

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

Т. Н. Генарова, С. М. Лещев

**АНАЛИЗ
ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА
РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ**

2022

УДК 543.061

Представлены наиболее значимые результаты анализа физико-химических свойств продуктов пиролиза резино-технических отходов методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием с применением предварительной экстракционной пробоподготовки.

Книга может быть полезна специалистам в области аналитической химии, нефтехимии, научным сотрудникам, технологам, инженерам, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов.

Табл. 39. Ил. 30. Библиогр.: 143 назв.

Рецензенты:

доктор технических наук Г. И. Журавский

доктор химических наук Н. Г. Козлов

ISBN 978-985-7138-21-0

© Институт тепло- и массообмена
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,
2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	9
1.1 Анализ современного состояния исследования продуктов пиролиза.....	9
1.2 Закономерности экстракции органических соедине- ний.....	14
1.3 Разновидности и движущие силы экстракционных процессов	15
1.3.1 Сольвофобный эффект.....	20
1.3.2 Сольватационный эффект.....	24
1.4 Способы описания и прогнозирования экстракци- онного процесса.....	26
1.5 Типы экстракционных систем.....	29
1.5.1 «Водные» экстракционные системы	29
1.5.2 «Неводные» экстракционные системы	34
1.6 Области применения экстракции	38
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	41
2.1 Методы анализа жидких продуктов пиролиза обработанных автомобильных шин и нефти.....	41
2.1.1 Методика анализа химического состава пиро- лизной воды с применением предварительной экстракционной пробоподготовки	44
2.1.2 Методика экстракционной пробоподготовки пиролизного масла, нефти и смолисто-асфальте- новых веществ	46

2.2	Определение констант распределения полициклических ароматических углеводородов в системах типа <i>n</i> -гексан–полярный органический растворитель	49
2.3	Расчет констант распределения органических соединений, содержащихся в пиролизных смесях	50
2.3.1	Использование метода инкрементов с целью расчета констант распределения углеводородов, содержащихся в пиролизных маслах, в системе <i>n</i> -гексан–полярный органический растворитель	50
2.3.2	Определение констант распределения компонентов пиролизной воды в системах <i>n</i> -гексан–вода, <i>n</i> -гексан–водный солевой раствор, хлороформ–вода, хлороформ–водный солевой раствор с использованием диссоциативной экстракции	51
2.3.3	Определения констант распределения компонентов пиролизного масла в системах <i>n</i> -гексан–вода, <i>n</i> -гексан–этиленгликоль, <i>n</i> -гексан–диметилсульфоксид	52
ГЛАВА 3 ГХ-МС ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПИРОЛИЗНЫХ СМЕСЕЙ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ		54
3.1	Хроматографическое определение состава пиролизной воды	54
3.2	Хроматографическое определение состава пиролизных масел	57
3.3	Хроматографическое определение состава тяжелой парафинистой нефти Речицкого месторождения	73
ГЛАВА 4 ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА.....		79
4.1	Экстракция органических соединений	79
4.1.1	Гидрофильные органические соединения в системе органический растворитель–вода	79

4.1.2 Полициклические ароматические углеводороды в системе н-гексан–полярный органический растворитель	83
4.2 Экстракционная пробоподготовка	91
4.2.1 Пиролизная вода.....	91
4.2.2 Пиролизное масло, полученное в среде азота.....	96
4.2.3 Пиролизное масло, полученное в среде водяного пара	110
4.2.4 Смолисто-асфальтеновые вещества, полученные из пиролизного масла в среде водяного пара.....	116
4.2.5 Тяжелая парафинистая нефть Речицкого месторождения.....	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	127
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	129
ПРИЛОЖЕНИЯ	147
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Компоненты пиролизной воды, образующейся при гидропиролизе отработанных автомобильных шин, идентифицированные ГХ-МС методом.....	148
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Компоненты пиролизного масла, идентифицированные ГХ-МС методом	161
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Компоненты пиролизного масла, полученного в среде водяного пара, идентифицированные ГХ-МС методом	209
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Компоненты смолисто-асфальтеновых веществ, полученных из пиролизного масла в среде водяного пара	228
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Компоненты нефти Речицкого месторождения	236

ВВЕДЕНИЕ

Определение состава продуктов пиролиза органических соединений является весьма трудной задачей в связи с их исключительной многокомпонентностью [1–3], по некоторым данным число компонентов в таких смесях может достигать многих сотен и даже тысяч [4, 5]. Кроме того, пиролизные масла, образующиеся из биоматериалов, резинотехнических изделий и разнообразных органополимерных отходов, содержат всевозможные классы органических соединений (углеводороды, амиды, фенолы, амины, сераорганические соединения и др.), характеризующихся разбросом по молекулярной массе от нескольких десятков до нескольких тысяч единиц [1]. При этом результаты качественного и количественного хроматографического анализа жидких продуктов пиролиза, как правило, неоднозначны: существуют проблемы наложения пиков и неверной интерпретации полученных данных, обусловленные сложностью матрицы и многокомпонентностью состава объекта [2–5].

Без данных о химическом составе жидких продуктов пиролиза невозможна разработка способов утилизации или дальнейшего их использования в качестве топлив и специальных добавок к ним. Немаловажны также сведения о степени токсичности продуктов пиролиза. Между тем результаты анализа пиролизных масел, полученные различными исследователями современными методами жидкостной и газо-

вой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), традиционно используемыми для качественного и количественного анализа сложных органических смесей, во многих случаях противоречивы [6, 7].

В связи с этим актуальность проблемы надежного и достоверного анализа пиролизных смесей не вызывает сомнений и, по всей видимости, не может быть решена без использования предварительной пробоподготовки анализируемого объекта. При этом классические методы, такие как кристаллизация и дистилляция, не обеспечивают надежного разделения смесей органических веществ [8]. Между тем разделение компонентов пиролизных смесей позволит повысить достоверность идентификации хроматографических пиков и, соответственно, результатов их качественного и количественного анализа.

Известно, что экстракционные методы разделения и концентрирования органических веществ выгодно отличаются простотой, быстротой и в ряде случаев высокой эффективностью [9]. Их использование для пробоподготовки пиролизных смесей и последующего их ГХ-МС анализа носит фрагментарный и эмпирический характер [10]. Из работ [11–16] следует, что возможно эффективное экстракционное разделение органических веществ различной полярности и гидрофобности, например, кислородсодержащих веществ и углеводов, органических кислот и оснований, ароматических и алифатических углеводов, непредельных углеводов и т. д.

С другой стороны, систематический подход к применению экстракции для разделения компонентов пиролизных смесей до настоящего времени в литературе практически не описан. Разработка методик экстракционной пробоподготовки пиролизных продуктов позволит установить закономерности экстракции не изученных ранее компонентов пиролизных смесей различными растворителями, выбрать более опти-

мальные условия разделения и концентрирования компонентов и, следовательно, повысить достоверность их ГХ-МС анализа.

Авторы выражают искреннюю благодарность кандидату химических наук Владимиру Владиславовичу Грушевскому, кандидату технических наук Василию Васильевичу Савчину и кандидату физико-математических наук Александру Игоревичу Леончику за помощь в проведении экспериментов.

Глава 1

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Анализ современного состояния исследования продуктов пиролиза

Мониторинг загрязняющих веществ в объектах окружающей среды давно стал насущной необходимостью. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются основным продуктом деструкции большинства промышленных отходов и относятся к одним из наиболее опасных загрязнителей атмосферы, обладающих выраженными канцерогенными свойствами [17].

Полициклические ароматические углеводороды токсичны и канцерогенны, а степень их токсичности зависит от структуры органического соединения. Наиболее опасными из этих веществ являются бенз(а)пирен и бенз(а)антрацен, вследствие чего концентрацию этих соединений контролируют в окружающем воздухе вблизи теплоэлектроцентрали и других производственных предприятий согласно нормативным документам [18–20].

Проблема переработки и использования отработанных автомобильных шин имеет важное экономическое и экологическое значение. Отработанные шины являются источником загрязнения окружающей среды, поскольку практически не подвергаются биологическому разложению и требуют посто-

янного наращивания площадей для их хранения. Как отмечается в работах [21–24], пиролиз является наиболее перспективным методом их переработки. Образующиеся пиролизные масла можно использовать в качестве вторичного сырья для получения углеводородного топлива или добавок к нему после соответствующей обработки. Кроме того, жидкие продукты пиролиза являются источником ценных химических соединений и могут быть перспективным сырьем для различных отраслей химической промышленности. Жидкие продукты пиролиза отработанных автомобильных шин в среде водяного пара (гидропиролиза) – пиролизное масло и пиролизная вода.

Известно, что пиролизные воды, образующиеся при переработке различных отходов, содержат различные классы органических соединений, в первую очередь фенолы, органические кислоты, органические основания и органические неэлектролиты [25, 26]. В них, в отличие от пиролизных масел, не содержатся углеводороды и другие водонерастворимые компоненты. Однако отсутствуют сведения о качественном составе воды, которая является основным отходом процесса пиролиза автомобильных шин и может содержать высокотоксичные компоненты. Утилизация и обезвреживание пиролизных вод составляет важную экологическую проблему настоящего времени [27]. Исходя из химического состава пиролизной воды, можно предложить наиболее эффективные и экономически выгодные физико-химические или биохимические методы ее утилизации.

Пиролизные масла, полученные после переработки автомобильных шин, в свою очередь, представляют собой сложную смесь многих сотен органических соединений [7]. В состав пиролизных масел входят углеводороды, в первую очередь лимонен, толуол, диметилциклогексены, этилбензол, ксилолы, стирол, метилоктены, алкилбензолы и алкилнафталины [28].

Основными методами анализа пиролизных масел являются газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием, элементный анализ и ИК спектроскопия.

В литературе есть ряд работ [1–7, 25–28], посвященных изучению химического состава пиролизных масел, полученных из отработанных автомобильных шин. В каждой из них представлены свои конкретные методики и цели, и результаты их анализа масел различаются. В работе [1] проводили качественное определение только ароматической фракции пиролизных масел с помощью последовательной элюирующей хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии.

Авторы [29–32] идентифицировали разное количество толуола, ксилолов и лимонена во фракции легкой нефти, которая составляла всего ~20% от общего количества пиролизного масла. В работе [30] ГХ-МС методом проведен качественный анализ пиролизного масла и обнаружены только алифатические (43,04%) и ароматические (29,15%) углеводороды.

Авторы [8, 31] проводили фракционную перегонку масла при атмосферном давлении и полученную фракцию нефти исследовали с использованием методов элементного анализа, ИК спектроскопии и газовой хроматографии; в [8] идентифицировали только азотсодержащие соединения, в работе [32] с целью выяснения возможности использования пиролизного масла в качестве моторного топлива определили химический состав фракции легкой нефти с температурой кипения менее 160 °С, составляющей около 20 об.% от общего количества масла. Выяснилось, что ввиду большого количества серы в легкой нефти пиролизного масла ее нельзя использовать в качестве моторного топлива без предварительной обработки.

Таким образом, большое количество работ посвящено изучению химического состава фракции легкой нефти, однако нет детальной информации по химическому составу более тяжелых фракций пиролизного масла.

В работах [33–40] показано, что пиролизные масла содержат значительную долю полициклических ароматических соединений, таких как нафталины, фенантрены, флуорены и др. Кроме указанных углеводородов были идентифицированы хлор-, сера-, азот- и кислородсодержащие органические соединения [7, 26, 28]. Эти соединения, вероятно, получены из ускорителей вулканизации, используемых при производстве шин, которые содержат серу и азот: бензотиазол, амины и др. ГХ-МС методом обнаружено, что сераорганические соединения составляют около 1% от общего количества масла (бензотиазол является единственным, идентифицированным в работе [7]).

В научной литературе указывается, что в составе пиролизных масел также детектируются кислородсодержащие органические соединения – фенолы и органические кислоты, относительное содержание которых составляет до 2–3% от общего количества масла [7, 31]. Образование этих соединений объясняют термическим разложением кислородсодержащих компонентов вулканизатора: стеариновой кислоты и масел-наполнителей.

Таким образом, исследования дают разные результаты по химическому составу пиролизных масел резиновых вулканизаторов, причем число выявленных компонентов варьируется от 100 до 1000. В то же время достоверный (точный) анализ пиролизных масел необходим для изучения их свойств, оценки их токсичности, а также для разработки методов выделения из них ценных химических соединений [41–47].

В работе [48] с использованием многомерной газовой хроматографии с масс-спектрометром проведен анализ пиролизных масел и обнаружено, что на участке одномерной хроматограммы, к примеру, регистрируются только два соединения: пропенилфуран и метилфуранон, но на том же участке многомерной хроматограммы регистрируются четыре новых соединения: 3,4-диметил-2-гексанон, *n*-ксилол, 2,4-гекса-

диеналь и 1-(ацетилокси)-2-пропанон. Новые соединения, идентифицированные многомерной газовой хроматографией, фактически наложились на пики соединений пропенилфурана и метилфуранона. Таким образом, исследователи подтвердили предположение о том, что один пик хроматограммы может представлять смесь соединений. Кроме того, в пиролизном масле было идентифицировано более 1000 соединений, что, вероятно, не является окончательным результатом.

При рассмотрении работ, посвященных определению химического состава продуктов пиролиза, возникает ряд вопросов, связанных с низкой достоверностью идентификации компонентов пиролизных продуктов. При исследовании химического состава пиролизного масла методом ГХ-МС большинство пиков не идентифицировано ввиду его исключительной многокомпонентности [7, 39]. Очевидно, что точный анализ сложных пиролизных смесей без специальной предварительной пробоподготовки, позволяющей разделить пиролизное масло на фракции со схожими свойствами, маловероятен.

Можно предположить, что повышение достоверности определения химического состава пиролизных смесей возможно после предварительного фракционирования исходного продукта на гомологические группы соединений. По всей видимости, наиболее перспективным методом разделения и выделения различных классов органических веществ является жидкостная экстракция, которая имеет такие несомненные достоинства, как простота, мягкость условий проведения процесса, возможность целенаправленного выбора фаз экстракционных систем и зачастую высокую эффективность ее использования. Однако использование экстракции для пробоподготовки пиролизных смесей и последующего ГХ-МС анализа носит эмпирический и фрагментарный характер. В работе [4] была проведена экстракция пиролизного масла водой, позволяющая выделить водорастворимые органические соединения относительно небольшой молекулярной массы:

фенолы, органические кислоты и органические основания. До сих пор не решена проблема идентификации гидрофобных органических соединений ввиду их многокомпонентности в пиролизных маслах. В работе [10] для анализа пиролизного масла одновременно добавлялись дихлорметан и вода к пробе. Отметим, что в сравнении с водной экстракцией экстракция в системе дихлорметан–вода способствует выделению из масла большего количества органических соединений. Вместе с тем хроматографический анализ полученного многокомпонентного органического экстракта затруднен ввиду наложения пиков различных классов соединений пиролизной смеси.

В настоящее время химический состав объектов сельскохозяйственной продукции, лекарственных веществ эффективно исследуют с использованием методов предварительной экстракционной пробоподготовки [49–55]. Между тем при анализе пиролизных масел экстракционная пробоподготовка, к сожалению, практически не используется. Поэтому ниже рассмотрены процессы жидкостной экстракции и их применение для разделения, концентрирования и выделения органических соединений.

1.2 Закономерности экстракции органических соединений

Экстракция, как эффективный метод разделения и выделения, известна с 50-х гг. XX века. В частности, были разработаны и успешно применены экстракционные способы переработки отработанного ядерного топлива и экстракционного разделения нефтяных фракций. В настоящее время экстракционные методы находят применение для выделения, концентрирования, очистки, получения редких драгоценных металлов, при производстве различных продуктов, а также для промышленного выделения ряда веществ [56–62].

Существуют несколько экстракционных школ в постсоветском пространстве, занимающихся экстракцией органических веществ. Экстракцию водорастворимых веществ изучают в Воронеже (И. М. Коренман [63–65]); углеводов – в Санкт-Петербурге (Л. В. Семенов и А. А. Гайле [66–68]); различных органических соединений в огромном множестве экстракционных систем – в Минске (С. М. Лещев, В. В. Егоров, А. Л. Гулевич и др. [56–62, 69–73]).

Проблема разделения сложных пиролизных смесей и выделения из них чистых индивидуальных химических соединений очень актуальна. Методы разделения и очистки веществ развиваются в связи с возрастающими потребностями аналитической химии, нефтяной и химической промышленности.

Как известно, многие органические соединения распределяются между двумя несмешивающимися жидкостями, причем характер разделения в известной степени зависит от растворимости веществ в индивидуальных фазах. Это явление для разделения и очистки веществ стало одним из самых используемых методов в органической и аналитической химии.

1.3 Разновидности и движущие силы экстракционных процессов

При классификации экстрагируемых соединений все вещества можно разделить на неионизированные соединения (молекулярные формы) и ионные ассоциаты. Эти соединения отличаются по химическому составу, механизму их образования и переходу в фазу органического растворителя. Одни из них заранее существуют или преимущественно образуются в водном растворе, поэтому для их извлечения используют, как правило, чистые разбавители. Другие, наоборот, образуются в процессе самой экстракции за счет взаимодействия

находящегося в органической фазе реагента с катионами металлов, содержащихся в водном растворе.

Экстракция **молекулярных форм** органических веществ (неэлектролитов, псевдоэлектролитов) используется для выделения веществ из смесей, концентрирования веществ из разбавленных растворов и их разделения.

К амфотерным соединениям относятся некоторые органические молекулы, которые имеют одновременно и кислотные, и основные группы, их экстракция сложным образом зависит от рН водного раствора. Эффективность экстракции амфотерных соединений определяется кислотностью водной фазы (всегда существует оптимальное значение рН, которое можно легко рассчитать по известным значениям констант кислотной и основной ионизации амфотерного электролита).

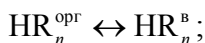
Экстракция псевдоэлектролитов (слабых кислот, оснований и амфотерных электролитов) является более сложным процессом по сравнению с экстракцией неэлектролитов, поскольку эффективность экстракции будет зависеть от рН водной фазы. В зависимости от рН молярная доля экстрагирующихся молекулярных форм псевдоэлектролитов может изменяться от 0 до 1 – тем самым определяется эффективность экстракционного процесса. Резкая зависимость коэффициентов распределения кислот от рН водной фазы позволяет управлять экстракционным процессом. При наличии в экстракционной системе нескольких кислот варьирование значением рН водной фазы во многих случаях дает возможность проводить их разделение с использованием диссоциативной экстракции. Как и в случае слабых кислот, эффективность распределения основания между фазами можно оценить через коэффициент распределения D .

Метод диссоциативной экстракции может успешно применяться для разделения целого ряда органических соединений, сходных по своим физико-химическим свойствам и поэтому трудно разделимых обычными методами. Диссо-

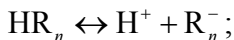
циативная экстракция может быть отнесена к экстракционным системам типа электролит–неэлектролит, но, в отличие от других систем подобного класса, экстрагент должен быть в стехиометрическом дефиците по отношению к общему содержанию компонентов, поскольку именно при таком условии в наибольшей степени будут проявляться его селективные свойства. При этом химическая реакция для конкурирующих реагентов является определяющим фактором процесса диссоциативной экстракции.

При разделении n -компонентной смеси можно предположить существование следующих реакций фазового и химического равновесия:

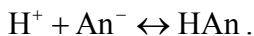
1) фазовое распределение органических кислот (при допущении, что перераспределение между фазами происходит только на уровне недиссоциированных молекул):



2) реакция диссоциации органических кислот в водной фазе:



3) конкурирующая реакция в водной фазе между разделяемыми компонентами и взятыми в дефиците экстрагентом KtAn:



Предполагаем, что экстрагент полностью ионизирован в водной фазе:



Уравнения фазового и химического равновесия:

$$[\text{HR}_n]_{\text{орг}}^{\text{орг}} = K_n [\text{HR}_n]_{\text{в}}^{\text{в}},$$

$$[\text{HR}_n]_{\text{в}}^{\text{в}} = \frac{1}{K_{\text{д}}^{(n)}} [\text{H}^+] [\text{R}_n^-],$$

$$[\text{HAn}] = K_{\text{п}} [\text{H}^+] [\text{An}^-].$$

Уравнения материального баланса:

а) по ионам водорода H^+ :

$$[\text{H}^+] = \sum_{i=1}^n [\text{R}_i^-] - [\text{HAn}],$$

б) по ионам щелочного типа:

$$[\text{An}^-] = [\text{An}^-]_0 - [\text{HAn}],$$

в) общий материальный баланс по каждому разделяемому компоненту:

$$V_{\text{орг}} [\text{HR}_n]_0^{\text{орг}} = ([\text{HR}_n]_{\text{в}}^{\text{в}} + [\text{R}_n^-]) V_{\text{в}} + [\text{HR}_n]_{\text{орг}}^{\text{орг}} V_{\text{орг}}.$$

Диссоциативная экстракция создает основу для практически полного разделения смесей, которого нельзя достигнуть такими традиционными методами, как фракционная дистилляция, молекулярная экстракция, кристаллизация и т. п.

К *ионным ассоциатам* относятся соединения, состоящие из катионной и анионной частей. Связь между катионом и анионом является ионной: сильные минеральные кислоты, сильные ацидокомплексные кислоты, минеральные соли, соли органических кислот и минеральных оснований, органические соли, образованные органическими кислотами и основаниями. В водных растворах ионные ассоциаты при обычных

концентрациях отсутствуют, все соли ионного характера количественно диссоциированы на составляющие их ионы.

Основным критерием оценки экстрагента является его селективность, которая представляет собой его способность извлекать определенный компонент или группу компонентов из анализируемой смеси [74, 75].

Разделение смесей путем жидкостной экстракции широко применяется ввиду простоты метода, пригодности для концентрирования и извлечения микро- и макрокомпонентов, индивидуального и группового выделения компонентов смеси при анализе разнообразных промышленных и природных объектов, мягкости условий проведения процесса и возможности управления экстракционными методами [76]. Высокая эффективность экстракции во многом зависит от того, насколько точно выбран подходящий растворитель для конкретного процесса разделения.

Для целенаправленного выбора условий экстракции пиролизных смесей следует исследовать и выявить закономерности экстракции содержащихся в них основных классов органических соединений. Кроме того, в спорных случаях при идентификации соединений пиролизной смеси ГХ-МС методом применение экстракции позволяет по убыли вещества в углеводородной фазе в соответствии с его значением константы распределения (P) определить природу соединения и более достоверно идентифицировать вещества в случае близких времен удерживания или уточнить последние.

Поскольку пиролизные смеси в основном содержат органические соединения в молекулярной форме, рассмотрим движущие силы их экстракции. Движущей силой процесса распределения вещества является разность стандартных химических потенциалов вещества в фазах системы, которая зависит от природы компонентов и фаз экстракционной системы [75, 76]. К основным движущим силам экстракции вещества из фазы полярного растворителя в неполярный или

менее полярный относят сольвофобное взаимодействие полярного растворителя и сольватационные взаимодействия вещества с менее полярной фазой. Мерой сольвофобного взаимодействия и прочности пространственной структуры полярного растворителя могут служить константы распределения неполярных веществ [75]. Рассмотрим сольвофобный и сольватационный эффекты подробнее.

