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4. Соединения ряда дибензофурана	2	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5. Ароматические углеводороды ряда антрацена	—	—	5	15	15	14	16	20	27	28	31	31	19	18	17	15	16	13	9	10	7	4	2
6. Ароматические углеводороды ряда пирена	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	20	23	33	33	32	24	18	15	15	16	6	3	2
7. Ароматические углеводороды ряда хризена	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3	3	3	3	—	—	—
8. Ароматические углеводороды ряда 1,2-бензантрацена	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	0,5	—	—
9. Ароматические углеводороды типа флуорантена	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4	4	2	—	—	—
10. Кислородные соединения	7	8	11	11	13	14	16	17	19	20	21	20	22	23	25	27	29	31	35	33	40,5	35	35
11. Соединения неизвестного состава	3	4	3	—	—	2	—	4	—	—	2	5	7	7	6	8	9	10	11	13	30	46	50
12. Ароматические углеводороды ряда 3,4-бензпирена	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Кач.	—

нафталиновых углеводородов [2]. Полосы разного цвета флуоресценции на незакрепленном слое окиси алюминия обнаруживались в ультрафиолетовом свете, отмечались, высасывались с пластинки при помощи водоструйного насоса, и вещество вымывалось с сорбента бензолом. После удаления бензола ультрафиолетовые спектры полученных узких фракций были сняты на двухлучевом спектрофотометре. Фракции I—III подвергались 2—3-кратному хроматографированию на тонких слоях.

Каждая отдельная полоса на тонкослойных хроматограммах соответствовала целой группе соединений приблизительно одной и той же структуры. В результате проведенного анализа были определены главные типы ароматических соединений фракции 300—490° туннельной смолы. Результаты приведены в табл. 2 и изображены графически на рисунке.



Состав ароматических фракций туннельной смолы, кипящих в разделах 300—490°. Заключенные в кружки цифры обозначают номер типа соединения по табл. 2.

Как видно из приведенных данных, количество ароматических углеводородов, молекула которых содержит неконденсированные бензольные ядра, с повышением температуры кипения фракций постепенно уменьшается. То же самое происходит с соединениями нафталинового ряда. Содержание углеводородов типа флуорена в туннельной смоле небольшое. Из индивидуальных представителей удалось идентифицировать, кроме флуорена, еще 4-метилфлуорен. Соединения типа дибензофурана составляют небольшую часть фракций 29 и 30.

Исследование ультрафиолетовых спектров показало, что в туннельной смоле весьма распространены ароматические углеводороды ряда антрацена и пирена. Фенантрен идентифицировать не удалось, хотя содержание его в небольших количествах вместе с антраценом вероятно.

Количество соединений типа хризена, флуорантена и 1,2-бензантрацена невелико. Во фракции II было установлено присутствие 3,4-бензпирена.

Содержание кислородных соединений, не отделенных от ароматических методом жидкостно-адсорбционной хроматографии, с ростом температуры кипения исследуемых фракций постепенно возрастает. Увеличивается и содержание соединений, структуру которых по ультрафиолетовым спектрам установить не удалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рауде Х., Эйзен О., См. настоящий номер журнала, стр. 614—622.
2. Эйзен О., Рауде Х., См. настоящий номер журнала, стр. 623—630.
3. Friedel R. A., Orchin M., *Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds*, New York, 1951.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/VI 1965

O. EISEN, H. RAUDE

ÜLE 300° C KEEVAS TUNNELAHJUOLIS SISALDUVATE AROMAATSETE SÜSIVESINIKE KOOSTISE MÄÄRAMISEST

Üle 300° C keevates tunnelahjuõli aromaatsete süsivesinike fraktsioonides sisalduvate ühenditüüpide määramiseks kasutati õhukesekihilist kromatograafiat alumiiniumoksiidil ning ultraviolett-spektraalanalüüsi. Leiti, et aromaatsetest ühenditest kõige levinumad on antratseeni- ja püreenirea süsivesinikud. Vedeliku-adsorbentkromatograafia abil eraldatud aromaatsetes süsivesinikes sisaldub märgataval hulgal ka hapnikuühendeid.

O. EISEN, H. RAUDE

DETERMINATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN SHALE OIL BOILING ABOVE 300° C

Thin-layer chromatography on non-bound Al_2O_3 and ultraviolet spectral analysis were used to determine the main types of aromatic hydrocarbons in shale oil fractions boiling above 300° C. Hydrocarbons of anthracene and pyrene types were found to be very typical of shale oil. Aromatic hydrocarbon fractions separated from summary oil by means of liquid-solid chromatography contain oxy-compounds in considerable amounts.