1.3.1 Сольвофобный эффект

Сольвофобный эффект является основной движущей силой экстракции и представляет собой стремление неполярных частиц или молекул, растворенных в полярной жидкости, к агрегации, которая вызвана затратами энергии на размещение этих молекул в структуре полярного растворителя. Это размещение энергетически невыгодно вследствие нарушения структуры полярного растворителя, образованной водородными или иными связями. Затраты энергии полностью не компенсируются энергией взаимодействия неполярных частиц с полярным растворителем, вследствие чего полярный растворитель стремится «вытолкнуть» неполярные частицы в газовую или жидкую фазы. В результате этого происходит ассоциация неполярных молекул вплоть до образования ими собственной фазы или их усиленный перенос из полярной жидкости в неполярную.

Сольвофобный эффект, сопровождающийся выталкиванием органических молекул в неполярную или менее полярную фазу экстракционной системы, приводит к возрастанию константы распределения [75]. В качестве меры сольвофобного (гидрофобного) эффекта Ч. Генфордом было предложено принимать уменьшение свободной энергии, сопровождающее перенос $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ -группы из полярной углеводородной фазы в инертную.

Как известно, для размещения молекулы растворяемого вещества в растворителе необходимо создать полость [77]. В работе [78] методом молекулярной динамики для модели жидкой воды рассчитаны значения свободной энергии образования полостей, занимаемых гидрофобными растворенными молекулами. Образование полости в растворителе зависит как от свойств растворителя (структура, силы когезии), так и от свойств растворенных частиц (размеры). В связи с этим при оценке сольвофобных взаимодействий требуется учет энергии образования полости в растворителе, которая с увеличением длины углеводородного радикала растворенного соединения может практически сравняться со всей энергией переноса, чем и объясняется резкое уменьшение растворимости неполярных органических веществ с ростом их молекулярной массы. В работе [79] предложен способ оценки величины сольвофобного эффекта при сольватации гидрофобных органических неэлектролитов полярными растворителями. В ней на основе данных по межфазному распределению в системе *n*-октан–полярные растворители были рассчитаны свободные энергии сольватации некоторых гидрофобных групп и молекул. Было установлено, что свободные энергии сольватации близких по природе растворителей гидрофобных органических неэлектролитов находятся в симбатной зависимости от сольвофобного эффекта растворителя.

Вода является сильно ассоциированной жидкостью с пространственной структурой, образованной водородными связями, в которой каждая молекула воды координируется с четырьмя другими молекулами. При этом формируется тетраэдрическая структура, в которой все соседние молекулы связаны между собой. В общем случае имеется тенденция неполярных или малополярных веществ в водных растворах к самоассоциации, которая называется гидрофобным взаимодействием. В результате гидрофобного взаимодействия вода расслаивается с множеством органических жидкостей, проис-

ходит мицеллообразование в водных растворах и органические соединения экстрагируются из водных растворов. Следует отметить, что вода является лидером среди всех растворителей по величине сольвофобного эффекта [80]. Многоатомные спирты (глицерин, гликоли), в отличие от одноатомных спиртов (этанол, пропанол, бензиловый спирт), образуют достаточно прочную пространственную сетку водородных связей, поскольку каждая молекула взаимодействует как минимум с двумя другими. У одноатомных спиртов существенно ослаблена способность к формированию пространственной сетки водородных связей, подобной структуре воды, из-за наличия в молекуле объемного углеводородного радикала [81]. Такие растворители как диметилсульфоксид, ацетонитрил и нитрометан имеют высокую плотность положительного заряда на метильных протонах, что способствует ориентации метильных групп к полярным группам и уменьшению протяженности углеводородной микрофазы и увеличению ее жесткости [80]. Указанные условия способствуют образованию пространственной структуры и формированию рыхлой углеводородной микрофазы, в которой могут размещаться метиленовые группы распределяемого вещества, поэтому все без исключения системы с полярной органической и водно-органической фазами, по сравнению с водой, характеризуются пониженной величиной сольвофобного эффекта. В работе [81] для индивидуальных полярных растворителей и их смесей с водой установлен следующий ряд сольвофобного эффекта: *вода* > > *формамид* > *этиленгликоль* ~ *муравьиная кислота* > *сульфолан* > *1,3-пропандиол* ~ *диметилсульфоксид* ~ *1,4-бутандиол* ~ *диэтиленгликоль* > *тетраэтиленгликоль* > *2,5-гександиол* > *ацетонитрил* > *уксусный альдегид* ~ *диметилформамид* > *метанол* > *уксусная кислота* > *бензиловый спирт* > > *этанол* > *пропанол*.

Полярные растворители, способные к образованию достаточно устойчивых пространственных структур за счет ас-

социации молекул растворителя, обладают максимальными значениями величины инкремента метиленовой группы I_{CH_2} [81–83]. Образующаяся структура является стабильной, устойчивой к внешним возмущениям и стремится к сохранению первоначальной конфигурации. Снижение значения I_{CH_2} , вероятно, связано с уменьшением склонности растворителей к образованию пространственных структур. Склонность углеводородных радикалов к ассоциации с образованием углеводородных микрофаз в фазе растворителя приводит к задерживанию неполярной метиленовой группы в жидкости [81]. Поскольку пространственная структура является основной причиной роста сольвофобного эффекта, величина I_{CH_2} является критерием прочности пространственной структуры органических растворителей [82]. В ряде работ [83–86] было установлено, что величина I_{CH_2} учитывает практически все процессы, протекающие в экстракционной системе. Авторами [87] было отмечено, что при экстракции соединений одного гомологического ряда с увеличением молекулярной массы происходит увеличение I_{CH_2} приблизительно на одну и ту же величину $\lg P$, которая зависит только от природы экстрагента. Оценить сольвофобный эффект позволяет также метод инкрементов групп логарифма константы распределения органического соединения между двумя жидкими экстракционными фазами – углеводородной и несмешивающейся с ней полярной фазой. Так, в качестве критерия сольвофобного эффекта несмешивающихся с алифатическими углеводородами жидкостей была предложена величина инкремента метиленовой группы логарифма константы распределения органического соединения между *n*-октаном и полярной жидкостью и соответствующая величина свободной энергии переноса метиленовой группы из жидкости в *n*-октан:

$$\Delta G_{\text{CH}_2}^0 = -2,3TR I_{\text{CH}_2} .$$

Сольвофобный эффект характерен не только для растворителей, расслаивающихся с углеводородами, но и для любой жидкости. Из анализа работ [77–86, 88, 89], связанных с исследованием сольвофобных эффектов и определения инкремента метиленовой группы, следует, что границы колебания сольвофобного эффекта жидкого состояния любой жидкости, включая солевые и смешанные растворители, в том числе смешивающиеся с углеводородами жидкости, составляют от $-0,015$ до $+1,51$. В качестве точки отсчета принято значение P для октана, предельным случаем является вода, у которой $I_{\text{CH}_2} = 0,63$. Однако при добавлении к воде соли шкала значительно растягивается – до $+1,51$.

Значение I_{CH_2} является крайне важным критерием при выборе экстракционной системы для разделения и концентрирования гидрофобных водонерастворимых соединений, среди которых важное место занимают наиболее гидрофобные твердые парафины и высокогидрофобные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

1.3.2 Сольватационный эффект

Присутствие в полярной жидкости неполярных или малополярных частиц помимо затрат свободной энергии на образование полости всегда сопровождается сольватационными эффектами, определяющимися силами взаимодействия между растворенной молекулой и жидкой средой, и соответствующим выигрышем свободной энергии [12, 81, 87]. К указанным взаимодействиям относятся специфические донорно-акцепторные и кислотно-основные, а также неспецифические электростатические и дисперсионные взаимодействия. Мерой сольватационного эффекта являются инкременты полярных групп.

В основе механизма сольватационных взаимодействий ароматических углеводородов с полярной фазой лежат два процесса: сольватация протонов ароматических колец и сольватация π -электронных систем. Соотношение вкладов сольватации протонов и π -электронных систем бензольного кольца является сложной функцией электронодонорной и электроноакцепторной способности растворителей, а также строения внешних электронных оболочек, входящих в состав их молекул атомов.

Сольватация полярных групп органическим растворителем может осуществляться по диполь-дипольному, донорно-акцепторному или кислотно-основному механизмам. Как было установлено [12], для полярных групп существенное значение имеет кислотно-основной механизм сольватации. Величина сольватационного эффекта определяется природой экстрагируемого органического соединения и органического растворителя. Это обусловлено различной сольватацией полярной и малополярной групп экстрагируемого органического соединения растворителями различной природы [90, 91]. Очевидно, что группы, имеющие основной характер, будут лучше сольватироваться кислыми растворителями, группы кислотного характера – основными растворителями. Такое кислотно-основное взаимодействие между экстрагируемым веществом и растворителем должно способствовать переходу органического соединения в фазу растворителя. Важная роль кислотно-основного взаимодействия при экстракции отмечалась в работах И. М. Коренмана [63–65]. По мнению авторов работы [92] кислотно-основное взаимодействие играет первостепенную роль также при экстракции ароматических соединений. Отмечается, что помимо кислотно-основного взаимодействия возможно и π -комплексобразование.

Поскольку вода является самым сильным сольватирующим агентом, перенос полярной группы из воды в органические растворители энергетически не выгоден. Вместе с

тем с ростом сольватирующей способности растворителя увеличение инкрементов полярных групп может достигать нескольких логарифмических единиц [12]. Сольватационные взаимодействия в более полярной фазе, наоборот, препятствуют протеканию экстракционного процесса.

Таким образом, при экстракции органических соединений в первую очередь необходимо принимать во внимание химические свойства растворителя, его сольватирующую способность по отношению к классу органических веществ, которая обусловлена целым набором специфических и неспецифических сольватационных эффектов.

1.4 Способы описания и прогнозирования экстракционного процесса

Методы количественного описания зависимости между экстрагирующей способностью растворителей и их физико-химическими свойствами, знание которых позволяет прогнозировать величины константы распределения, представляют большой интерес.

К. Ханш впервые описал и показал возможность использования принципа аддитивности свободной энергии распределения (метод инкрементов) для расчета констант распределения большого числа органических соединений между октанолом и водой, а также их растворимости в воде. Согласно этому принципу логарифм константы распределения любой молекулы разделяется на вклады (инкременты), вносимые ее гидрофобным радикалом и полярными группами.

Отклонения от принципа аддитивности. Существуют ограничения принципа аддитивности, связанные с пределом дробления молекулы на фрагменты, которые также были отмечены К. Ханшем. Они объясняются тем, что органическая фаза данной экстракционной системы характеризуется высо-

кой сольватирующей способностью и большой растворимостью в ней воды, вследствие чего уменьшается кажущееся сродство полярных групп распределяемых веществ к водной фазе, а также искажаются эффекты внутримолекулярных взаимодействий в распределяемых органических соединениях.

Отклонения от принципа аддитивности присущи более сложным органическим молекулам, что обусловлено диполь-дипольным взаимодействием между фрагментами молекул, образованием водородных связей и другими электронными и стерическими эффектами. В частности, отклонения наблюдаются при распределении ароматических соединений в случае, если два полярных растворителя находятся в *орто*-положении (*орто*-эффект), или при наличии CH_3 -группы рядом с гетероатомом ароматического кольца. Несмотря на указанные ограничения, при использовании принципа аддитивности свободной энергии распределения органических соединений во многих случаях рассчитанные величины хорошо согласуются с экспериментально полученными значениями [86, 87, 91]. Метод инкрементов применяется не только для предсказания величин P , но и при изучении ассоциации, сольватации, растворимости органических соединений и при расчете термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии и т. д.).

Замена сильно сольватирующего октанола на инертные алифатические углеводороды (*n*-октан) позволяет наиболее чётко проследить влияние эффектов внутримолекулярных взаимодействий на распределение органических неэлектролитов и кажущееся сродство их функциональных групп к воде, что дает возможность установить границы применимости принципа аддитивности для описания и прогнозирования распределения веществ разнообразного строения в экстракционной системе *n*-октан–вода [85].

В работе [86] было обнаружено, что для подавляющего большинства полярных и малополярных растворителей ха-

рактельны отрицательные свободные энергии переноса метиленовой группы в *n*-октан ($I_{\text{CH}_2} > 0$), что обусловлено самоассоциацией растворителей по типу пространственной структуры. Положительные энергии переноса ($I_{\text{CH}_2} < 0$) обусловлены более плотной укладкой молекул некоторых малополярных растворителей в их структуре по сравнению с октаном и практически полным отсутствием их молекулярной самоассоциации. Следствием более плотной укладки является более высокая эффективность дисперсионных взаимодействий растворителей с парафинами по сравнению с октаном.

Однако в работе [92] обнаружено, что экстракция фенильных и нафтальных производных полициклических ароматических углеводородов не может быть удовлетворительно описана принципом аддитивности свободной энергии распределения, в отличие от фенильных производных бензола. В частности, почти для всех экстракционных систем наблюдаются большие положительные отклонения экспериментальных величин от расчетных. Указанная особенность может быть однозначно объяснена более выраженным влиянием фенильных и нафтальных заместителей на π -электронные системы ПАУ, поскольку они характеризуются меньшей энергией резонанса по сравнению с бензолом в пересчете на один π -электрон.

В работах [11, 12, 79–81] проведено исследование большого числа экстракционных систем типа *n*-октан–полярные органические растворители и их смеси с водой. В органических и водно-органических средах авторами прослежена роль сольвофобных эффектов. Следует отметить, что при замене воды на полярные органические растворители и водно-органические смеси влияние эффектов внутримолекулярного взаимодействия функциональных групп на величину константы распределения резко ослабевает. Это даёт возможность использовать инкременты групп без введения поправок на

внутримолекулярные взаимодействия. Авторами был создан банк инкрементов групп в различных экстракционных системах, содержащий примерно 2000 значений, и разработано множество экстракционных методик [11–16, 68–72, 88, 89].

1.5 Типы экстракционных систем

1.5.1 «Водные» экстракционные системы

Выделяют так называемые «водные» и «неводные» экстракционные системы. В водных экстракционных системах в качестве органической фазы используют органические растворители или их смеси, а в качестве водной фазы либо воду, либо водные растворы солей.

При изучении экстракции веществ в системе октанол–вода было обнаружено [93, 94], что наряду с гидрофобным взаимодействием важную роль играет и гидрофобная гидратация, которая обусловлена процессами, протекающими вокруг гидрофобных участков молекулы растворенного органического соединения. Гидрофобная гидратация заключается в стремлении воды сохранить свою пространственную структуру, в результате чего происходит «выталкивание» гидрофобных участков из этой структуры, с одной стороны, и увеличение числа водородных связей вокруг этих участков – с другой.

При распределении органического соединения между двумя жидкими фазами вода–органический растворитель, содержащими дополнительные компоненты, основной характеристикой, описывающей равновесие, является коэффициент распределения D – отношение суммарной аналитической концентрации органического соединения в фазе органического растворителя к суммарной аналитической концентрации этого органического соединения в водной фазе (без учета того, в какой форме находится вещество в каждой фазе):

$$D = C_0/C_B.$$

В отличие от константы распределения, коэффициент распределения не является постоянной величиной и зависит от условий экстракции – рН водного раствора и ионной силы раствора. При высоких значениях коэффициента распределения однократная экстракция позволяет количественно извлечь вещество из водной фазы в органическую.

Наиболее важной характеристикой процесса выделения органического соединения из смесей является достижение полноты его выделения из анализируемой смеси.

Эффективность однократной экстракции характеризует степень извлечения R – это отношение количества Q органического соединения в органической фазе к общему количеству органического соединения в системе, т. е. выражает долю проэкстрагированного соединения от общего его количества:

$$R = \frac{Q_0}{Q_B \pm Q_0}.$$

В большинстве случаев значение степени экстракции 95% считается удовлетворительным, и в качестве критерия полноты выделения используется неравенство $R > 0,95$. Количество органического соединения в каждой из фаз будет равно $Q_B = c_B V_B$, $Q_0 = c_0 V_0$. Степень экстракции псевдоэлектролита определяется его коэффициентом распределения D и соотношением объемов водной и органической фаз r . Отсюда можно показать связь D со степенью извлечения R :

$$R = \frac{D}{D + V_B/V_0} \cdot 100\%.$$

Важное значение для выбора условий концентрирования органического соединения имеет константа экстракции $K_{\text{экс}}$ (константа равновесия гетерогенного процесса):



$$K_{\text{экс}} = \frac{[A^+B^-]_0}{[A^+]_B[B^-]_B}.$$

Константы экстракции и коэффициенты распределения являются термодинамическими характеристиками. Способность экстрагента к селективному взаимодействию с выделяемым веществом определяется химической природой растворителя, типом функциональных групп и структурными особенностями его молекул.

Коэффициент распределения псевдоэлектролита зависит от pH водной фазы и его можно рассчитать по формуле

$$D = P_i \alpha_i,$$

для кислот

$$\alpha_a = \frac{1}{1 + \frac{k_a}{[H^+]}}$$

для оснований

$$\alpha_b = \frac{1}{1 + \frac{k_b}{[OH^-]}}$$

где k_a и k_b – константы ионизации соответственно кислот и оснований.

Как известно, при количественном выделении органических соединений с полярными группами из водных растворов спирты являются наиболее эффективными растворителями, а для ряда ароматических соединений – хлороформ [82]. В работе [95] показано, что при извлечении ряда органических соединений из водных растворов необходимо отказаться

от наиболее селективного гексана и использовать более активный, но менее селективный хлороформ.

Известно, что инкременты полярных и особенно неполярных групп возрастают при введении в водную фазу высаливателей, таких как карбонат и фосфат калия, сульфат аммония и др. Указанное явление обусловлено снижением активности воды за счет ее связывания с солью и резким усилением структуры водного раствора с ростом концентрации соли. Наиболее сильное высаливающее действие оказывают ионы малого размера и большого заряда. Весьма интересным представляется значительный рост инкремента метиленовой группы, благодаря которому существенно дифференцируется экстрагируемость веществ-гомологов из солевых растворов по сравнению с водными. В частности, при использовании насыщенного карбоната калия становится возможным увеличить разницу в константах распределения ближайших соседей гомологов с 4 до 17 раз.

Для понижения или повышения растворимости экстрагируемых веществ используют водный раствор неорганических солей (сульфата аммония, карбоната калия, галогенида цинка и др.) [96, 97]. Эффект структурирования водных растворов минеральными солями известен из литературы, в частности, в работе [96] указывается, что можно достигнуть увеличения экстракции с 4 до 10 раз на одну метиленовую группу при замене воды на солевые растворы. При этом наиболее сильное «высаливание» метиленовой группы обеспечивает хлорид кальция и карбонат калия [61]. В работе [98] обнаружено, что при варьировании концентрации высаливателя инкремент углеводородного радикала изменяется больше, чем инкременты функциональных групп. Из полученных значений видно, что при использовании насыщенных растворов карбоната калия и сульфата аммония вклад в логарифм константы распределения двух метиленовых групп сопоставим по абсолютной величине с вкладом гидроксильной группы.

При распределении спиртов между водным раствором соли и гексаном применение карбоната калия в качестве высаливателя позволяет повысить инкремент метиленовой группы логарифма константы распределения с 0,63 до 1,51, что является «рекордным» для системы вода–соль–гексан. Высокое значение инкремента дает возможность практически полностью разделить соединения-гомологи на две метиленовые группы.

Рассмотренные экстракционные системы гексан–водные растворы солей могут применяться для пробоподготовки алкогольсодержащей продукции. При этом удается получить экстракционные системы с участием растворителей, смешивающихся с водой, таких как пропанол, ацетон и даже этанол [62]. Методика экстракционной пробоподготовки алкогольсодержащей продукции с последующим ГХ анализом в системах гексан–водные растворы солей достаточно хорошо описана в работе [97], где показано, что карбонат калия является наиболее сильным высаливателем, фторид аммония – промежуточным в ряду карбонат калия–фторид аммония–сульфат аммония.

В работе [99] определены константы распределения фенола при высаливании из водных растворов метил-*трет*-бутилового эфира. Изучено влияние хлоридов лития, натрия, калия и кальция на константы распределения фенола в метил-*трет*-бутиловый эфир. Установлено, что максимальный высаливающий эффект имеет хлорид кальция, константы распределения фенола из которого в метил-*трет*-бутиловый эфир заметно возрастают.

Таким образом, замена воды на солевые водные растворы способствует повышению эффективности разделения и выделения веществ, т. е. приводит к значительным изменениям экстракционных характеристик.

1.5.2 «Неводные» экстракционные системы

В настоящее время экстракция органических соединений селективными растворителями широко применяется в разных областях нефтехимии и нефтеперерабатывающей промышленности как для экстракции ПАУ из бензиновых фракций, так и для очистки масляных фракций, смолистых веществ и асфальтенов от ПАУ и др.

С учетом основных принципов экстракции веществ из водных растворов экстракционные системы типа органический растворитель–вода непригодны для разделения, выделения и концентрирования водонерастворимых соединений – углеводов, составляющих основную долю пиролизных смесей. Для экстракционного разделения сильногидрофобных веществ следует применять экстракционные системы типа неполярная или малополярная органическая жидкость–полярный органический растворитель. Таким образом, при разделении нерастворимых в воде алифатических и ароматических углеводов необходимо использовать неводные экстракционные системы, в которых в качестве неполярной фазы используется алифатический углеводород, второй же фазой служит либо полярный органический растворитель, либо его водный раствор, либо раствор галогенида цинка в полярном органическом растворителе. В качестве алкана чаще всего используют легкокипящие углеводороды, в частности гексан, гептан, октан, циклогексан или петролейный эфир. В такой экстракционной системе влияние сольвофобного эффекта намного меньше, чем у воды, благодаря чему реализуется условие оптимального разделения анализируемых веществ [100, 101].

Важным критерием выбора растворителей экстракционной системы является ограниченная смешиваемость экстракционных фаз. При помещении в такую экстракционную систему смеси алифатических и ароматических углеводов

алифатические углеводороды будут концентрироваться в неполярной органической фазе, а ароматические – в полярной. Аналогично полярной фазой будут экстрагироваться высшие органические соли и полярные органические неэлектролиты, в то время как малополярные высшие органические неэлектролиты будут переходить преимущественно в углеводородную фазу.

Проявление сольвофобного взаимодействия гидрофобных участков органических молекул друг с другом под действием окружающих эти участки молекул растворителя объясняется наличием у растворителя пространственной структуры, причем у органических растворителей структура выражена гораздо слабее, чем у воды. При замене воды на полярный органический растворитель величина константы распределения падает на 10–15 логарифмических единиц в зависимости от величины углеводородного радикала ввиду сольвофобных взаимодействий в органических средах [102].

Известно, что ароматические углеводороды, в том числе полициклические, присутствуют в продуктах пиролиза в виде сложных смесей [7]. Теоретическим основам и технологии экстракционных методов разделения и выделения ароматических углеводородов из углеводородного сырья посвящено большое количество работ. А. Э. Щербиной и Е. И. Щербиной был предложен подход прогнозирования свойств экстрагентов для разделения нефтехимического сырья [103]. Л. В. Семенов и А. А. Гайле [66–68, 100] исследовали селективность свыше 500 растворителей по отношению к различным углеводородным системам и установили зависимость селективности от химического строения растворителей и разделяемых компонентов.

В работе [104] изучена экстракция ароматических углеводородов диметилформамидом. При исследовании влияния длины алкильного радикала алкилбензолов и алкилнафталинов на степень извлечения ароматических углеводородов из

анализируемой пробы установлено, что характер изменения константы распределения замещенных ароматических углеводородов при появлении в них заместителей находится в полном соответствии с принципом аддитивности свободной энергии распределения [84]. Введение заместителя в молекулу ароматического углеводорода приводит к росту величины $\lg P$ на значение логарифма инкремента соответствующей группы: метиленовой, этильной и винильной групп.

В работе [105] исследовано влияние полярных органических растворителей (ДМФА – диметилформаида, ДМСО – диметилсульфоксида, ЭГ – этиленгликоля, АН – ацетонитрила) и ионных жидкостей (ацетата N-метилбутилимидазолия) на экстракцию 18 ПАУ из октана. Показано, что для большинства растворителей (кроме ЭГ и АН) характерен «обращенный» ряд экстрагируемости, при котором константа распределения падает с ростом числа ароматических колец в молекуле ароматического углеводорода.

Авторами [106] изучена экстракция 25 ПАУ в системах *n*-гептан–раствор органической соли. В качестве органической соли использовали бензолсульфонат 1-метилхинолиния и хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия с различной концентрацией органической соли в метаноле. Повышение концентрации хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия в метаноле приводит к существенному увеличению разделяющей способности данной экстракционной системы по отношению к алифатическим и ароматическим углеводородам. Однако в силу дороговизны соли данные системы для выделения ПАУ из проб в промышленных масштабах не используются.

Экстракция полициклических ароматических углеводородов полярными органическими растворителями была систематически изучена в работах [12, 82, 89, 102–105], экстракция ароматических углеводородов, содержащих от двух до четырех бензольных колец, полярными органическими растворителями – в работе [107]. При исследовании экстракции

бензола и его производных (дифенил, флуорен, *n*-терфенил, 2,4,6-трифенилбензол) установлено, что имеются группы схожих по природе растворителей, характеризующихся различной экстрагируемостью изученных веществ. Так, системы с участием воды, серной кислоты, этиленгликоля и метанола, имеющие наибольшие значения константы распределения ароматических углеводов, характеризуются «нормальным» рядом экстрагируемости соединений, в котором величина P растет с увеличением числа ароматических колец в молекулах соединений.

Согласно классификации [82], данная группа растворителей является наименее сольватирующей ароматические соединения. При экстракции ароматических углеводов 1,3-диметилимидозолидин-2-оном, ДМФА, ДМСО и сульфоланом наблюдаются наиболее низкие значения их констант распределения. Здесь типично наличие «обращенного» ряда экстрагируемости, степень обращения этого ряда для наиболее эффективных экстрагентов ароматических углеводов (ДМФА, ДМСО) является функцией I_{CH_2} , что находится в согласии с данными работы [68]. Такие растворители обладают ярко выраженными электронодонорными свойствами. При замене воды на полярные органические растворители, характеризующиеся меньшей величиной инкремента метиленовой группы (ДМИ – диметилизосорбит, ДМФА, ДМСО), происходит резкое снижение величин констант распределения изученных ароматических углеводов. Так, в случае пирена константа распределения уменьшается на шесть порядков. При одинаковом значении I_{CH_2} у растворителей есть ряд сродства, например, у пропиленгликоля с ДМСО, у которых они составляют соответственно 0,23 и 0,20 (так называемые изоструктурные среды), а значения констант распределения различаются в 50–100 раз вследствие разной эффективности сольватации ПАУ этими растворителями.

Для полярных апротонных растворителей – ацетонитрила и нитрометана – не имеется четкой взаимосвязи между величинами P и числом бензольных колец в молекуле органического соединения, так как прослеживается «пилообразный» ряд величин P . По значениям P эти растворители занимают промежуточное положение между двумя указанными группами растворителей.

В работе [107] были установлены зависимости констант распределения ПАУ от числа ароматических колец в молекуле, типа их сочленения и природы полярного органического растворителя. При рассмотрении вопроса влияния изомерии ПАУ на экстракцию для рядов антрацен–фенантрен и тетрацен–1,2-бензантрацен–хризен было показано, что наиболее высокие константы распределения наблюдаются у ПАУ с «линейным» типом сочленения колец в молекуле.

Авторами [108–112] разработаны методики экстракционной пробоподготовки, способы описания и прогнозирования константы распределения и экстракции различных органических соединений, в том числе и содержащихся в пиролизных продуктах.

1.6 Области применения экстракции

Как известно, экстракция широко применяется в химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической и других отраслях промышленности. В частности, она эффективно используется для выделения различных продуктов органического и нефтехимического синтеза, очистки сточных вод и т. д.

Одним из эффективных способов переработки отработанного ядерного топлива [113], утилизации отходов производства, в частности сточных вод, является жидкостная экстракция [114]. В качестве экстрагентов для извлечения токсичных примесей из воды используют различные органи-

ческие растворители: простые и сложные эфиры (бутил- и изобутилацетаты, диизопропиловый и диэтиловый эфиры), спирты, бензол, толуол, четыреххлористый углерод и т. д.

В нефтеперерабатывающей промышленности жидкостная экстракция эффективно используется для производства высокочистых экстрактов ароматических соединений (бензола, толуола, ксилола) из продуктов каталитического риформинга, содержащих 40–60% ароматических соединений [115].

При разделении углеводородных смесей используют экстракцию диэтиленгликолем с 10 об.% воды, триэтиленгликолем или сульфоланом. Для извлечения ароматических углеводородов из нефтей авторами работы [116] было предложено использовать нетоксичный диметилсульфоксид. Регенерация растворителя осуществляется реэкстракцией ароматических углеводородов с помощью парафинового растворителя. Из тетраэтиленгликоля ароматические соединения удаляются экстракцией в додекан, а полученный экстракт подвергают дистилляции, при этом ароматические углеводороды удаляются первыми. В [117] проведено сравнение экстракции ароматических соединений в тетраэтиленгликоль, диметилсульфоксид, сульфолан и триметилфосфат, которое показало, что наиболее селективным является сульфолан. Для извлечения ароматических углеводородов используют также неорганические соединения: жидкий диоксид серы и жидкий безводный аммиак.

Определение пестицидов в различных объектах окружающей среды без предварительной экстракционной пробоподготовки чрезвычайно затруднено. В настоящее время использование экстракции для количественного выделения пестицидов из различных объектов широко используется в лабораторной практике, например, в [118] проведено систематическое исследование экстракции ряда пестицидов из гексановых растворов водой, этиленгликолем, диэтиленгликолем, метанолом, ацетонитрилом, ДМФА и ДМСО.

В аналитической химии экстракция применяется в основном для пробоподготовки и концентрирования: экстракции ионных ассоциатов [16], частичного обессеривания нефтепродуктов [119], разделения спиртов и высших четвертичных аммониевых солей и аминов [120], высших аминов различных замещенных алкилгалогенидов [121], непредельных соединений и др. [122–124]. Однако к настоящему времени в основном исследовалось разделение небольшого количества соединений (до 10 компонентов), а многокомпонентные пиролизные смеси практически не изучены.

В связи с существующей проблемой достоверной идентификации компонентов пиролизных масел остро стоит вопрос выяснения возможности разделения пиролизного масла на компоненты или их группы. Очевидно, что предварительная экстракционная пробоподготовка пиролизных продуктов позволит существенно повысить точность и достоверность их ГХ-МС анализа.

Глава 2

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Методы анализа жидких продуктов пиролиза отработанных автомобильных шин и нефти

Для анализа жидких продуктов пиролиза и нефти Речицкого месторождения применялись современные методы исследования. Кислотность водных растворов определялась с использованием рН-метра HANNA HI 9321. Для отделения смолисто-асфальтеновых фракций проводили фильтрование гексановых растворов пиролизных масел с использованием бумажного фильтра «Синяя лента». Навески образцов взвешивались на весах Ohaus Pioneer (Ohaus Corporation, США) с точностью 0,0001 г. Класс точности: (I) специальный.

Определение содержания непредельных углеводородов. Массовую долю непредельных углеводородов в пиролизных маслах в пересчете на стирол определяли по методике [125] с использованием бромида йода.

Определение бензотиазолов. После предварительного удаления анилина, хинолина и других оснований 0,1 М водным раствором соляной кислоты, который практически не извлекает бензотиазол, проводили экстракцию гексанового раствора пиролизного масла этиленгликолем, содержащим 1 М HCl (1:1). Степень извлечения бензотиазола при этом составила более 95%. Реэкстракцию бензотиазолов осуществля-

ли путем экстракции этиленгликолевого раствора, разбавленного в 2 раза водой и нейтрализованного щелочью до $\text{pH} \approx 7$ равным объемом хлороформа, степень реэкстракции при этом составила более 99%. Хлороформные экстракты упаривали и определяли оценочное содержание бензотиазолов по общему содержанию серы методом элементного анализа в пересчете на бензотиазол.

Определение меркаптанов. Массовую долю меркаптанов в пересчете на этилмеркаптан в пиролизных маслах определяли методом потенциометрического титрования нитратом серебра по методике [126].

Фракционная перегонка пиролизного масла. Образцы пиролизного масла объемом 100 мл помещали в круглодонную колбу объемом 250 мл, добавляли центры кипения. Проводили фракционную перегонку и отгоняли образующиеся фракции в интервалах температур от 30 до 410 °С с использованием дефлегматора длиной 20 см.

Элементный анализ. Элементный анализ пиролизных масел и смолисто-асфальтеновых фракций проводили на HCNS/O-анализаторе VarioMicroCube (Elementar, Германия).

ИК фурье-спектроскопия. Образцы пиролизного масла смешивали с мелкодисперсным КВг и спрессовывали в таблетки. Образцы пиролизной воды с высаливанием сульфатом натрия экстрагировали хлороформом, полученные экстракты обезвоживали безводным сульфатом натрия и упаривали, затем сухой остаток смешивали с мелкодисперсным КВг и спрессовывали в таблетки. ИК спектры были записаны на ИК фурье-спектрометре «Protege 460» фирмы «Nicolet» (США) со спектральным разрешением 1 см^{-1} .

Пиролиз резиновой крошки отработанных автомобильных шин. Пиролиз проводился на лабораторной установке со шнековым термолизным реактором ШТР-10. В ходе экспериментов в реактор подавалась резиновая крошка и газообразный азот, водяной пар или смесь азота с водяным паром.

Время выдержки материала в реакторе 18 мин. Температура пиролиза составила 500 °С. В результате пиролиза в среде водяного пара были получены органическая фаза (пиролизное масло) и водная фаза (пиролизная вода), при пиролизе в среде азота – только пиролизное масло. Схема реактора (рис. 2.1) и описание процесса пиролиза резиновой крошки автомобильных шин приведены в работе [127].

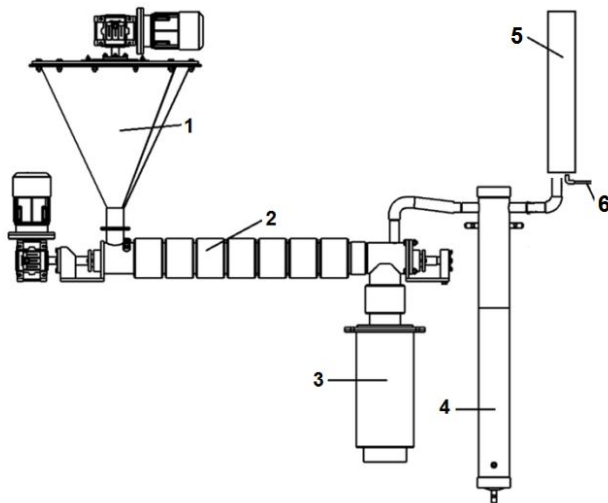


Рис. 2.1. Схема установки пиролиза ШТР-10: 1 – дозатор; 2 – реактор с нагревательными элементами; 3 – бункер для сброса твердого углерода; 4 – конденсатор; 5 – выхлопная труба; 6 – дожигатель

Газовая хромато-масс-спектрометрия. Для качественного и количественного анализа образцов пиролизного масла и пиролизной воды использовали ГХ-МС метод. Температурный градиент: 80 °С (выдержка 3 мин), с 80 до 300 °С со скоростью 10 °С/мин, 300 °С (выдержка 20 мин). Идентификацию соединений проводили с помощью библиотеки масс-спектров NIST17 в режиме полного сканирования масс-детектора (SCAN) по временам удерживания компонентов.

Пробоподготовка пиролизной воды. Для определения компонентов пиролизной воды использовали их предварительное экстракционное извлечение из пиролизной воды хлороформом (1:1) после ее насыщения сульфатом аммония и подщелачивания до рН ~ 8. Согласно данным работ [14, 15, 128] в указанной экстракционной системе хлороформ количественно извлекает подавляющее большинство содержащихся в пиролизной смеси компонентов.

С целью дополнительного подтверждения природы и количественного содержания органических кислот и оснований в пиролизной воде, исходя из величин рК, была использована диссоциативная экстракция при значениях рН ≈ 0, 2, 4, 9, 12 и 14. Для экстракции фенолов использовали систему хлороформ–вода, а для бензотиазола применяли систему *n*-гексан–вода [129]. Изменение рН среды достигалось добавкой соляной кислоты, гидроксида натрия и аммиачного буферного раствора. Количественный анализ ряда выделенных веществ пиролизного масла, природа которых идентифицирована хромато-распределительным методом, проведен методом абсолютной калибровки с использованием стандартных веществ.

2.1.1 Методика анализа химического состава пиролизной воды с применением предварительной экстракционной пробоподготовки

Анализ химического состава пиролизной воды выполнялся в несколько этапов:

1. Определение органических оснований. К пробе пиролизной воды объемом 20 мл добавляются 5 г безводного карбоната калия. При этом происходит подщелачивание раствора до рН ≈ 13–14 и обеспечивается эффективное высаливание органических оснований: анилина, хинолина и бензо-

тиазола. Органические кислоты и фенолы в этих условиях не извлекаются. К полученному раствору добавляют 10 мл хлороформа, экстрагируют органические основания и хроматографируют хлороформный экстракт.

2. Определение органических кислот и фенолов. К пробе пиролизной воды объемом 20 мл добавляются 2,0 мл соляной кислоты (1:1) и 5 г сульфата аммония. При этом создается $\text{pH} \approx 0$ и обеспечивается высаливание бензойной кислоты, карбоновых кислот и фенолов. Органические основания, за исключением бензотиазола, в этих условиях не извлекаются. К полученному раствору добавляются 10 мл хлороформа, экстрагируют кислоты, фенолы и хроматографируется хлороформный экстракт.

3. Определение органических веществ, являющихся неэлектролитами (капролактамы, фталимид и др.). Поскольку пики неэлектролитов в наименьшей степени интерферируют с кислотами, их определяют следующим образом: 20 мл пиролизной воды подкисляют 2,0 мл соляной кислоты (1:1) и насыщают сульфатом аммония с целью наиболее полного извлечения гидрофильного капролактама (в этих условиях степень его извлечения превышает 95%) и одновременного подавления экстракции хинолина и его производных, имеющих близкое к капролактаму время удерживания. Затем добавляются 10 мл хлороформа, экстракт хроматографируется.

Пробоподготовка пиролизного масла. Навеску пиролизного масла массой 0,90 г помещали в стеклянную колбу и добавляли 15-кратный избыток *n*-гексана, полученную смесь помещали в холодильник на 24 ч (при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$). После этого отделяли смолистые вещества, в том числе асфальтены, путем фильтрования гексанового раствора через фильтр «Синяя лента» после декантирования гексанового раствора пиролизного масла.

Пиролизное масло не стабильно при хранении, поэтому для предотвращения его окисления и полимеризации добавля-

ли гидрохинон (0,1 мас.%). Количественный анализ ряда идентифицированных веществ пиролизного масла, природа которых дополнительно подтверждена хромато-распределительным методом, был проведен с использованием метода абсолютной калибровки по модельным веществам и стандартам.

2.1.2 Методика экстракционной пробоподготовки пиролизного масла, нефти и смолисто-асфальтовых веществ

Анализ пиролизного масла, нефти и смолисто-асфальтовых веществ проводился следующим образом:

1. Гексановый раствор образца экстрагировали равным объемом воды, затем равным объемом 1 М водного раствора соляной кислоты, потом равным объемом 1 М водного раствора гидроксида натрия. После экстракты объединяли, насыщали сульфатом аммония и доводили рН раствора до 8-9, при этом значении фенолы и азотсодержащие органические основания находятся в неионизированном состоянии. Компоненты из водного раствора извлекали 2-кратным объемом хлороформа. Проводили хроматографирование гексанового раствора образца до и после экстракции, а также полученного хлороформного объединенного реэкстракта.

2. Гексановый раствор образца однократно экстрагировали равным объемом этиленгликоля, содержащим добавки 0,1 М соляной кислоты, затем 0,1 М гидроксида натрия. Реэкстракцию компонентов проводили путем экстракции этиленгликолевого раствора, разбавленного в 2 раза водой, равным объемом хлороформа. Реэкстракцию компонентов образца выполняли путем экстракции подкисленного раствора ЭГ, разбавленного в 2 раза водой, после насыщения раствора сульфатом аммония равным объемом *n*-гексана. Реэкстракцию компонентов образца проводили путем экстракции под-

щелаченного ЭГ, разбавленного равным объемом воды, равным объемом *n*-гексана после насыщения раствора карбонатом натрия. Осуществляли хроматографирование гексанового раствора пиролизного масла после экстракции, а также полученного реэкстракта.

3. Гексановый раствор образца после обработки водой и ЭГ трехкратно экстрагировали половинным объемом диметилсульфоксида, затем ДМСО экстракты объединяли и промывали половинным объемом *n*-гексана для очистки экстракта от примесей других углеводородов (алифатических, непредельных, производных бензолов и нафталинов). Реэкстракцию компонентов образца проводили разбавлением полученного диметилсульфоксидного экстракта водой (1:3) и извлечением ПАУ половинным объемом *n*-гексана, при необходимости гексан упаривали. Выполняли хроматографирование гексанового раствора образца после экстракции, а также полученного реэкстракта (ДМСО экстракт нельзя хроматографировать).

4. Гексановый раствор образца обрабатывали олеумом по порциям при соотношении объемов 10–20:1 (24 ч при температуре 7 ± 2 °С) до полного осветления гексанового раствора, затем его промывали водой, водным раствором щелочи и подкисленным водным раствором перманганата калия, что позволило выделить фракцию алканов и нафтенев. Осуществляли хроматографирование гексанового раствора образца после обработки олеумом (Приложение 2).

Количественный анализ ряда идентифицированных веществ был проведен с использованием метода абсолютной калибровки по модельным веществам и стандартам.

Распределение ПАУ между жидкой и твердой фазами при экстракционной деасфальтизации пиролизного масла. Для изучения распределения ПАУ при деасфальтизации между гексановой фазой пиролизного масла и смолисто-асфальтовыми веществами к навеске смолистых веществ и асфальтенов массой 1,0 г, полученных при экстракционной

деасфальтизации пиролизного масла гексаном, добавляли 5 мл *n*-гептана, затем полученную смесь при перемешивании нагревали при 60 °С в течение 10 мин. После этого проводили декантирование гептанового раствора. Раствор трехкратно экстрагировали половинным объемом диметилсульфоксида для извлечения ПАУ, затем ДМСО экстракты объединяли и промывали двойным объемом *n*-гексана для удаления примесей неароматических углеводородов. Реэкстракцию компонентов пиролизного масла проводили разбавлением полученного диметилсульфоксидного экстракта водой (1:3) и извлечением ПАУ половинным объемом гексана, степень извлечения составила $\geq 99,9\%$ [130]. При необходимости гексан упаривали до определенного объема и проводили ГХ-МС анализ гексанового раствора для количественного определения 16 приоритетных ПАУ.

Степень соосаждения ПАУ из жидкой гептановой фазы в твердую рассчитывали по формуле

$$x \approx \frac{S_0}{S_i} \cdot 100\%,$$

где S_0 – площадь пика ПАУ в гексановой фазе пиролизного масла (получена из хроматограммы гексанового реэкстракта ДМСО); S_i – площадь пика ПАУ в гептановой фазе смолисто-асфальтеновой фракции (получена из хроматограммы).

В случае отсутствия выраженных пиков ПАУ в гексановом растворе пиролизного масла после деасфальтизации степень соосаждения ПАУ из жидкой гексановой фазы в твердую оценочно рассчитывали по формуле

$$x \approx \left(100 - \frac{N}{S_i} \right), \%,$$

где N – предел обнаружения масс-детектора.

2.2 Определение констант распределения полициклических ароматических углеводородов в системах типа *n*-гексан–полярный органический растворитель

Для систем *n*-гексан–полярный органический растворитель были определены константы распределения 23 полициклических ароматических углеводородов, как 16 модельных, так и содержащихся в пиролизных смесях, в том числе не изученных ранее 7 углеводородов (бифенилен, бифенил, дифенилметан, инден, 2-метилнафталин, 2-этилнафталин и 2-этилнафталин). В качестве полярных растворителей использовали этиленгликоль, ацетонитрил, диметилсульфоксид, диметилформамид, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пропиленгликоль, тетраэтиленгликоль, сульфолан, смесь диметилформамида с 5 и 10 об.% воды.

В качестве объекта исследования использовали многокомпонентный стандартный раствор полициклических ароматических углеводородов, растворенный в смеси бензол:дихлорметан (50:50), который упаривали досуха и затем растворяли в *n*-гексане. Гексановые растворы углеводородов или продукты пиролизной смеси экстрагировали указанными выше полярными органическими растворителями. Константы распределения изучаемых веществ рассчитывались как отношение площадей их пиков на хроматограмме в гексановой фазе до и после экстракции полярным растворителем (при равных объемах фаз):

$$P = \frac{S_i}{S_0 - S_i},$$

где S_0 – площадь пика органического соединения в гексановом растворе до экстракции; S_i – площадь пика органического соединения в гексановом растворе после экстракции.

Температура экстракции составляла 20 ± 1 °С, за исключением системы с использованием сульфолана ($\sim 30 \pm 1$ °С). Время достижения экстракционного равновесия для АН, сульфолана, ДМФА, ДМСО, смеси ДМФА с 5 и 10 об.% воды составляло 3–5 мин; для более вязких жидкостей ЭГ, ПрГ, ДЭГ, ТрЭГ, ТЭГ – 10–15 мин. ОСКО результатов измерений в величинах констант распределения не превышало $\pm 10\%$. Статистические критерии, на основании которых были оценены значения ПО, ПКО и диапазон линейности: $P = 0,95$; $n = 5$.

2.3 Расчет констант распределения органических соединений, содержащихся в пиролизных смесях

2.3.1 Использование метода инкрементов с целью расчета констант распределения углеводородов, содержащихся в пиролизных маслах, в системе *n*-гексан–полярный органический растворитель

В случае отсутствия модельных веществ (ксилолов, алкилнафталинов, алкилинденов, алкилбензолов), имеющих простую молекулярную структуру, для расчета величин констант распределения P и сравнения с экспериментально полученными величинами проведен расчет P таких веществ по методу инкрементов. Для расчетов констант распределения веществ были использованы значения инкрементов метиленовой (I_{CH_2}), фенильной ($I_{C_6H_5}$) и нафтильной ($I_{C_{10}H_7}$) групп логарифма константы распределения. Инкременты указанных групп были взяты из работ [81, 86].

На примере *n*-ксилола и 2-метилнафталина проведен расчет констант распределения для их сопоставления с экспериментальными значениями в соответствии с принципом аддитивности [102, 105, 107] по уравнениям

$$\lg P_{n\text{-ксилол}} = I_{C_6H_5} + 2.5 I_{CH_2},$$

$$\lg P_{2\text{-метилнафталин}} = I_{C_{10}H_7} + I_{CH_2}.$$

Результаты расчета констант распределения простых по структуре соединений по методу инкрементов в большинстве случаев находятся в хорошем согласии с экспериментально полученными значениями.

2.3.2 Определение констант распределения компонентов пиролизной воды в системах *n*-гексан–вода, *n*-гексан–водный солевой раствор, хлороформ–вода, хлороформ–водный солевой раствор с использованием диссоциативной экстракции

С целью корректного количественного определения основных компонентов пиролизной воды были определены величины P , а также проведена диссоциативная экстракция кислотных (фенолы, бензойная кислота) и основных (анилин, хинолин, бензотиазол) компонентов пиролизной воды. Хлороформный экстракт пиролизной воды упаривали, остаток растворяли в гексане. Полученный гексановый раствор фильтровали, затем экстрагировали водными растворами кислот и щелочей. Поскольку при $pH = 0$ извлекаются все основания (кроме бензотиазолов), при $pH = 4$ не извлекаются хинолины, при $pH \approx 9$ – фенолы и ароматические амины не ионизированы, при $pH > 12$ – извлекаются фенолы, то диссоциативная экстракция была проведена при значениях $pH = 0, 2, 4, 9, 12$ и 14 , которые задавались добавками соляной кислоты, аммиачного буферного раствора и гидроксида натрия. Для фенолов использовали систему хлороформ–вода, для бензотиазола – *n*-гексан–вода.

Хроматографический анализ гексановых фракций на содержание водорастворимых органических соединений про-

водили до и после экстракции. Температура экстракции 20 ± 1 °С. Время достижения экстракционного равновесия составляло 3–5 мин. ОСКО результатов в величинах константы распределения не превышало $\pm 15\%$.

В системах *n*-гексан–вода рассчитаны константы распределения 16 химических соединений, содержащихся в пиролизной воде: циклогексанона, анилина, фенола, бензонитрила, *o*-крезола, *n*-крезола, 2,5-диметилфенола, бензойной кислоты, бензотиазола, 2-метил-бензотиазола, капролактама, изохинолина, 1-метил-изо-хинолина, 2,4-диметилхинолина, пиридина и фталимида.

2.3.3 Определение констант распределения компонентов пиролизного масла в системах *n*-гексан–вода, *n*-гексан–этиленгликоль, *n*-гексан–диметилсульфоксид

Поскольку многие пики компонентов пиролизных масел на хроматограмме идентифицируются с недостаточной достоверностью по совпадению с масс-спектрами в библиотеке NIST17 даже масс-детектором, определялись константы распределения «пиков» на хроматограмме по убыли площади пика после экстракции.

Для более достоверной идентификации компонентов пиролизного масла экспериментальным и расчетным путем с использованием инкрементов функциональных групп были определены константы распределения основных компонентов или «пиков», т. е. предполагаемых компонентов с низкой достоверностью их идентификации или размытой формы пика, между гексановой и полярной фазами. В качестве полярной фазы использовали дистиллированную воду, ЭГ, ДМСО. Температура экстрагирования составляла 20 ± 1 °С. Время достижения экстракционного равновесия для воды и ДМСО – 2–3 мин, для ЭГ – 10–15 мин.

Полученные значения P сопоставляли с данными для модельных веществ (лимонен, бензотиазол, циклогексанон, анилин, капролактамы, метилнафталин, нафталин и др.), а при отсутствии модельного вещества – с рассчитанной P по методу инкрементов (инден, этилбензол, 1-метиленден, 1,2,3-триметиленден и др.). При очень высоких константах распределения (100 и выше – лимонен, n -цимол, 2,6-диметилнафталин) полярная фаза приводилась в равновесие с гексановым раствором органических соединений, после чего реэкстрагировалась равным объемом гексана. В этом случае константа распределения рассчитывалась по уравнению

$$P = \frac{S_{\text{гекс}}^{\text{исх}} - S_{\text{гекс}}^{\text{реэк}}}{S_{\text{гекс}}^{\text{реэк}}},$$

где $S_{\text{гекс}}^{\text{исх}}$ – площадь пика органического соединения в исходном гексане; $S_{\text{гекс}}^{\text{реэк}}$ – площадь пика органического соединения в гексановом реэкстракте.

ОСКО полученных величин констант распределения веществ не превышало $\pm 15\%$, а сами величины P для идентифицированных компонентов в большинстве случаев хорошо согласовывались с расчетными данными.

Глава 3

ГХ-МС ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ПИРОЛИЗНЫХ СМЕСЕЙ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ

3.1 Хроматографическое определение состава пиролизной воды

Еще одним важным объектом пиролиза, более сложным, чем описанная выше пиролизная смесь (см. гл. 1), является пиролизная вода, в которой содержатся водорастворимые соединения. На рис. 3.1 и в табл. 3.1 представлены типичный ИК спектр и результаты анализа ИК спектров хлороформных экстрактов пиролизной воды, полученной при пиролизе отработанных автомобильных шин в среде водяного пара. Анализ ИК спектров пиролизной воды показал, что пиролизная вода, вероятнее всего, содержит капролактамы, фенолы, амиды, предположительно амины, кетоны и предположительно пиридины.

ГХ-МС методом в хлороформных экстрактах пиролизной воды (рис. 3.2) были зарегистрированы 60 компонентов (Приложение 1, табл. П1.1), из которых 7 идентифицированы с достоверностью более 95% по совпадению с масс-спектрами в библиотеке NIST17 (далее – достоверность идентификации).

Результаты относительного содержания мажорных соединений пиролизной воды, сумма площадей пиков которых на хроматограмме составила не менее 95% от общей площади

идентифицированных пиков компонентов и 65% от общей суммы всех пиков хроматограммы, представлены в табл. 3.2.

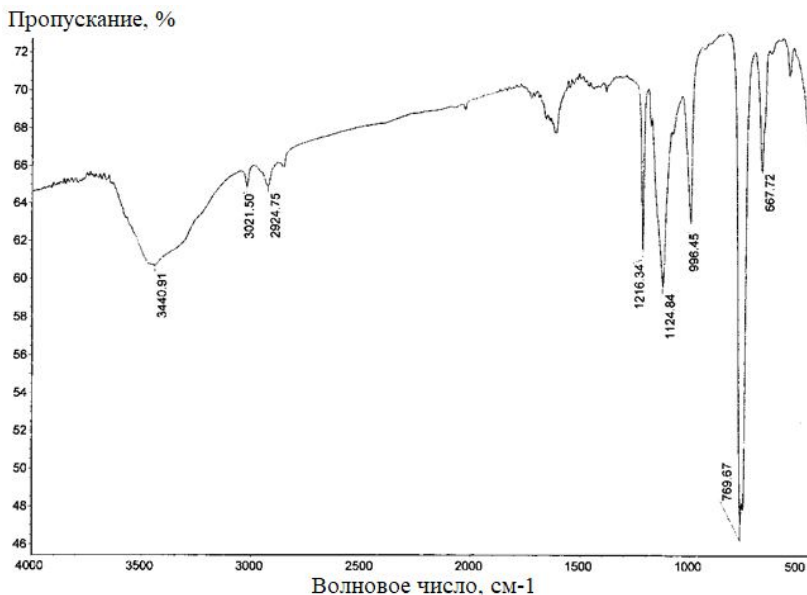


Рис. 3.1. Типичный ИК спектр упаренного хлороформного экстракта пиролизной воды

Таким образом, ГХ-МС методом без предварительной пробоподготовки пиролизной воды идентифицированы капролактам, циклогексанон, анилин, *n*-крезол, *o*-крезол, бензонитрил, бензотиазол, 2,4-диметилхинолин и фталимид. Исходя из данных газовой хроматографии, можно сделать вывод, что в пиролизной воде накапливаются гидрофильные продукты окисления и азотирования алифатических и ароматических углеводородов. Поскольку несколько пиков хроматограммы имеют асимметричную форму, содержат «хвосты», количественный ГХ-МС анализ компонентов пиролизной воды без предварительного их экстракционного разделения, по всей видимости, не позволит получить достоверные результаты.

Таблица 3.1. Результаты анализа ИК спектров
пиролизного масла, полученного из отработанных
автомобильных шин в среде азота [131]

Волновое число, см ⁻¹	Функциональная группа	Предположительный класс соединений
627	O=C-NH	Амиды
669	O-H	Фенолы
1216	C-O	
1124	C-O	
3440	O-H	
769	C-H	Ароматические соединения
1521	C=C	
1602	C=C	
996	-C-O-C-	Простые эфиры
1656	N-H ₂	Амины
3440, 1620	-CO-NH-	Капролактамы
1715	C=O	Кетоны
2924, 3021	C-H	Пиридины

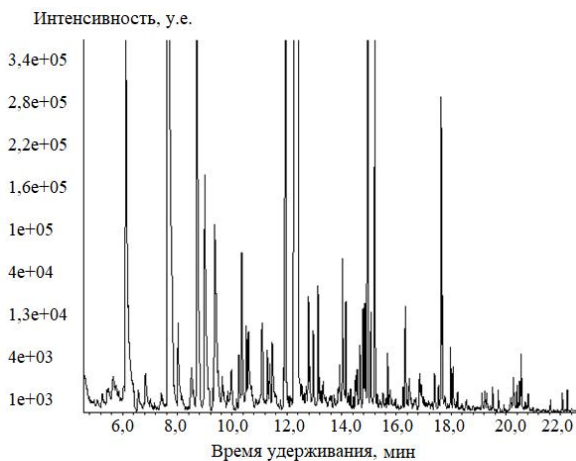


Рис. 3.2. Типичная хроматограмма хлороформного экстракта
пиролизной воды

Таблица 3.2. Относительное содержание основных компонентов пиролизной воды

Соединение	Время удерживания, мин	Относительное содержание по методу нормировки, %
Циклогексанон	6,09	6,0±0,6
Анилин	7,65	19±1,9
Бензонитрил	8,71	6,0±0,6
<i>o</i> -крезол	8,99	3,0±0,3
<i>m</i> -крезол	9,36	3,0±0,3
Бензотиазол	11,94	5,0±0,5
Капролактam	12,37	50±5,0
2,4-диметилхинолин	14,94	5,0±0,5
Фталимид	15,21	3,0±0,3

3.2 Хроматографическое определение состава пиролизных масел

Проблема поиска альтернативных источников углеводородных топлив в настоящее время чрезвычайно актуальна. Постоянный рост органополимерных отходов, автомобильных шин, привел к необходимости изучения способов их переработки. Исследование пиролизных масел, образующихся в результате термической переработки шин, позволит установить возможность их использования в качестве вторичного сырья для производства углеводородных топлив или источника ценных химических соединений [43].

Нами изучен компонентный состав тяжелой нефти Рецицкого месторождения и пиролизного масла, полученного при термической обработке резинотехнических изделий в среде азота, методами ИК спектроскопии, элементного и ГХ-МС анализа. Кроме того, определены их фракционный состав, плотности фракций, а также йодное число. На основа-

нии полученных результатов сделаны выводы о схожести и различиях пиролизного масла с нефтью. Предполагается, что жидкие продукты пиролиза могут быть использованы в качестве добавок к топливу после соответствующей обработки, что поможет решить не только проблему утилизации отработанных шин, но и снижения запасов нефти.

Исследование перспективных видов топлива и переработка резинотехнических отходов актуальны ввиду истощения легкодоступных запасов нефти. Предполагается, что образующиеся пиролизные масла могут быть использованы в качестве вторичного сырья для производства углеводородного топлива или источника ценных химических соединений [39]. Исследование компонентного состава пиролизного масла и его сравнение с нефтью до сих пор не проводились.

Много исследований посвящено изучению возможности использования пиролизных масел в качестве топлив [44]. Так, в работе [37] обнаружено, что скорости горения и коэффициенты воспламенения пиролизных масел оказались практически идентичными значениям для топочного масла и смеси печного топлива с пиролизным маслом (5 мас.%), что указывает на практически неразличимые характеристики горения для обоих видов топлива. Авторами [49] установлено, что плотность пиролизного масла ($0,92 \text{ г/м}^3$) оказалась выше плотности дизельного топлива ($0,85 \text{ г/м}^3$), взятого для смешения; кинематическая вязкость пиролизного масла немного ниже, чем у дизельного топлива. Кроме того, была обнаружена пониженная каталитическая активность дизельного катализатора окисления ввиду значительного содержания серы в пиролизном масле. В работе [52] пиролизное масло также сравнивалось с дизельным топливом и смешивалось с ним. По результатам исследования температура вспышки и цетановое число пиролизного масла ниже, а плотность и вязкость выше, чем у дизельного топлива. В статье [46] исследовали фракцию пиролизного масла, перегнанную от 60 до 250 °С, и

обнаружили, что она имеет близкую теплотворную способность к дизельному топливу, но более высокое содержание серы и более низкую вязкость. В работе [132] при перегонке пиролизного масла установили, что фракция с температурой кипения, равной температуре кипения автомобильного дизельного топлива (150–350 °С), соответствует стандартным техническим характеристикам продукта, но температурная фракция, аналогичная бензиновой (70–150 °С), не соответствует требуемой спецификации.

Пиролизное масло из отработанных автомобильных шин представляет собой темно-коричневую жидкость с неприятным запахом, состоящую из большого количества различных органических соединений с широким диапазоном молекулярных масс и полярности.

Массовое содержание непредельных углеводородов, рассчитанное по методу определения йодного числа в пересчете на стирол, для пиролизного масла, полученного в среде азота, составило $27,8 \pm 0,2\%$; в среде азота с водяным паром – $26,0 \pm 0,2\%$; в среде водяного пара – $24,3 \pm 0,2\%$. Результаты элементного анализа пиролизных масел представлены в табл. 3.3. Видно, что в пиролизных маслах содержится, мас. %: 88–89 С; 8,8–10,8 Н; 0,34–0,62 N; 0,92–0,96 S.

Таблица 3.3. Элементный состав (мас. %) пиролизных масел в различных средах

Среда	С	N	Н	S
Водяной пар	$88 \pm 0,8$	$0,34 \pm 0,01$	$10,8 \pm 0,01$	$0,96 \pm 0,01$
Водяной пар с азотом	$89 \pm 0,9$	$0,48 \pm 0,01$	$9,2 \pm 0,01$	$0,92 \pm 0,01$
Азот	$89 \pm 0,9$	$0,62 \pm 0,02$	$8,8 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,01$

Полосы поглощения ИК спектров соответствуют основным классам химических соединений [133]. Было установлено,

что пиролизные масла представляют собой сложную смесь ароматических углеводородов, алканов, алкенов и предположительно фенолов и гетероциклических кислород-, сера- и азотсодержащих органических соединений. ИК спектры масел характеризуются низкой интенсивностью полос поглощения неуглеводородных компонентов, в отличие от ИК спектра пиролизной воды (см. рис. 3.2), причем после экстракции водой они отделяются и уже легко могут быть определены. Таким образом, метод ИК спектроскопии для многокомпонентных пиролизных смесей носит оценочный характер и не позволяет получить корректной информации не только о количестве, но и о природе органических соединений.

Пиролизные масла содержат смолисто-асфальтеновые соединения, представляющие собой высокомолекулярные ненасыщенные ароматические углеводороды, способные к формированию трехмерной структуры [132]. Данные соединения необходимо удалять из пиролизных масел, поскольку они не летучи и при ГХ-МС анализе происходит порча оборудования (испарителя и капиллярной колонки).

Существует принцип, основанный на развитии процессов экстракционной деасфальтизации. Его использование при более низких рабочих температурах позволяет избежать разложения высокомолекулярных углеводородов. Механизм процесса деасфальтизации следующий: низкомолекулярный *n*-алкан, будучи неполярным растворителем, не растворяет асфальтены, которые в конечном итоге коагулируют и осаждаются. В промышленности используют пропан-бутан под высоким давлением, в лабораторной практике деасфальтизацию пиролизных масел обычно проводят низкомолекулярным *n*-алканом (*n*-гексаном или *n*-гептаном). Этот прием широко применяется в промышленности для осаждения смолистых веществ и асфальтенов. Перспективно и полезно использование деасфальтизации, что в дальнейшем нашло применение в

нашей работе для продления срока службы дорогостоящего оборудования (ГХ-МС) при анализе пиролизных масел.

Экстракционная деасфальтизация пиролизного масла, полученного в среде водяного пара, гексаном была проведена при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты использования метода элементного анализа представлены в табл. 3.4. После экстракционной деасфальтизации пиролизного масла при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в нем обнаружено около $6,0\pm 0,5\%$ смолисто-асфальтеновых веществ, после деасфальтизации при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ – около $10,0\pm 0,9\%$.

Таблица 3.4. Элементный состав (мас.%) пиролизного масла при разных температурах деасфальтизации

Температура деасфальтизации, $^{\circ}\text{C}$	C	H	N	S
-18	87,1	11,1	0,24	0,80
-70	85,3	13,2	0,28	0,78

На рис. 3.3 представлены хроматограммы образцов пиролизного масла после экстракционной деасфальтизации при температурах $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Видно, что фон базовой линии хроматограммы при деасфальтизации при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшился, т. е. при более низкой температуре деасфальтизации выделяется большее количество асфальтенов и смолистых веществ, которые увеличивают фон базовой линии хроматограммы.

Схожие результаты получены и для других масел. Обнаружено, что содержание смолисто-асфальтеновых соединений при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в пиролизном масле, полученном в среде азота, составило $6,2\pm 0,1$ мас.%, а в нефти $10,1\pm 0,1$ мас.% по отношению к массе исходного образца, в нефти Карачаганакского месторождения – $0,1\%$.

ГХ-МС анализ пиролизных масел. На рис. 3.4 представлены хроматограммы гексановых растворов пиролизных масел, полученных в среде водяного пара, смеси азота с во-

дяным паром и азота после экстракционной деасфальтизации при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. По результатам ГХ-МС определения видно, что в пиролизных маслах идентифицируются ароматические углеводороды, алкены и примесные количества азот- и серасодержащих органических соединений. В процессе гидропиролиза (термической обработки в присутствии водяного пара), в отличие от пиролизного масла, полученного в среде азота, образуются органические кислоты: *n*-гексадекановая и *n*-октадекановая (Приложение 3, табл. ПЗ.1).

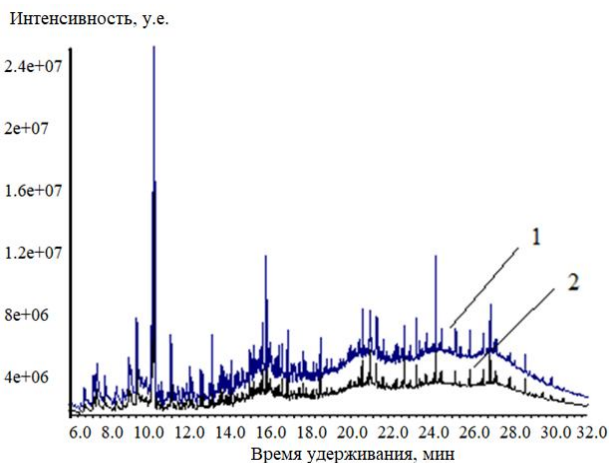


Рис. 3.3. Хроматограммы гексановых растворов пиролизного масла после экстракционной деасфальтизации при разных температурах: 1 – деасфальтизация при $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 – при $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$

Исследование химического состава образцов пиролизных масел, полученных в среде азота и водяного пара методом газовой хромато-масс-спектрометрии без предварительной экстракционной пробоподготовки, показало, что в пиролизном масле, полученном в среде водяного пара, зарегистрировано 2000 органических соединений, в среде азота – 172 соединения, из которых только 20–30 компонентов идентифицируются с достоверностью идентификации не менее 95%

(табл. 3.5). Следует отметить, что наиболее важным с практической точки зрения и интересным для исследования объектом является пиролизное масло, полученное в среде азота, поскольку по компонентному составу оно больше похоже на нефть, содержит меньшее количество органических кислот и водорастворимых веществ (Приложение 2, табл. П2.1).

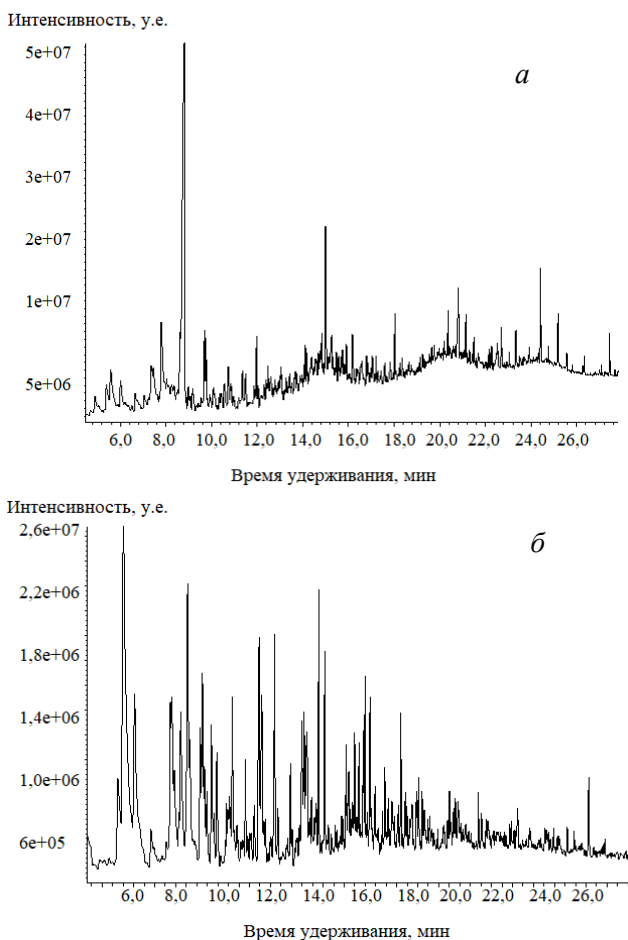


Рис. 3.4. Хроматограмма гексанового раствора пиролизного масла, полученного в среде водяного пара (а) и азота (б)

Таблица 3.5. Химический состав пиролизных масел после деасфальтизации, полученных в среде азота и водяного пара, с достоверностью идентификации не менее 95%

Соединение	Относительное содержание по методу нормировки, %	
	В среде водяного пара	В среде азота
4-этилциклогексен	1,3±0,1	н.о.
<i>n</i> -ксилол	1,97±0,1	14,8±1,2
Лимонен	28,2±2,5	6,3±0,6
1-этил-3-метилбензол	0,95±0,09	3,3±0,3
α -метилстирол	2,1±0,2	2,67±0,2
4-этил-1,2-диметилбензол	2,67±	1,4±0,1
Инден	2,04±0,2	1,6±0,1
1-метил-4-метилэтил-1,3-циклогексадиен	1,98±0,1	н.о.
1-метил-4-(1-метилэтинил)бензол	1,1±0,1	1,9±0,1
2-метиленден	0,97±0,09	1,9±0,1
1-метиленден	0,98±0,09	2,7±0,2
4,7-диметиленден	0,81±0,08	1,4±0,1
1,3-диметиленден	0,93±0,09	1,1±0,1
Бензотиазол	1,6±0,1	1,0±0,1
2,3-диметиленден	0,63±0,06	1,56±0,1
Нафталин	1,0±0,1	2,4±0,2
2-метилнафталин	1,4±0,1	2,2±0,2
1-метилнафталин	0,62±0,06	1,5±0,1
1,2,3-триметиленден	0,78±0,07	1,3±0,01
2,7-диметилнафталин	1,1±0,1	1,2±0,1
2,2,4-триметилхинолин	4,7±0,4	1,9±0,01
1,6,7-триметилнафталин	1,3±0,1	0,64±0,06
<i>n</i> -гексадекановая кислота	2,9±0,2	н.о.
<i>n</i> -октадекановая кислота	2,3±0,2	н.о.
1-метил-7-изопропилфенантрен	0,90±0,09	2,6±0,2

Фракционная перегонка пиролизного масла, полученного в среде азота. Для разделения сложных органических смесей на фракции при нефтепереработке применяют перегонку, поэтому была предпринята попытка разделения пиролизного масла, полученного в среде азота, на фракции методом фракционной перегонки. В результате перегонки пиролизного масла и нагреве до 410 °С были получены четыре фракции. Выход летучих фракций составил до 60% (табл. 3.6, 3.7), твердый остаток – 17%.

Таблица 3.6. Плотности легких и средних фракций нефти и пиролизного масла, полученного из отработанных шин

Фракция	Плотность, г/см ³	
	Нефть	Пиролизное масло
№ 1	0,71	0,77
№ 2	0,78	0,87
№ 3	0,84	0,97

Таблица 3.7. Результаты проведения фракционной перегонки пиролизного масла в среде азота

Фракция	Температура кипения, °С	Выход фракции, %	Доля серы, %	Плотность, г/см ³
№ 1	38–125	16	0,1	0,77
№ 2	125–220	39	0,6	0,87
№ 3	180–350	17	0,7	0,97
№ 4	350–410	10	1,1	
Твердый остаток		17	0,9	

Как и предполагалось, с увеличением диапазона температур кипения плотность растет, при этом плотности фракций пиролизного масла оказались выше, чем плотности фрак-

ций нефти. Согласно ГОСТу 305-82 плотность дизельного топлива при температуре 20 °С не должна превышать 0,86 г/см³, чему соответствуют три фракции нефти (бензиновая, керосиновая и дизельная), однако уже фракция № 2 пиролизного масла имеет плотность, превышающую данное значение (0,87 г/см³). Плотность фракций пиролизного масла выше, чем у нефти, в связи с содержанием ароматики. Плотность нефти Карачаганакского месторождения составляет 0,85 г/см³.

Цвета фракций значительно различаются. В частности, фракции нефти светлее, в то время как пиролизное масло значительно темнее ввиду большого содержания непредельных углеводородов, о чем можно судить по исходному состоянию фракций: у нефтяной фракции вакуумного газойля (№ 4) вещество (похожее на воск) желтое твердое (при комнатной температуре), у фракции вакуумного газойля пиролизного масла – желто-коричневая маслянистая вязкая жидкость. Если сравнить твердые остатки (гудрон) нефти и пиролизного масла после фракционной перегонки, то можно заметить, что массовая доля гудрона в нефти больше, чем в пиролизном масле. По внешнему виду и консистенции остаток от перегонки пиролизного масла был очень схож с остатком от перегонки нефти. Цвет фракций пиролизного масла темнее за счет наличия непредельных углеводородов.

Хроматограммы полученных фракций пиролизного масла представлены на рис. 3.5, их анализ показывает, что в фракции № 1 регистрируются около 50 соединений (достоверность идентификации 7 соединений составляет более 95%, а оставшихся 43 – менее 80%).

С ростом молекулярной массы органических соединений при повышении температуры перегонки возникают сложности в идентификации соединений вследствие многокомпонентности фракций. При качественном анализе фракции № 2 ГХ-МС методом детектируются 65 соединений с

достоверностью идентификации менее 80%, фракции № 3 – 73 соединения с достоверностью идентификации менее 80%, фракции № 4 – 88 соединений с достоверностью идентификации менее 80%.

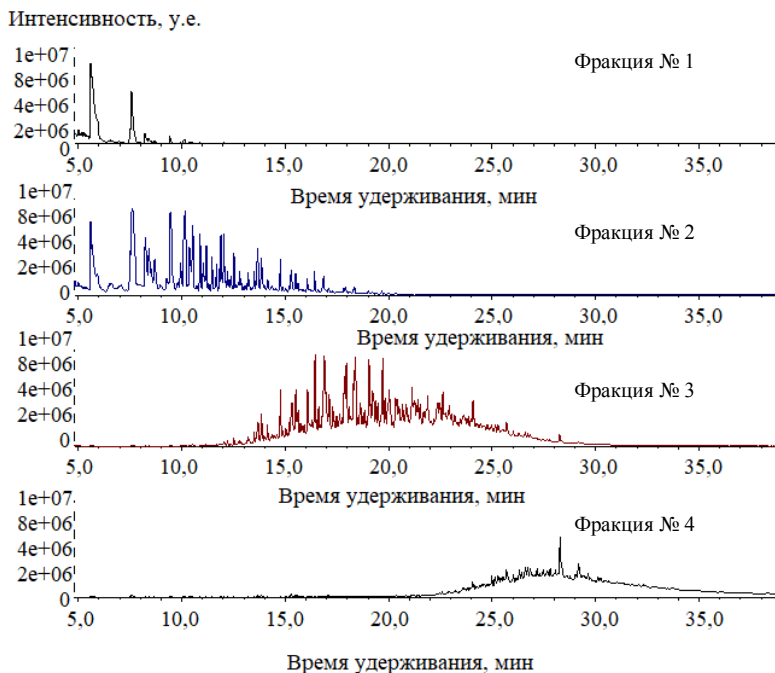


Рис. 3.5. Хроматограммы фракций пиролизного масла, полученных после фракционной перегонки

По фракции № 4 видно (см. рис. 3.5), что с ростом температур кипения пики смещаются в сторону больших времен удерживания, т. е. происходит определенная дифференциация по молекулярной массе веществ, но количество компонентов при этом мало меняется. Все полученные фракции (кроме первой) также, как и исходная пиролизная смесь, являются исключительно многокомпонентными, при этом большое число соединений регистрируются во всех полученных фрак-

циях. С повышением температуры возрастает фон хроматограммы, т. е. в процессе перегонки возможны процессы полимеризации и димеризации компонентов пиролизного масла.

В табл. 3.8 представлен компонентный состав четырех фракций пиролизного масла, полученных при его перегонке, с достоверностью идентификации соединений не менее 95%. Как видно, алифатических и нафтеновых углеводородов во всех четырех фракциях идентифицировано не было. Пиролизная смесь перегоняется в широком интервале температур, однако количество идентифицированных компонентов крайне невелико, поэтому перегонка не дает эффективного разделения компонентов пиролизного масла, хотя и наблюдается их дифференциация по молекулярной массе. Таким образом, перегонка пиролизного масла четкого разделения компонентов не обеспечивает.

Между тем содержание летучих фракций в пиролизном масле достаточно велико, что делает его перспективным источником моторного топлива или добавок к нему после проведения дополнительной переработки, например гидроочистки.

Результаты определения йодного числа показали, что у исходного пиролизного масла этот показатель составлял 56,7, у фракции № 1 – 83,5, у фракции № 2 – 87,2, у фракции № 3 – 46,2, у фракции № 4 – 44,1. Содержание большого количества алкенов в пиролизном масле находится в полном согласии с химией процесса пиролиза.

Определение бензотиазолов и меркаптанов в пиролизных маслах. Известно, что пиролизные масла содержат значительные количества сераорганических соединений, в зависимости от природы которых можно использовать полярный органический растворитель, отличающийся селективностью по отношению к данному классу соединений [134].

Таблица 3.8. Компоненты фракций (№ 1–№ 4) пиролизного масла, полученных при перегонке

Соединение	Относительное содержание по методу нормировки, %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Толуол	47,4	2,32		
Этилбензол	1,93	1,25		
1,3-диметилбензол	19,86	10,1		
Стирол	3,42	2,61		
2-метил-1-этилбензол	2,08	6,51		
1-метилстирол	0,9	6,46		
<i>n</i> -цимол		3,51		
1,3,5-триметилбензол		2,23		
Инден		2,36		
4,7-диметилинден		0,89	1,43	
1-бутинилбензол		1,72	1,01	
Нафталин		1,21	1,10	
2-метилнафталин		1,11	3,01	
Бифенил			2,23	
1,6-диметилнафталин			2,39	
2,7-диметилхинолин			2,60	
1,4,6-триметилнафталин			2,22	
Аценафтен			1,17	
2,3,6-триметилнафталин			2,09	
3,4'-диметил-1,1'-дифенил			1,06	
Флуорен			1,68	
4-метилфенантрен			1,02	1,50
1-метилфенантрен			1,03	3,38
2,5-диметилфенантрен				2,00
Флуорантен				2,65
Пирен				2,60
1-метилпирен				1,54

Содержащиеся в пиролизном масле бензотиазолы экстрагировали этиленгликолем, содержащим добавки минеральной кислоты. Определение содержания бензотиазолов в образцах пиролизных масел было проведено с использованием экстракции гексанового раствора пиролизного масла этиленгликолем, содержащим 1М HCl, плохо экстрагирующим производные тиофена. После обработки подкисленным этиленгликолем убыль общей серы составила около 20%.

Был проведен количественный анализ меркаптанов методом титрования в пиролизных смесях. По его результатам обнаружено, что образец пиролизного масла, полученный в среде водяного пара, содержит $0,3 \pm 0,01\%$ меркаптанов; в среде азота – $0,04 \pm 0,01\%$; в среде азота и водяного пара – $0,05 \pm 0,001\%$ в пересчете на этилмеркаптан. В присутствии водяного пара тяжелые серосодержащие углеводороды подвержены более интенсивной термодеструкции с выделением меркаптанов. Проведение пиролиза в инертной среде, вероятно, блокирует образование низкомолекулярных меркаптанов.

Других сераорганических соединений в пиролизном масле ГХ-МС методом идентифицировано не было.

Поскольку пиролизная вода содержит значительное количество капролактама, можно предположить, что данное соединение присутствует и в пиролизном масле, однако ГХ-МС методом в режиме общего ионного тока он не был обнаружен. Ввиду наложения пиков органических соединений на хроматограмме капролактама в пиролизном масле хроматографически не определяется. Обнаружить его можно на хроматограмме по селективным ионам, а выделить посредством экстракции и отделения от пиролизной смеси.

На рис. 3.6 представлены хроматограммы модельного образца капролактама и пиролизного масла, полученного в среде азота. Как видно, капролактама и 4,7-диметилinden на хроматографической колонке выходят с близкими временами удерживания, при этом величины их констант распределе-

ния в экстракционной системе *n*-гексан–вода отличаются на 9-10 порядков. Поэтому выделение водорастворимого капролактама, которого в режиме общего ионного тока не видно, из пиролизной смеси водной экстракцией позволит полностью отделить его от 4,7-диметилндена. Поскольку пики компонентов водорастворимой фракции, скорее всего, накладываются на пики углеводородов и их времена удерживания совпадают, можно с высокой эффективностью разложить пиролизное масло на группы веществ со схожими свойствами с использованием последовательной экстракции, повысив тем самым точность его ГХ-МС анализа.

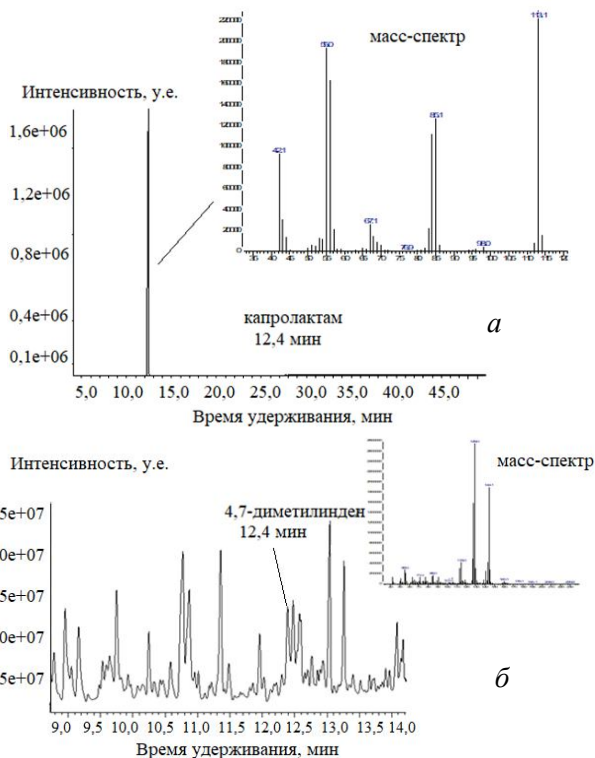


Рис. 3.6. Хроматограммы: *а* – модельного образца капролактама; *б* – пиролизного масла, полученного в среде азота

Кроме того, сомнение вызвало отсутствие идентифицированных в режиме сканирования общего ионного тока предельных и непредельных углеводов в пиролизных маслах ГХ-МС методом. Очевидно, что эффективное разделение органических соединений, отличающихся полярностью и молекулярной массой, может быть достигнуто методом последовательной жидкостной экстракции с использованием воды, полярных органических растворителей и реагентов. При исследовании многокомпонентных пиролизных смесей очень удобным является применение хромато-распределительного метода с определением констант распределения компонентов в экстракционной системе с участием полярных растворителей, суть которого заключается в сопоставлении константы межфазного распределения органического соединения, содержащегося в сложной смеси, с существующим табличным ее значением [14].

Таким образом, в результате определения состава пиролизных масел методами элементного анализа, ИК спектроскопии, титрования и ГХ-МС было обнаружено, что они содержат ароматические, непредельные углеводороды и примесные количества азот-, сера- и кислородсодержащих органических соединений. Тем не менее результаты анализа пиролизных продуктов остаются недостоверными и сомнительными. Даже после фракционной перегонки пиролизного масла достоверность идентификации большинства компонентов остается низкой. Поэтому без предварительной экстракционной пробоподготовки, по всей видимости, не удастся обеспечить эффективного разделения компонентов пиролизного масла и достичь достоверности его ГХ-МС определения.

3.3 Хроматографическое определение состава тяжелой парафинистой нефти Речицкого месторождения

Состав нефтей в зависимости от месторождения варьируется в широких пределах, но в них практически отсутствуют алкены, кроме месторождений вблизи урановых руд, содержащих до 10% алкенов. Массовая доля непредельных углеводородов в нефти в пересчете на стирол составила ~0,6%. По результатам элементного анализа установлено, что в нефти содержится около 0,7% серы. Известно, что химический состав нефти в значительной степени зависит от месторождения и глубины скважины. Основными классами органических соединений являются алканы, алкены, сераорганические соединения и ароматические углеводороды. Всего регистрируются 218 соединений, из них только 38 органических соединений с вероятностью идентификации не менее 80%. Обнаружено, что нефть содержит алканы и ароматические углеводороды (Приложение 5).

Результаты ГХ-МС анализа фракций нефти показали, что основными соединениями являются алканы, алкилбензолы, алкилнафталины.

В лабораторных условиях разделить вакуумные газойли, а также получить фракцию газа весьма затруднительно, поэтому было решено проводить перегонку на четыре основные фракции: бензиновую, керосиновую, дизельную и вакуумные дистилляты. На рис. 3.7 и 3.8 представлены ГХ исходной нефти и результаты фракционной перегонки нефти. В результате проведения фракционной перегонки нефти и при нагреве до 410 °С были получены четыре фракции (бензиновая, керосиновая, дизельная и масляная). Выход летучих фракций представлен в табл. 3.9 и 3.10. С помощью вибрационного измерителя жидкости ВИП-2М TERMEХ были измерены плотности легких и средних фракций. Плотности тяжелых фракций измерить не позволили характеристики

прибора. Как и предполагалось, с увеличением диапазона температур кипения плотность растет.

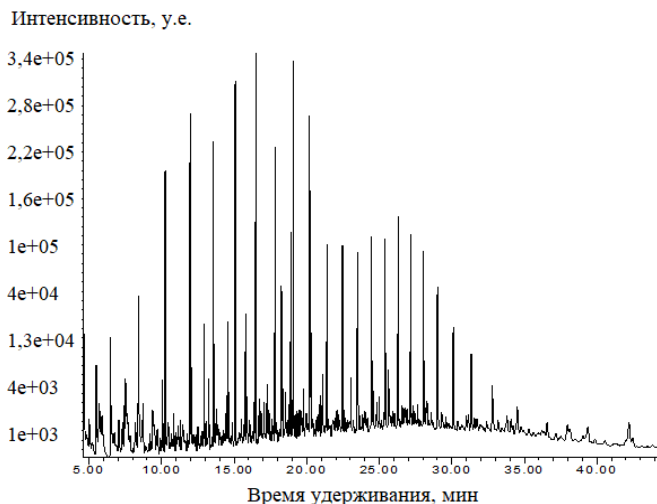


Рис. 3.7. Хроматограмма гексанового раствора нефти

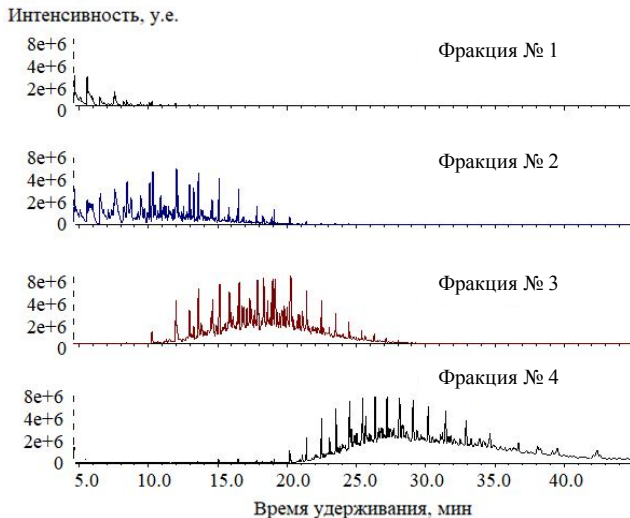


Рис. 3.8. Хроматограммы фракций нефти, полученных после фракционной перегонки

Таблица. 3.9. Массовый состав, температурный интервал и цвета фракций нефти

Фракция	Масса, г	Интервал температур, °С	Массовая доля, %	Цвет	Плотность, г/см ³
Исходная	124,4	–	–	Черно-коричневый	0,9607
№ 1	7,3	50–125	5,9	Бесцветный	0,7045
№ 2	47,4	125–250	38,1	Бесцветный	0,7763
№ 3	20,9	250–350	16,8	Светло-желтый	0,8399
№ 4	19,8	350–450	15,9	Желтый	
Твердый остаток	14,6	–	11,7	Черно-коричневый	

При ГХ-МС анализе фракций пиролизного масла и нефти можно заметить, что во всех фракциях пиролизного масла большое содержание непредельных и ароматических углеводородов, среди которых довольно много полициклических ароматических углеводородов (нафталин, фенантрен, аннулен, флуорен, пирен и их замещенные и др.). Во фракциях нефти же наблюдается большое количество различного рода алканов (первичные, вторичные, третичные, нафтены), содержание непредельных и ароматических углеводородов, включая полициклические ароматические углеводороды, значительно ниже, чем во фракциях пиролизного масла. Следовательно, несмотря на относительно «зеленое» производство пиролизного масла, оно более токсично в сравнении с нефтью, в основном из-за высокого содержания полициклических ароматических углеводородов, которые являются канцерогенными для человека.

Анализ алкенов методом йодного титрования в нефти показал, что в ней практически отсутствуют непредельные углеводороды (в исходной нефти – 2,6, в фракции № 1 – около 1, в остальных фракциях не обнаружено).

Таблица 3.10. Компонентный состав фракций (№ 1–№ 4) нефти с вероятностью идентификации не менее 95%

Соединение	Оценочное содержание компонентов по методу нормировки, %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Толуол	7,61			6,74
1,3-диметилбензол	11,09			
П-ксилол	2,93	5,58		
Декан	2,77	3,91		
1,2,3-триметилбензол	1,32	2,41		
Ундекан	1,44	3,73		
Мезитилен	0,47			
1,4-диметил-2-этилбензол		0,37		
3,5-диметил-1-этилбензол		0,76		
Додекан	0,63	3,77	1,38	0,01
2,6-диметилундекан	0,16	1,27		
1,2,4,5-тетраметилбензол	0,16	2,67	0,65	
1,4-диметил-2-этинилбензол		0,42		
Тридекан	0,25	2,35	2,16	0,02
Тетрадекан	0,17	1,98	3,01	0,04
5-метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин		0,37		
6-метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин		0,24		
Пентадекан		1,12	3,01	0,05
2-метилнафталин		0,89		
Децилциклопентан		0,08		
Циклопентадекан			0,6	
Гексадекан		0,59	2,7	0,03
2,6-диметилнафталин		0,51	1,93	0,01
2,6,10,14-тетраметилпентадекан		0,24		0,02

Продолжение табл. 3.10

2-метилгексадекан		0,15		
Гептадекан		0,48	3,22	0,05
2-метилгептадекан		0,09	1,16	
1,1,4,5,6,-пентаметил-2,3-дигидро-1Н-инден			1,34	
4,6,8-триметилазулен		0,03	0,51	
2,6,10,14-тетраметилгексадекан		0,23	2,41	
1,6,7-триметилнафталин			0,94	
1,4,6-триметилнафталин		0,09		
2,3,6-триметилнафталин		0,13	3,09	
Октадекан		0,18	1,54	0,20
2-метилоктадекан		0,03	0,85	0,06
Нондекан		0,09	1,90	0,43
3-метилоктадекан				0,15
Эйкозан		0,06	1,04	2,49
Генейкозан		0,04	0,80	1,38
1-октадеканетиол				0,58
Докозан		0,03	0,76	7,4
1-метилфенантрен			0,09	
Трикозан		0,02	0,34	5,50
Пентадецилбензол			0,42	
Тетракозан		0,01	0,2	4,28
Пентакозан			0,11	
Гексадекан				1,27
Гексакозан			0,06	5,68
Гептакозан				5,7
Октакозан			0,01	2,03
Докозантиол-1				0,97
Нонкозан				1,94
Триаконтан				1,75
Холестан				1,73

Выполнено отнесение полос поглощения ИК спектров к основным классам химических соединений и установлено, что сырая нефть содержит алканы, ароматические соединения и предположительно фенолы.

Поскольку нефть представляет собой сложную смесь, при анализе химического состава ГХ-МС методом возможно наложение пиков. Для повышения достоверности ГХ-МС анализа нефти была проведена экстракционная пробоподготовка, включающая последовательную экстракцию водой, ДМСО и обработку олеумом.

Глава 4

ЭКСТРАКЦИОННАЯ ПРОБОПОДГОТОВКА ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

4.1 Экстракция органических соединений

4.1.1 Гидрофильные органические соединения в системе органический растворитель–вода

В процессе пиролиза резинотехнических изделий вследствие неполного окисления или нитрирования углеводов выделяются различные кислород- и азотсодержащие органические соединения. Представителями водорастворимых ароматических углеводов являются анилин, фенол и др., которые очень токсичны.

Для выделения гидрофильных соединений, содержащихся в пиролизной воде, в процессе пробоподготовки широко применяется жидкостная экстракция. Актуальной задачей при экстракции фенолов является выбор экстрагента, не смешивающегося с водой и хорошо растворяющего фенольные соединения. Для жидкостной экстракции широко используются гидрофильные растворители, такие как ацетонитрил, изопропанол, 1,4-диоксан, которые в присутствии высаливателей образуют водно-органическую фазу, не смешивающуюся с водно-солевым раствором.

В работе [135] показано, что смеси ацетонитрил-этил-ацетат с добавками изопропанола и пропанол-бутанол (50:50) могут быть использованы в качестве гидрофильных экстрагентов при низкотемпературной экстракции фенолов из водных растворов. При добавлении подобных смесей к воде и последующем охлаждении происходит расслоение смесей на две несмешивающиеся фазы, при этом бóльшая часть фенолов концентрируется в органическом слое.

Одним из наиболее эффективных и удобных для работы растворителей для количественного извлечения водорастворимых веществ после высаливания их сульфатом аммония является хлороформ [14]. Ввиду низкой температуры кипения хлороформа можно концентрировать органические соединения путем их упаривания, а сам хлороформ выходит, как правило, в начале хроматограммы и не накладывает на пики определяемых веществ. Наиболее эффективной в плане использования хроматораспределительного метода является система *n*-гексан–вода, в которой константы распределения органических веществ максимально дифференцированы [62].

В табл. 4.1 приведены результаты определения констант распределения как для модельных образцов, так и для содержащихся в пиролизной воде компонентов в системе *n*-гексан–вода. Константы распределения для фенола определяли после удаления анилина кислотой, а для анилина – после удаления фенола щелочью. Относительное среднеквадратичное отклонение (ОСКО) измерений составило не более 15% (значение *P* получено экспериментально; *P** – рассчитано). Видно, что времена удерживания для фенола и анилина одинаковые. При анализе хлороформного экстракта пиролизной воды в режиме общего ионного тока фенол не был идентифицирован, а при интегрировании ионной хроматограммы (для анилина $m/z = 93$, а для фенола $m/z = 94$) удалось выявить наличие фенола и анилина в пиролизной воде. В то же время в масс-спектре анилина присутствуют ионы с $m/z = 94$, интенсивность кото-

рых составляет ~7,2% от интенсивности иона $m/z = 93$. Кроме того, пики фенола, анилина, *n*-крезола и *o*-крезола на хроматограмме имеют искаженную форму, поэтому анализ пиролизной воды следует проводить после стадии предварительной экстракционной пробоподготовки.

Таблица 4.1. Значения констант распределения компонентов пиролизной воды в экстракционной системе *n*-гексан–вода

Соединение	Время удерживания, мин	<i>R</i>	<i>R</i> *
Циклогексанон	6,05	1,2	1,1
Фенол	7,72	0,09	0,09
Анилин	7,72	1,1	1,0
Бензонитрил	7,83	3,7	3,6
Пиридин	8,61	0,2	0,2
<i>o</i> -крезол	9,11	0,53	0,5
<i>n</i> -крезол	9,62	0,62	0,6
2,5-диметилфенол	10,63	2,4	2,3
Бензойная кислота	11,03	0,07	0,07
Бензотиазол	11,93	6,8	6,5
2-метил-бензотиазол	12,01	34,9	35
Капролактam	12,42	0,00091	0,0009
Изохинолин	13,09	8,6	8,5
1-метил-изохинолин	13,15	35	35
2,4-диметилхинолин	14,97	140	140
Фталимид	15,21	0,06	0,06

Экстракционная система типа *n*-гексан–вода является наиболее подходящей для подтверждения достоверности определения основных компонентов пиролизной воды ГХ-МС методом, поскольку в ней константы распределения веществ максимально дифференцированы [136–138]. Однако указан-

ная система обладает, как правило, низкой экстракционной способностью по отношению к полярным органическим соединениям и не может быть использована для их количественного извлечения. Поэтому для суммарного извлечения полярных органических веществ нужен легкокипящий и более полярный, но не смешивающийся с водой, растворитель. Таким растворителем оказался хлороформ. В табл. 4.2 представлены результаты определения констант распределения содержащихся в пиролизной воде компонентов в системе хлороформ–вода. ОСКО измерений составило не более 15%.

Таблица 4.2. Значения констант распределения компонентов пиролизной воды в экстракционной системе хлороформ–вода

Соединение	P	Соединение	P
Циклогексанон	21	Бензойная кислота	3,5
Фенол	1,50	Бензотиазол	200
Анилин	9,3	Капролактан	1,20
Пиридин	1,80	Изохинолин	120
<i>o</i> -крезол	5,8	Фталимид	112
<i>n</i> -крезол	6,4	2,5-диметилфенол	24

Хлороформ является малополярным растворителем ($P = 4,6$), гексан – неполярным ($P = 1,9$), поэтому при замене гексана на хлороформ не предполагается значительного повышения величины P . Однако замена гексана на хлороформ ведет к росту P полярных органических соединений от 10 до 1500 раз. Причина подобного роста заключается в том, что хлороформ представляет собой СН-кислоту, а на атомах хлора присутствует частичный отрицательный заряд, поэтому данный растворитель может сольватировать как положительно, так и отрицательно заряженные участки молекул, вследствие чего степень роста величины константы распределения

зависит от числа центров сольватации в молекуле распределяемого органического соединения.

Для суммарного извлечения водорастворимых компонентов была проведена замена гексана на хлороформ в присутствии высаливателя [57, 61], в результате чего *R* дополнительно возрастает и степень извлечения водорастворимых органических соединений составляет более 95%. Таким образом, система *n*-гексан–вода предпочтительна для подтверждения природы органических соединений в рамках хромато-распределительного метода, а система хлороформ–вода – для суммарного количественного извлечения содержащихся в пиролизной воде полярных органических соединений и их последующего ГХ-МС определения.

4.1.2 Полициклические ароматические углеводороды в системе *n*-гексан–полярный органический растворитель

В настоящее время в качестве селективных растворителей по отношению к легкокипящим одноядерным ароматическим углеводородам чаще всего применяют диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, которые затем удаляют путем нагревания, поскольку растворители малолетучие. Сульфолан, *N*-метилпирролидон, *N*-формилморфолин, диметилсульфоксид, диметилформамид успешно используют для извлечения и концентрирования многоядерных ароматических углеводородов. Достаточно хорошо изучена экстракция ряда ПАУ диметилформамидом, диметилсульфоксидом, этиленгликолем и ацетонитрилом [104–109].

Вместе с тем вопрос выделения ПАУ из сложной пиролизной смеси полярными органическими растворителями остается недостаточно изученным. Для выбора наиболее селективных и эффективных растворителей с целью установления закономерностей сольватации ПАУ и расширения их ассор-

тимента была проведена экстракция ПАУ ранее не изученными полярными органическими растворителями.

В табл. 4.3 представлены константы распределения ароматических углеводородов в системе гексан–полярный органический растворитель.

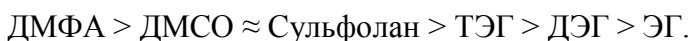
Таблица 4.3. Значения констант распределения ароматических соединений в экстракционных системах *n*-гексан–полярный органический растворитель

Соединение	ЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ДМФА	ДМСО	Сульфолан
	I_{CH_2}					
	0,30	0,23	0,18	0,11	0,20	0,21
9-метилантрацен	14	1,2	0,57	0,24	0,24	0,18
9-фенилантрацен	18	1,3	0,52	0,19	0,21	0,17
Инден	5,9	1,97	1,3	0,53	0,43	0,64
Нафталин	9,5	1,8	1,2	0,29	0,50	0,54
2-метилнафталин	20	2,3	1,6	0,44	0,43	0,58
Бифенил	14	1,7	1,1	0,31	0,59	0,58
2-этилнафталин	22	3,2	2,2	0,52	0,55	0,76
2-этилнифталин	15	1,3	0,85	0,22	0,23	0,32
Бифенилен	1,5	0,51	0,34	0,19	0,18	0,22
Дифенилметан	10	3,4	2,3	0,68	0,53	1,2

Характер изменения P замещенных нафталинов при появлении в них заместителей находится в полном согласии с принципом аддитивности свободной энергии распределения. В соответствии с ним мы обнаружили, что введение заместителя в молекулу ароматического углеводорода приводит к росту $\lg P$ на величину логарифма инкремента соответствующей группы: метиленовой, этильной и винильной (нафталин–2-метилнафталин–2-этилнафталин–2-этилнифталин).

Таким образом, в случае замещенных ароматических углеводородов можно с удовлетворительной точностью прогнозировать константы распределения соединений с несколькими углеводородными заместителями. В результате полученных данных можно сделать вывод о перспективности использования экстракционных систем на основе ДМСО, сульфолана и ДМФА для эффективного и селективного извлечения ароматических углеводородов.

Исходя из величин констант распределения, можно составить следующий ряд роста сродства углеводорода к полярной фазе:



Изученные растворители в соответствии с полученными результатами можно разделить на следующие группы: гликоли без эфирной группы – ЭГ; гликоли с эфирной группой – ДЭГ и ТЭГ; полярные растворители с ярко выраженными электронодонорными и одновременно электроноакцепторными свойствами – ДМФА, ДМСО и сульфолан.

Величина константы распределения аренов в первом приближении является функцией инкремента метиленовой группы I_{CH_2} , особенно в группе подобных растворителей. Рассмотрим систему с участием диолов (ЭГ), у которых при переходе от первого растворителя ко второму инкремент метиленовой группы уменьшается, что ведет к падению величин P , однако они остаются достаточно высокими и не существует однозначной зависимости их изменения от числа циклов в молекуле арена. ЭГ – растворитель, наименее активно сольватирующий ароматические соединения ввиду его сильной самоассоциации и отсутствия в его молекулах способных к π -комплексобразованию участков с молекулами ароматических соединений. Для данного растворителя характерно мак-

симальное значение констант распределения, т. е. ЭГ является наименее эффективным растворителем из группы гликолей для извлечения ПАУ.

Для второй, ранее не изученной, группы растворителей – ДЭГ и ТЭГ, характерно заметное падение величины P по сравнению с первой группой. Видно, что появление эфирного кислорода в молекуле гликоля приводит к заметному снижению P по сравнению с ЭГ. С ростом числа циклов в молекуле ароматического соединения здесь также нет четкой зависимости константы распределения от числа циклов в молекуле ПАУ. Для ТЭГ, по сравнению с ДЭГ, наблюдается падение величины P , которое является ощутимым в силу заметного уменьшения I_{CH_2} . У данной группы растворителей эффективность извлечения гораздо выше, чем у ЭГ, но величина P больше единицы, поэтому они недостаточно эффективны для извлечения ПАУ.

К третьей группе растворителей с так называемым «обращенным» рядом экстрагируемости [64] относятся сульфолан, ДМСО и ДМФА, для которых P уменьшается с ростом числа циклов в молекуле ароматического соединения, величина P от нафталина к бензо(g,h,i)перилу уменьшается в 3 раза. Это объясняется ярко выраженными электронодонорными и одновременно электроноакцепторными свойствами растворителей, вследствие чего с участием этих растворителей могут протекать реакции π -комплексобразования с молекулами аренов. При этом электроноакцепторные центры имеют большой размер и легко поляризуемы, что способствует π -комплексобразованию с π -электронной плотностью ПАУ. Следует отметить, что ДМСО, сульфолан характеризуются высокой селективностью разделения аренов от алифатических углеводородов, исходя из их I_{CH_2} [65].

Таким образом, для группового извлечения ПАУ из углеводородных растворов гликоли использовать нерациональ-

но, поскольку их константы распределения намного выше, чем у ДМСО, ДМФА и сульфолана.

В табл. 4.4 и 4.5 представлены данные по экстракции 16 модельных образцов ароматических углеводородов в системах *n*-гексан–полярный органический растворитель (* – данные взяты из работ [82, 107, 108]). Видно, что величина константы распределения существенным образом зависит от природы ароматического углеводорода и типа полярного растворителя.

Таблица 4.4. Значения констант распределения модельных ароматических углеводородов в экстракционных системах *n*-гексан–полярный органический растворитель

Соединение	ЭГ*	ПрГ	ДЭГ	ТрЭГ	ТЭГ	АН*
	I_{CH_2}					
	0,30	0,25	0,23	0,21	0,18	0,13
Нафталин	9,5	6,33	1,81	1,51	1,21	0,67
Аценафтилен	4,8	3,20	0,91	0,76	0,61	0,29
Аценафтен	16	10,7	3,05	2,54	2,03	0,56
Флуорен	6,9	4,60	1,31	1,10	0,88	0,52
Фенантрен	11	7,33	2,10	1,75	1,40	0,80
Антрацен	15	10	2,86	2,38	1,90	1,0
Флуорантен	15	10	2,86	2,38	1,90	0,49
Пирен	14	9,33	2,67	2,22	1,78	0,52
Бенз(а)антрацен	10	6,67	1,90	1,59	1,27	0,62
Хризен	7,6	5,07	1,45	1,21	0,97	0,53
Бенз(б)флуорантен	8,6	5,73	1,64	1,37	1,09	0,24
Бенз(к)флуорантен	8,7	5,80	1,66	1,38	1,10	0,26
Бенз(а)пирен	8,4	5,60	1,60	1,33	1,07	0,24
Индено(1,2,3-с,d)пирен	8,2	5,47	1,56	1,30	1,04	0,26
Дибенз(а,h)антрацен	8,9	5,93	1,70	1,41	1,13	0,26
Бенз(g,h,i)перилен	8,5	5,67	1,62	1,35	1,08	0,31

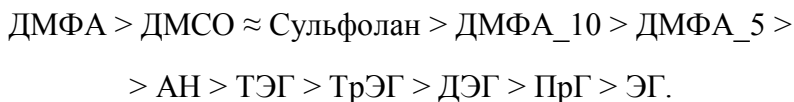
Таблица 4.5. Значения констант распределения модельных ароматических углеводородов в экстракционных системах *n*-гексан–полярный органический растворитель

Соединение	ДМФА*	ДМФА_5	ДМФА_10	ДМСО*	Сульфолан*
	I_{CH_2}				
	0,11	0,15	0,19	0,20	0,21
Нафталин	0,29	0,61	0,89	0,50	0,54
Аценафтилен	0,17	0,39	0,58	0,24	0,28
Аценафтен	0,46	1,1	1,63	0,61	0,74
Флуорен	0,18	0,60	0,94	0,45	0,24
Фенантрен	0,11	0,31	0,49	0,31	0,29
Антрацен	0,17	0,65	0,88	0,40	0,25
Флуорантен	0,18	0,47	0,64	0,29	0,33
Пирен	0,11	0,44	0,59	0,27	0,17
Бенз(а)антрацен	0,09	0,29	0,39	0,18	0,19
Хризен	0,06	0,18	0,24	0,11	0,12
Бенз(б)флуорантен	0,09	0,26	0,35	0,16	0,17
Бенз(к)флуорантен	0,10	0,31	0,42	0,19	0,20
Бенз(а)пирен	0,08	0,16	0,22	0,10	0,12
Индено (1,2,3-с,d) пирен	0,08	0,23	0,31	0,14	0,15
Дибенз(а,h)антрацен	0,10	0,18	0,24	0,11	0,15
Бенз(g,h,i)перилен	0,10	0,24	0,33	0,15	0,17

Результаты полученных констант распределения показывают, что растворители можно разделить на группы, отли-

чающиеся донорно-акцепторными свойствами: гликоли без эфирной группы – ЭГ и ПрГ; гликоли с эфирной группой – ДЭГ, ТрЭГ и ТЭГ; апротонный растворитель – АН; полярные растворители с ярко выраженными электронодонорными и одновременно электроноакцепторными свойствами – ДМФА, смесь ДМФА с 5 и 10 об.% воды (ДМФА_5 и ДМФА_10), ДМСО и сульфолан.

Исходя из величин констант распределения, можно составить следующий ряд роста сродства ароматических углеводородов к полярной фазе:



Величина константы распределения ароматических углеводородов в первом приближении является функцией инкремента метиленовой группы I_{CH_2} [107], особенно в пределах группы подобных растворителей.

Рассмотрим системы с участием диолов (ЭГ и ПрГ – растворителей, наименее активно сольватирующих ароматические соединения). В данной группе при переходе от первого растворителя ко второму инкремент метиленовой группы уменьшается, что ведет к заметному падению величин P . Однако значения P остаются достаточно высокими и не существует однозначной зависимости их изменения от числа ядер в молекуле ароматического углеводорода. Ввиду сильной самоассоциации ЭГ, ПрГ, а также отсутствия в молекулах π -комплексообразующих участков, они не способны эффективно взаимодействовать с молекулами ароматических соединений. Для данной группы растворителей характерно максимальное значение констант распределения, т. е. ЭГ и ПрГ являются наименее эффективными растворителями из группы гликолей для извлечения ПАУ.

Интересно, что введение небольшого количества воды (5 и 10%) в ДМФА вызывает существенный рост инкремента метиленовой группы и определенное повышение константы распределения, но зависимость P от числа ядер в молекуле ароматического углеводорода остается прежней. Система *n*-гексан–смесь ДМФА с 10 об.% воды по величинам I_{CH_2} является приближенной моделью ДМСО, но характеризуется большими величинами P . Следует отметить, что ДМСО, сульфолан и смесь ДМФА с 10 об.% воды характеризуются высокой селективностью отделения ароматических углеводородов от алифатических углеводородов, исходя из их инкремента метиленовой группы [107].

Установлено, что для извлечения ПАУ из углеводородных растворов гликоли использовать нерационально, поскольку константы распределения ПАУ намного выше, чем в случае ДМСО, ДМФА и сульфолана.

Кроме того, конденсированные ароматические соединения с линейным типом сочленения сольватируются полярными органическими растворителями хуже, чем ароматические углеводороды с ангулярным типом сочленения ядер в молекуле ароматического углеводорода. Влияние типа сочленения ядер в молекулах ароматического соединения на значение P описано в работе [102]. Данная зависимость согласуется с полученными результатами (хризен–бенз(а)антрацен; нафталин–антрацен–фенантрен–бензо(а)антрацен–хризен).

Таким образом, закономерности экстракции ПАУ, установленные с применением метода газовой хроматографии, находятся в полном согласии с результатами работ [105, 107], которые были получены методами фотометрии и высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектором, поэтому они дополняют и подтверждают их.

Очевидно, что для улавливания ПАУ из отходящих газов можно использовать растворители, селективно поглощающие

полициклические ароматические углеводороды. Этими растворителями можно пропитывать широко используемые в практике фильтрующие элементы (стекловолоконные и различных видов тканые и нетканые материалы). ДМФА наиболее эффективен для улавливания ПАУ, однако, как выяснилось, ввиду относительно высокой летучести (температура кипения 153 °С) он не пригоден. Можно утверждать, что эффективность улавливания ПАУ фильтром, пропитанным селективным растворителем, будет превосходить эффективность извлечения ароматических углеводородов твердым адсорбентом при условии низкой летучести полярного растворителя. Наименее летучи диэтиленгликоль, триэтиленгликоль и особенно тетраэтиленгликоль, хотя по эффективности они уступают ДМСО.

4.2 Экстракционная пробоподготовка

4.2.1 Пиролизная вода

Пиролизные воды, образующиеся в процессе переработки органических отходов, содержат определенные классы соединений, в первую очередь фенолы, органические кислоты, органические основания и неэлектролиты [43]. В них, в отличие от пиролизных масел, не содержатся углеводороды и нерастворимые в воде продукты деструкции резины.

Поскольку пиролизная вода содержит сложную смесь органических кислот, органических оснований и неэлектролитов, пики которых при ГХ-МС определении могут накладываться, необходимо выполнить разделение компонентов (Приложение 1, табл. П1.1). Процедура разделения компонентов пиролизной воды заключается в однократной экстракции хлороформом и гексаном.

В соответствии с величинами P веществ и константами диссоциации органические кислоты (бензойная кислота) и фенолы находятся в фазе хлороформа при $pH = 0, 2, 4$, а при $pH = 14$ переходят из экстракта в водную фазу. Слабые органические основания, например анилин и его гомологи, присутствуют в экстракте при $pH = 9, 12, 14$, но при $pH = 2$ и ниже количественно переходят в водную фазу.

При $pH = 14$ в хлороформных экстрактах присутствует пик, принадлежащий анилину, о чем свидетельствует библиотека масс-спектров NIST17. После отделения водного экстракта, подкисления до $pH = 2$ и реэкстракции хлороформом данный пик в случае принадлежности к анилину должен отсутствовать, но он остается. Масс-спектрометрический анализ фракции позволил установить, что данный пик принадлежит фенолу, т. е. в исходном экстракте пиролизной воды пик фенола наложился на анилин (рис. 4.1).

ГХ-МС методом можно определить наличие фенола в пиролизной воде по селективным ионам, однако результаты количественного определения компонентов при прямом вводе (без предварительной пробоподготовки), вероятно, менее достоверные, поэтому корректный количественный анализ пиролизной воды возможен с применением молекулярной и диссоциативной экстракции. Полученные данные свидетельствуют о том, что регулированием pH экстракта достигается более тонкое разделение смеси органических соединений.

В случае бензотиазола, очень слабого основания ($pK_a = 0,5$), при $pH = 2$ он находится в гексановом экстракте, при $pH = 0$ его D по сравнению с P уменьшается в 3–4 раза, а его содержание падает на 20–30%. Нами установлено, что пики органических оснований, за исключением бензотиазола, при $pH = 0$ полностью исчезают из экстракта.

При дальнейшем анализе хроматограмм пиролизной воды обнаружено, что на пики крезолов накладываются пики неизвестных примесных компонентов (рис. 4.2).

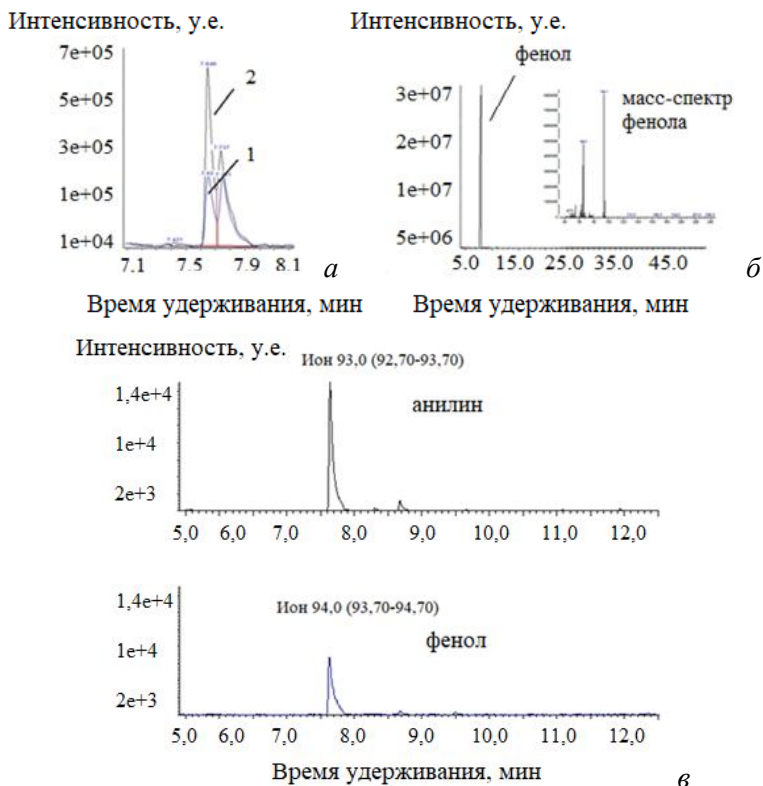


Рис. 4.1. Фрагменты хроматограмм образцов: *а* – хлороформного экстракта пиролизной воды при pH = 14 и после его реэкстракции при подкислении экстракта до pH = 2; *б* – модельного образца фенола; *в* – пики селективных ионов анилина и фенола

Расчеты показали, что при pH = 14 коэффициент распределения *о*-крезола в системе хлороформ–вода составляет $2 \cdot 10^{-3}$ и его пик должен отсутствовать, но остаются неизвестные примесные компоненты. Пик *о*-крезола в исходном экстракте ассиметричный и размытый, а пик *п*-крезола имеет «хвост». После отделения водного экстракта, его подкисления до pH = 6 и реэкстракции хлороформом пики крезолов стано-

вятся симметричными и четкими, а «хвост» для *n*-крезола исчезает. При этом важно отметить, что примеси к пикам *o*- и *n*-крезолов остаются в хлороформном растворе и практически не видны в хлороформном реэкстракте. Ориентировочное содержание примесных неидентифицированных компонентов с близким временем удерживания с *o*-крезолом составляет около 15%.

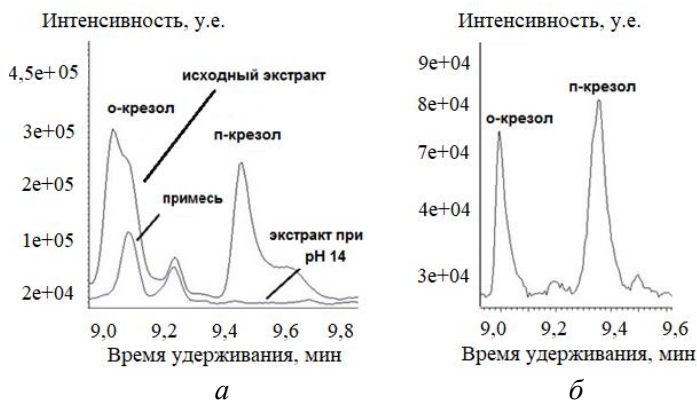


Рис. 4.2. Фрагменты хроматограмм хлороформного экстракта пиролизной воды: *а* – фрагмент хроматограммы исходного экстракта и при pH = 14; *б* – фрагмент хроматограммы после реэкстракции при подкислении экстракта до pH = 6

Таким образом, применение диссоциативной экстракции повышает достоверность и точность ГХ-МС метода (Приложение 1, табл. П1.3), поскольку крезолы полностью извлекаются водным раствором щелочи из хлороформа (степень извлечения более 95%) и практически полностью реэкстрагируются из водного экстракта хлороформом при подкислении водного раствора [14]. Приведенные экспериментальные данные показывают, что при количественном определении основных компонентов пиролизной воды с использованием ГХ-МС метода весьма вероятны ошибки идентификации вследствие наложения пиков веществ на хроматограмме. Ме-

тодика предварительной экстракционной пробоподготовки, как следует из полученных результатов, позволяет избежать указанных ошибок и повысить достоверность и точность определения компонентного состава пиролизных вод. С учетом результатов, полученных с использованием диссоциативной экстракции, был проведен более корректный количественный анализ основных компонентов пиролизной воды (рис. 4.3) – капролактама, циклогексанона, фенола, анилина, *n*-крезола, *o*-крезола, бензонитрила, бензотиазола, 2,4-диметилхинолина, фталимида и бензойной кислоты.

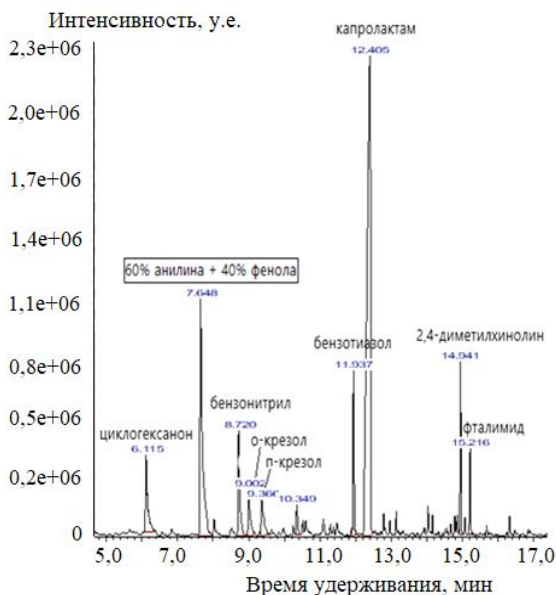


Рис. 4.3. Хроматограмма хлороформного экстракта пиролизной воды

Результаты количественного анализа основных соединений, содержащихся в пиролизной воде, сумма площадей пиков которых на хроматограмме составила не менее 95% от общей площади идентифицированных пиков компонентов

и 65% от общей суммы всех пиков хроматограммы, представлены в табл. 4.6. ОСКО в определении концентрации компонентов составило не более 10%. Суммарная концентрация основных органических соединений в пиролизной воде 910 мг/дм³.

Таблица 4.6. Концентрации основных компонентов пиролизной воды, определенных с использованием метода абсолютной калибровки и диссоциативной экстракции

Соединение	Время удерживания, мин	Концентрация, мг/дм ³
Циклогексанон	6,09	51,0±5,0
Фенол	7,65	68,0±6,7
Анилин	7,65	100±10
Бензонитрил	8,71	51,0±5,0
<i>o</i> -крезол	8,99	29,0±2,9
<i>n</i> -крезол	9,36	30,0±3,0
Бензойная кислота	10,90	11,0±1,5
Бензотиазол	11,94	48±4,6
Капролактam	12,37	450±45
2,4-диметилхинолин	14,94	45,0±4,2
Фталимид	15,21	25±2,3

Таким образом, для подтверждения природы химических соединений, содержащихся в пиролизной воде, и повышения достоверности результатов ГХ-МС метода была проведена пробоподготовка, включающая межфазное распределение и диссоциативную экстракцию органических кислот, органических оснований и целевых компонентов в системах хлороформ–вода и *n*-гексан–вода (Приложение 1). Пробоподготовка позволила провести более корректный количественный анализ основных компонентов пиролизной воды, что подтверждается результатами интегрирования ионных хроматограмм.

4.2.2 Пиролизное масло, полученное в среде азота

При хроматографировании хлороформных растворов пиролизных масел без предварительной деасфальтизации (прямой ввод проб) в них идентифицируются 177 соединений (рис. 4.4). Как видно, фон базовой линии хроматограммы высокий, вероятно, за счет асфальтенов и смолистых веществ, которые усиливают его и в итоге портят дорогостоящее ГХ-МС оборудование. В работе [139] определяли количественное содержание ПАУ в пиролизном масле, полученном из отработанных автомобильных шин в среде азота. Пиролизное масло растворяли в хлороформе (1:100) без проведения предварительной деасфальтизации (прямой ввод). При прямом вводе хлороформного раствора пиролизного масла в нем идентифицируются все 16 ПАУ.

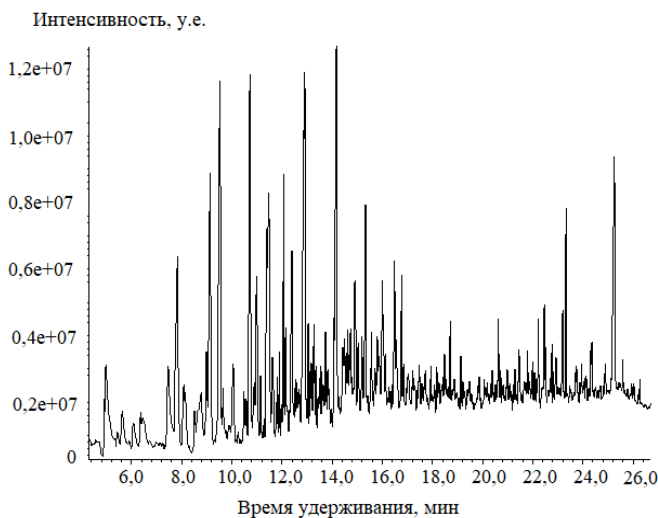


Рис. 4.4. Типичная хроматограмма при прямом вводе хлороформного раствора пиролизного масла, полученного из отработанных автомобильных шин в среде азота (пиролизное масло:хлороформ = 1:100)

Интересно, что при анализе гексанового раствора пиролизного масла, полученного из отработанных шин в среде азота, после экстракционной деасфальтизации регистрируются всего 172 соединения (см. рис. 3.7), при этом идентифицируются около половины компонентов, причем с весьма сомнительной долей достоверности, составляющей менее 80%. Следует отметить, что из 16 ПАУ регистрируются только 8.

Ввиду низкой достоверности идентификации пиков соединений пиролизного масла ГХ-МС методом (см. гл. 3) была предпринята попытка последовательного разделения компонентов пиролизного масла, извлекаемых различными экстрагентами, на группы соединений со схожими свойствами.

Известно, что водорастворимые компоненты (амиды, низшие фенолы, карбоновые кислоты, анилины, пиридины) извлекаются из смеси водой (амиды, спирты, кетоны), водными растворами кислот (анилины, пиридины и другие основания) и водными растворами щелочей (карбоновые кислоты, фенолы). Вода, обладая максимальной среди всех известных растворителей величиной сольвофобного эффекта, мерой которого является величина инкремента метиленовой группы (для воды $I_{\text{CH}_2} = 0,63$), очень плохо растворяет углеводороды и органические соединения с массивными углеводородными радикалами, поэтому их содержание в водном экстракте ничтожно мало.

Органические соединения умеренной гидрофобности, содержащие полярные группы, но плохо растворимые в воде (высшие спирты, карбоновые кислоты, органические основания, алкилфенолы, кетоны, эфиры), экстрагируются ЭГ [14, 73] или ЭГ, содержащим добавки минеральных кислот или щелочей. ЭГ, обладая пониженным по сравнению с водой, но достаточно высоким сольвофобным эффектом $I_{\text{CH}_2} = 0,30$ [80], хорошо экстрагирует указанные выше органические соединения, но плохо извлекает высокогидрофобные ароматические

углеводороды и тем более непредельные и алифатические углеводороды, составляющие значительную часть пиролизного масла [7].

Для извлечения высокотоксичных многоядерных ароматических углеводородов можно использовать ДМСО, обладающий умеренной величиной сольвофобного эффекта $I_{\text{CH}_2} = 0,22$. При этом степень извлечения многоядерных ароматических углеводородов может достигать 98% [12]; ароматические углеводороды же с небольшим числом ароматических колец умеренно экстрагируются ДМСО (алкил-бензолы, алкилнафталины). Следует отметить, что относительно высокая величина I_{CH_2} для ДМСО обеспечивает весьма незначительную экстракцию предельных и непредельных углеводородов [122], поэтому при многократной экстракции ДМСО имеет место практически полное удаление из гексанового раствора многоядерных ароматических углеводородов (>98%) и заметное – замещенных бензолов и нафталинов (20–30%). Алкилбензолы и алкилнафталины могут быть в значительной степени (до 90%) удалены из ДМСО промыванием его гексаном.

Для более полного удаления ароматических углеводородов из пиролизной смеси можно рекомендовать диметилформамид (ДМФА), обладающий значительно меньшей, чем ДМСО, величиной инкремента метиленовой группы (0,11). Однако помимо ароматических углеводородов в фазу ДМФА переходят предельные и непредельные углеводороды, поэтому предпочтение было отдано более селективному диметилсульфоксиду.

Оставшийся после экстракции ДМСО продукт представляет собой смесь непредельных, алифатических и нафтеновых углеводородов, а также производных бензола и нафталина. Эффективность экстракционного разделения указанной смеси, особенно алифатических и непредельных углеводородов, невысока. Поэтому можно воспользоваться устойчиво-

стью алифатических и нафтеновых углеводородов на холоде к олеуму с целью их полного отделения от реакционноспособных классов углеводородов.

В результате сложная пиролизная смесь может быть разделена на следующие классы соединений:

- ✓ водорастворимые полярные органические соединения сравнительно небольшой молекулярной массы, в том числе органические кислоты и органические основания;
- ✓ водонерастворимые органические соединения с полярными функциональными группами в молекуле;
- ✓ многоядерные ароматические углеводороды конденсированного строения;
- ✓ алифатические и нафтеновые углеводороды, не содержащие других классов органических соединений.

На рис. 4.5 представлена схема разработанной методики последовательной экстракционной пробоподготовки гексанового раствора пиролизного масла.



Рис. 4.5. Схема методики последовательной экстракционной пробоподготовки образцов

Извлечение водорастворимой фракции. Гексановый раствор пиролизного масла экстрагировали водой, водными растворами минеральной кислоты и основания. Затем компоненты из водного раствора после доведения его рН до 8 и добавления высаливателя извлекали хлороформом (рис. 4.6). В водном экстракте обнаружено 338 соединений, идентифицированных с достоверностью более 95% – 15 компонентов.

Содержание основных водорастворимых компонентов в пересчете на пиролизное масло составило: капролактама 4400 мг/дм^3 , бензотиазола 3400 мг/дм^3 , фенола 110 мг/дм^3 , анилина 460 мг/дм^3 , 2,4-диметилхинолина 450 мг/дм^3 , циклогексанона 200 мг/дм^3 , фенола 180 мг/дм^3 , *o*-крезола 100 мг/дм^3 , *n*-крезола 240 мг/дм^3 . Оно составляет не менее 95% общей площади идентифицированных пиков и 65% суммы всех пиков хроматограммы. Концентрация основных идентифицированных водорастворимых компонентов, содержащихся в пиролизном масле по данным трех параллельных измерений, составляет $9,5 \pm 1,0 \text{ г/дм}^3$. Общее содержание гидрофильных соединений, в том числе не идентифицированных, невелико и в пересчете на масло составляет 1,4%.

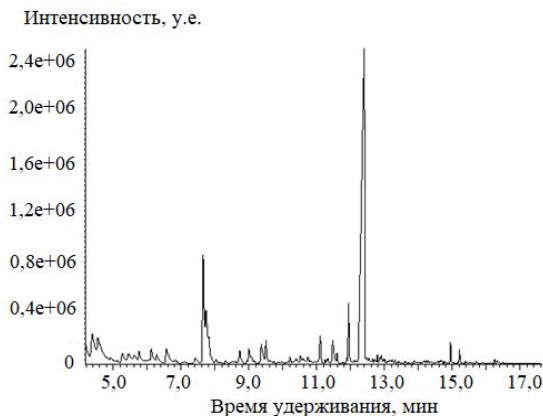


Рис. 4.6. Хроматограмма хлороформного экстракта объединенного водного раствора пиролизного масла

Извлечение глицерин-растворимых веществ. Гексановый раствор пиролизного масла экстрагировали этиленгликолем с добавкой минеральной кислоты, затем основания. Хроматограмма гексанового экстракта пиролизного масла после повторной экстракции ЭГ с добавками HCl и NaOH представлена на рис. 4.7.

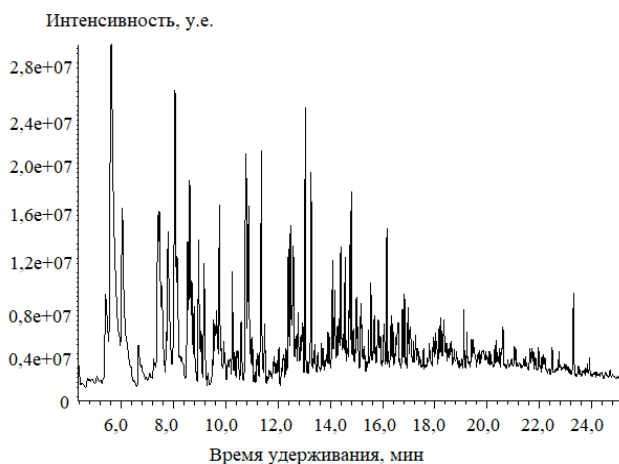


Рис. 4.7. Хроматограмма гексанового экстракта пиролизного масла после экстракции этиленгликолем

Данные хроматографии показывают, что после реэкстракции в этиленгликолевой фазе не оказалось заметных количеств органических кислот. В подкисленном этиленгликолевом экстракте после разбавления водой, подщелачивания и реэкстракции гексаном обнаружена основная масса бензотиазола, образующего при подкислении соль, в виде которой он переходил в ЭГ (рис. 4.8).

Заметных количеств полярных органических соединений, аналогичных по функциональным группам соединениям, найденным в водном экстракте, обнаружено не было (Приложение 2, табл. П2.2). Разумеется, что ЭГ экстракт содержит небольшое количество углеводов, перешедших в ЭГ в

соответствии с их величиной P , которая, как известно, весьма высока [68]. Поэтому информация об экстракции компонентов пиролизного масла этиленгликолем в соответствии с концепцией хромато-распределительного метода может быть использована для дополнительного подтверждения природы углеводородов пиролизного масла. В табл. 4.7 приведены величины P идентифицированных компонентов пиролизного масла в системе n -гексан–этиленгликоль, определенные экспериментальным и расчетным путем [68], а также полученные с использованием эталонных стандартных веществ. ОСКО измерений не превысило 10%. Полученные величины $\lg P$ идентифицированных органических соединений в большинстве случаев хорошо согласуются с расчетными данными и результатами по экстракции эталонных веществ.

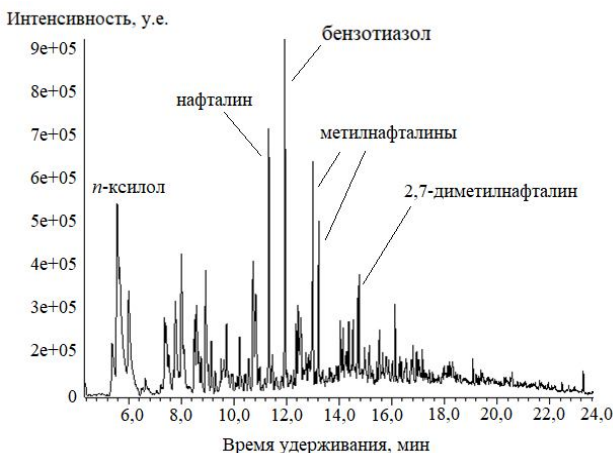


Рис. 4.8. Хроматограмма гексанового реэкстракта этиленгликолевого раствора, подкисленного соляной кислотой

После последовательной экстракции гексанового раствора пиролизного масла водой и ЭГ, содержащими кислоты и щелочи, в образце остаются исключительно углеводороды и гидрофобные сераорганические соединения (вероятно, суль-

фиды и производные тиофена, которые в исходном пиролизном масле ГХ-МС методом не были идентифицированы, см. Приложение 2, табл. П2.1).

Таблица 4.7. Значения констант распределения компонентов пиролизного масла, идентифицированных с достоверностью более 95%, в экстракционной системе *n*-гексан–этиленгликоль, полученных экспериментальным и расчетным путем

Соединение	Относительное содержание по методу нормировки, %	$\lg P_{\text{эксп}}$	$\lg P_{\text{рас}}$
Этилбензол	3,4±0,3	1,41	1,38
<i>n</i> -ксилол	20,9±2,0	1,38	1,38
α -метилстирол	3,9±0,3	1,04	1,18
1,2,4-триметилбензол	7,4±0,7	1,61	1,65
<i>n</i> -цимол	4,7±0,4	2,08	2,07*
Лимонен	1,5±0,1	1,83	1,90*
2-этил-1,4-диметилбензол	2,5±0,2	1,96	1,92
1-метилинден	5,1±0,5	1,40	1,38
Нафталин	3,3±0,3	1,08	1,05*
1,3-диметилинден	1,9±0,1	1,72	1,65
4,7-диметилинден	2,5±0,2	1,76	1,65
2-метилнафталин	3,3±0,3	1,30	1,29*
1-метилнафталин	2,6±0,2	1,26	1,24*
1,2,3-триметилинден	1,5±0,1	1,54	1,62
2,6-диметилнафталин	1,7±0,1	1,76	1,65
4-метил-1,1'-дифенил	1,1±0,1	1,45	1,67
Бензотиазол	6,3±0,6	0,09	0,09*

* Величина *P* определена экспериментально с использованием модельных веществ.

Извлечение полициклических ароматических углеводородов. После последовательной обработки гексанового раствора пиролизного масла водой и ЭГ полученный раствор экстрагировали диметилсульфоксидом. ДМСО экстракты объединяли и промывали половинным объемом *n*-гексана для удаления примесей алифатических и непредельных углеводородов, производных бензолов и нафталинов. Из величины I_{CH_2} ДМСО следует, что алифатические и непредельные углеводороды в ДМСО практически не переходят. В экстракте ДМСО после его промывки гексаном они почти отсутствовали, что подтверждено результатами ГХ-МС метода (рис. 4.9).

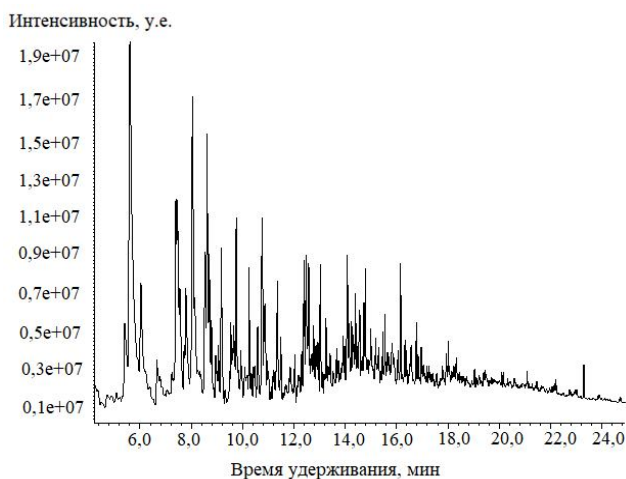


Рис. 4.9. Хроматограмма гексанового экстракта пиролизного масла после экстракции ДМСО

Следует отметить, что после реэкстракции ДМСО экстракта обнаружены не определяемые в исходном гексановом экстракте пиролизного масла следующие ПАУ: бифенил, аценафтен, 1,1-бифенил-3-метил, бифенилен, аценафтилен, аценафтен, 1-фенален, 1-метилфлуорен, 2-метилфлуорен, фенантрен, антрацен, 2,3-диметилфлуорен, 2-метилфенантрен,

1-метилфенантрен. Однако их содержание невелико и составляет около 0,9% от общего содержания органических соединений. Многоядерные ароматические углеводороды, зарегистрированные при прямом вводе пробы или в подогретом гептановом экстракте смолисто-асфальтеновой фракции, обнаружены не были, поскольку в процессе экстракционной деасфальтизации они перешли в смолисто-асфальтеновую фазу (Приложение 2, табл. П2.6).

Использование хроматораспределительного метода показало, что константы распределения для системы *n*-гексан–ДМСО [14, 68] хорошо согласуются для ПАУ, содержание которых в экстракте максимально. К ним относятся нафталин, 1-метилнафталин, 2-метилнафталин, бифенилен и фенантрен. Для минорных компонентов смеси ПАУ наблюдались значительные отклонения от величины *R* в данной экстракционной системе, что можно объяснить присутствием других компонентов, которые накладываются на пики хроматограммы. Содержание конденсированных многоядерных ароматических углеводородов (нафталина, аценафтилена, аценафтена, флуорена, фенантрена, антрацена, флуорантена и пирена) в пиролизном масле составляет 0,3%. После экстракции гексанового раствора пиролизного масла ДМСО в пиролизном масле идентифицируется гептадекан (относительное содержание 0,3%). Кроме того, в ДМСО экстракте были обнаружены следующие сераорганические соединения: бензо[*b*]тиофен, бензотиазол, 3-метилбензотиофен, 3,5-диметилбензотиофен, 5-бromo-2-тиофенкарбоновая кислота (Приложение 2, табл. П2.4), которые при прямом вводе (кроме бензотиазола) не были найдены.

Разрушение алкилбензолов, алкилнафталинов и алкенов олеумом. После последовательной экстракции пиролизного масла в нем остаются алкилбензолы, алкилнафталины, алкены, нафтены и алканы. Обработка пиролизного масла олеумом позволила удалить алкилбензолы, алкилнафталины, алкены, получая фракцию алканов и нафтенев. ГХ-МС методом

анализа пиролизного масла (рис. 4.10) после обработки олеумом были идентифицированы 67 соединений (Приложение 2, табл. П2.5). При этом интересно, что в исходном пиролизном масле обнаружен только пентадекан, а после последовательной экстракции водой, ЭГ и ДМСО обнаружен еще один алкан, очевидно, пики алканов интерферируют с ароматическими и непредельными соединениями с близкой к алканам молекулярной массой.

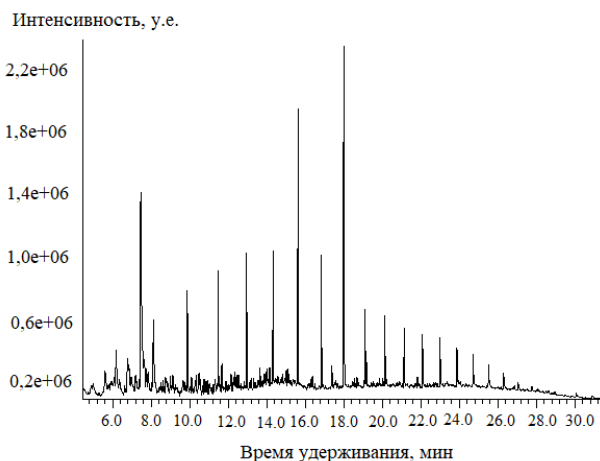


Рис. 4.10. Хроматограмма сконцентрированного гексанового раствора пиролизного масла после обработки олеумом

После обработки гексанового раствора пиролизного масла олеумом основными компонентами являются следующие 20 соединений с вероятностью идентификации не менее 95%: 1,5-диметилбицикло[3.1.0]гексан (3,2%), октан (2,4%), нонан (2,5%), изодекан (4,7%), ундекан (3,8%), 1,3,6-триметиладамантан (0,5%), тридекан (3,7%), тетрадекан (3,8%), пентадекан (6,6%), гексадекан (3,1%), гептадекан (9,1%), октадекан (2,1%), изононадекан (1,9%), додекан (3,5%), 9-метилнонадекан (1,7%), изоэйкозан (1,7%), изогенейкозан (1,7%), 2-метилоктакозан (2,6%), тетракозан (1,5%), изогексакозан (1,5%), состав-

ляющие 63% от общей суммы всех пиков хроматограммы. Это показывает, что в гексановом растворе пиролизного масла после его обработки олеумом полностью удаляются нестабильные и реакционноспособные соединения. Результаты определения содержания алканов и нафтенов по массе остатка от выпаривания, суммированию пиков хроматограммы и расчетов по методу нормировки находятся в согласии и составляют около 20%.

Следует отметить, что масс-спектры алканов практически идентичны, у них нет характеристических ионов, как, например, у ароматических углеводов, поэтому для идентификации предельных углеводов нужно учитывать время удерживания. Между тем селективное выделение алканов из пиролизной смеси упрощает их идентификацию и позволяет повысить достоверность определения.

При анализе пиролизного масла в режиме общего ионного тока капролактама и 1,3,6-триметиладамантан не были идентифицированы, поскольку они выходят с близкими временами удерживания на хроматографической колонке с 4,7-диметилинденом, а при интегрировании пиков ионной хроматограммы по селективным ионам (для капролактама $m/z = 113$, для 1,3,6-триметиладамантана $m/z = 163$) удалось выявить их наличие в пиролизном масле. Выделение водорастворимого капролактама из пиролизной смеси водной экстракцией позволило отделить его от 1,3,6-триметиладамантана и 4,7-диметилиндена. Путем обработки олеумом выделен 1,3,6-триметиладамантан (0,01%) и по разности площадей пиков рассчитано относительное содержание 4,7-диметилиндена в смеси, которое составило 0,58% в пиролизном масле после экстракции ДМСО. Полученные результаты находятся в согласии с данными интегрирования пиков ионной хроматограммы. ГХ-МС методом можно определить наличие капролактама и 1,3,6-триметиладамантана в пиролизном масле на ионной хроматограмме по селективным ионам,

однако результаты количественного определения компонентов при прямом вводе пробы, очевидно, менее достоверные, чем полученные с применением экстракционной пробоподготовки. Так, в работе [140] на примере пестицидов указаны проблемы, возникающие при их ГХ-МС определении. Ионные хроматограммы органических соединений, содержащиеся в сложных органических смесях, могут искажаться в присутствии других компонентов ввиду наложения пиков.

В тех случаях, когда времена удерживания компонентов водорастворимой фракции и углеводов совпадают, можно с высокой эффективностью разложить пиролизное масло на группы веществ со схожими свойствами с использованием последовательной экстракции, повысив тем самым достоверность ГХ-МС анализа пиролизного масла.

Таким образом, экстракция водой, водным раствором кислоты, водным раствором щелочи позволила извлечь гидрофильные органические основания и кислоты. В ЭГ экстракте значительных количеств умеренно гидрофобных соединений, за исключением бензотиазола, не оказалось. Применение ДМСО позволило извлечь конденсированные многоядерные ароматические углеводороды из пиролизного масла, а олеум удалил из гексанового раствора пиролизного масла непредельные и ароматические углеводороды.

Поскольку только углеводородная часть компонентов пиролизного масла после обработки олеумом содержит порядка 67 соединений, то, вероятно, количество компонентов пиролизного масла может достигать многих сотен различных органических соединений. Применение указанного метода, очевидно, позволяет получить более корректную информацию по составу пиролизного масла в сравнении с имеющимися в настоящее время методами. Ориентировочный состав пиролизного масла следующий: ароматические углеводороды (38%), алкены в пересчете на стирол (28%), алканы и нефтены (20%), асфальтены и смолистые вещества (6,0%), водорас-

творимые органические соединения (1,4%), сера (0,95%), полициклические ароматические углеводороды (2,1%). Содержание алканов и нафтенатов определяли по массе остатка от выпаривания гексанового экстракта, водорастворимых веществ – по методу абсолютной калибровки, алкенов – по методу определения йодного числа, смолисто-асфальтеновой фракции – по массе, ПАУ – по методу абсолютной калибровки, ароматических углеводородов – по разности от общей массы масла и суммой масс других компонентов.

4.2.3 Пиролизное масло, полученное в среде водяного пара

При ГХ-МС анализе исходного гексанового раствора пиролизного масла после экстракционной деасфальтизации обнаружено 200 соединений, при этом идентифицируется менее половины компонентов, причем с весьма низкой долей достоверности их идентификации не более 76%. Следует отметить, что из 16 ПАУ регистрируются только 4.

Извлечение водорастворимой фракции. Гексановый раствор пиролизного масла экстрагировали водой, водными растворами минеральной кислоты и основания. Затем компоненты из водного раствора после доведения его рН до 8 и добавления высаливателя извлекали хлороформом (рис. 4.11). В водном экстракте обнаружено 338 соединений, идентифицированных с достоверностью более 95% – 23. Содержание основных водорастворимых компонентов в пересчете на пиролизное масло (мг/дм³): капролактама – 1620, бензотиазола – 6435, фенола – 275, анилина – 20, 2,4-диметилхинолина – 160, о-крезола – 95, п-крезола – 70, что составляет не менее 95% общей площади идентифицированных пиков и 67% суммы всех пиков хроматограммы. Концентрация основных обнаруженных водорастворимых компонентов, содержащихся в пи-

ролизном масле по данным трех параллельных измерений, составляет $9,0 \pm 0,8$ г/дм³. Общее содержание гидрофильных соединений, в том числе не идентифицированных, невелико и в пересчете на масло составляет 1,5%.

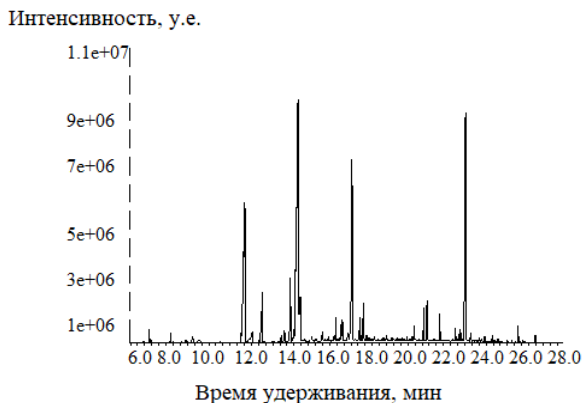


Рис. 4.11. Хроматограмма гексанового экстракта пиролизного масла после экстракции водой, водными растворами соляной кислоты и гидроксида натрия

Извлечение глицоль-растворимых веществ. Гексановый раствор пиролизного масла экстрагировали этиленгликолем с добавкой минеральной кислоты, затем основания. Хроматограмма гексанового экстракта пиролизного масла после повторной экстракции ЭГ с добавками HCl и NaOH представлена на рис. 4.12. Данные хроматографии показывают, что после реэкстракции в этиленгликолевой фазе идентифицирована стеариновая кислота. В подкисленном этиленгликолевом экстракте после разбавления водой, подщелачивания и реэкстракции гексаном обнаружена основная масса бензотиазола, образующего при подкислении соль, в виде которой он переходил в ЭГ. Заметных количеств полярных органических соединений, аналогичных по функциональным группам соединениям, найденных в водном экстракте, обнаружено не было (Приложение 3).



Рис. 4.12. Хроматограмма хлороформного экстракта пиरोлизного масла после экстракции этиленгликолем

В результате после последовательной экстракции гексанового раствора пиролизного масла водой и ЭГ, содержащими кислоты и щелочи, в образце остаются исключительно углеводороды и гидрофобные сераорганические соединения (вероятно, сульфиды и производные тиофена, которые в исходном пиролизном масле ГХ-МС методом не были идентифицированы).

Извлечение полициклических ароматических углеводов. В экстракте ДМСО после его промывки гексаном ПАУ практически отсутствовали, что подтверждено результатами ГХ-МС метода (рис. 4.13).

Следует отметить, что после реэкстракции ДМСО экстракта обнаружены не определяемые в исходном гексановом экстракте пиролизного масла следующие ПАУ: 1,2-дигидро-6-метилнафталин; 2-метилнафталин; 1,2,3-триметилинден; дифенил; 2,7-диметилнафталин; 1,4-диметилнафталин; 4-метил-1,1'-дифенил; 1,6,7-триметилнафталин; 2,3,6-триметилнафталин; 2,2'-диметилдифенил; флуорен; 2-метилтиобензотиазол; 2-метил-9-флуорен; 1,4,5,8-тетраметилнафталин;

4,4'-диметилдифенил; антрацен; 1-метил-фенантрен; 4-метил-фенантрен; флуорантен и ретен (Приложение 3, табл. П3.4). Однако их содержание невелико и составляет около 1,2% от общего содержания органических соединений. Многоядерные ароматические углеводороды, зарегистрированные при прямом вводе пробы или в подогретом гептановом экстракте смолисто-асфальтеновой фракции, обнаружены не были, поскольку в процессе экстракционной деасфальтизации они перешли в смолисто-асфальтеновую фазу.

Интенсивность, у.е.

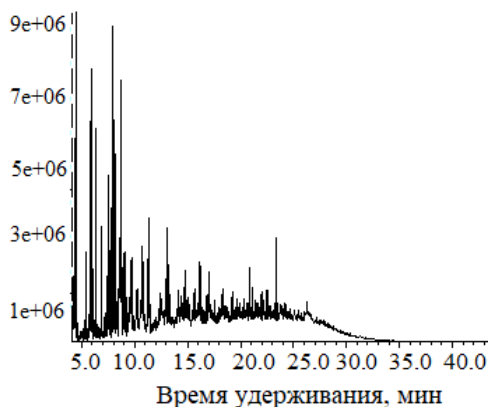


Рис. 4.13. Хроматограмма гексанового экстракта пиролизного масла после экстракции ДМСО

Использование хроматораспределительного метода показало, что константы распределения для системы *n*-гексан–ДМСО [14, 68] хорошо согласуются для нафталина, 2-метилнафталина, 2,7-диметилнафталина, дифенила, флуорена и антрацена (содержание в пиролизном масле составляет 0,5%). Кроме того, в ДМСО экстракте были идентифицированы следующие сераорганические соединения: 2-метилтиофен, 2,3-диметилтиофен, 2-метилтиобензотиазол, которые при прямом вводе (кроме бензотиазола) идентифицированы не были.

Разрушение алкилбензолов, алкилнафталинов и алкенов олеумом. После последовательной экстракции пиролизного масла в нем остаются алкилбензолы, алкилнафталины, алкены, нафтены и алканы. Обработка пиролизного масла олеумом позволила удалить алкилбензолы, алкилнафталины, алкены, получая фракцию алканов и нафтенов. ГХ-МС методом анализа пиролизного масла (рис. 4.14) после обработки олеумом были идентифицированы 73 соединения (Приложение 3, табл. ПЗ.5). При этом интересно, что в исходном пиролизном масле обнаружен только пентадекан, а после последовательной экстракции водой, ЭГ и ДМСО обнаружен еще один алкан, очевидно, пики алканов интерферируют с ароматическими и непредельными соединениями с близкой к алканам молекулярной массой.

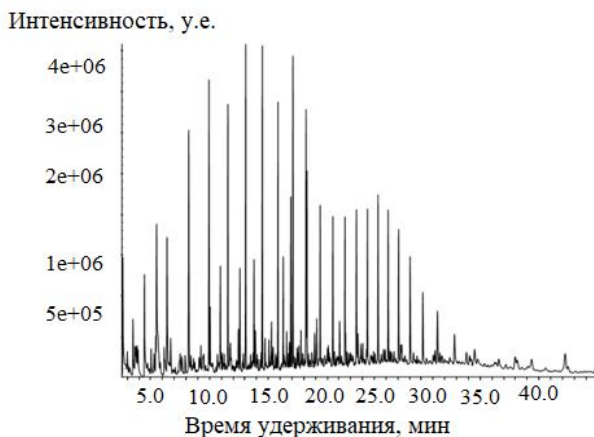


Рис. 4.14. Хроматограмма сконцентрированного гексанового раствора пиролизного масла после обработки олеумом

После обработки гексанового раствора пиролизного масла олеумом основными компонентами являются следующие 20 соединений с вероятностью идентификации не менее 95%: октан (1,7%), нонан (1,5%), декан (2,2%), ундекан

(2,3%), додекан (1,5%), тридекан (1,1%), тетрадекан (1,7%), пентадекан (3,3%), гексадекан (9,5%), октадекан (1,4%), но-надекан (1,5%), эйкозан (1,6%), генейкозан (2,0%), гептадекан (2,2%), эйкозан (2,8%), тетракозан (3,8%), пентакозан (3,6%), генейкозан (3,8%), гептадекан (2,5%) и октакозан (1,7%), составляющие 70% от общей суммы всех пиков хроматограммы.

С практической точки зрения сравнение полученных данных по составу пиролизного масла и традиционных нефтей показывает, что пиролизные масла являются аналогом сырой нефти по природе и молекулярной массе углеводородов. Поэтому пиролизное масло потенциально может быть использовано в качестве добавок к сырой нефти или продуктов их переработки к моторным топливам.

В тех случаях, когда времена удерживания компонентов водорастворимой фракции и углеводородов совпадают, можно с высокой эффективностью разделить пиролизное масло на группы веществ со схожими свойствами с использованием последовательной экстракции, повысив тем самым достоверность его ГХ-МС анализа.

В исходном растворе пиролизного масла идентифицировано 172 соединения, при экстракционной пробоподготовке дополнительно были выявлены следующие соединения: капролактамы, пиридин, ретен, фенол, п-крезол, анилин, хризен, о-крезол, мезитилен, 2,4-диметилхинолин, фенилформамид, которые не были определены в данном исходном растворе.

В исходном растворе пиролизного масла обнаружено 27 ПАУ, а после экстракционной пробоподготовки их количество увеличилось до 64.

В исходном гексановом растворе пиролизного масла идентифицирован 1 алкан, а экстракционная пробоподготовка позволила обнаружить 68 алканов.

Ориентировочный состав пиролизного масла следующий: ароматические углеводороды (56%), алкены (24%), алканы и

нафтены (12%), асфальтены и смолистые вещества (10%), водорастворимые органические соединения (1,5%), сера (0,96%), полициклические ароматические углеводороды (4,5%).

Полученные в работе результаты имеют несомненное значение для химии пиролиза органических соединений, в частности, они показывают, что пиролиз резинотехнических изделий сопровождается как очевидным образованием наиболее стабильных при высоких температурах ароматических углеводородов, так и установленным в работе образованием алифатических и нафтеновых углеводородов. При этом наличие заметных количеств алифатических и нафтеновых углеводородов в пиролизных маслах до проведения настоящего исследования в литературе не обнаружено.

В результате проведенных исследований разработана методика, позволяющая разделить многокомпонентную смесь органических соединений на составляющие и индивидуальные соединения с помощью последующего анализа экстрактов методом хромато-масс-спектрометрии. Ниже приведено описание разработанной методики экстракционной пробоподготовки, суть которой заключается в первоначальной экстракции гексанового раствора смеси органических соединений водой, этиленгликолем, диметилсульфоксидом и олеумом, что позволит выделить различные группы индивидуальных органических соединений [141–143].

4.2.4 Смолисто-асфальтеновые вещества, полученные из пиролизного масла в среде водяного пара

Деасфальтизация нефтепродуктов низкомолекулярным *n*-алканом (*n*-гексаном или *n*-гептаном) широко используется для осаждения смолистых веществ и асфальтенов, а также для продления срока службы дорогостоящего оборудования при анализе (например, ГХ-МС) нефтепродуктов [69].

Не менее важной задачей является изучение специализированных процессов отделения асфальтенов и смолистых веществ (далее – асфальтенов) нефти, поскольку высокое содержание асфальтенов, серы и азота в нефти создает много серьезных проблем для ее дальнейшего использования. Поэтому эффективное удаление этих вредных компонентов и снижение их количества в конечных продуктах является достаточно актуальной задачей. Известно [68], что азот-, кислород- и сераорганические вещества могут быть удалены вместе с асфальтенами. Существует принцип сольвентной деасфальтизации, который используется при более низких рабочих температурах, позволяя избежать разложения высокомолекулярных углеводородов.

Распределение ПАУ между жидкой и твердой фазами при экстракционной деасфальтизации. Деасфальтизация пиролизных масел низкомолекулярным алканом широко применяется для осаждения смолистых веществ и асфальтенов. В настоящее время не изучен вопрос извлечения ПАУ из пиролизного масла при экстракционной деасфальтизации.

Для оценочного определения содержания полициклических ароматических углеводородов в осажденных смолисто-асфальтеновых соединениях к смолистым веществам и асфальтенам, полученным при деасфальтизации пиролизного масла *n*-гексаном, добавили подогретый *n*-гептан (см. гл. 2). На рис. 4.15 представлена хроматограмма органических соединений, выделенных из смолисто-асфальтеновых фракций подогретым гептаном. Основными органическими соединениями смолисто-асфальтеновой фракции пиролизного масла являются ароматические углеводороды, включая все 16 ПАУ (Приложение 4, табл. П4.4).

ГХ-МС методом установлено, что смолисто-асфальтеновые соединения содержат около 1,8 мас.% ПАУ в пересчете на массу пиролизного масла, т. е. ~30% в пересчете на смолисто-асфальтеновые вещества. При этом происходит практиче-

ски полное осаждение большинства многоядерных ароматических углеводородов в твердую смолисто-асфальтовую фракцию. Степени осаждения ПАУ в твердую фазу для хризена, бенз(а)антрацена, бензо(б)флуорантена, бензо(к)флуорантена, бензо(а)пирена, дибенз(а,н)антрацена и индено(1,2,3-с,д)пирена превышают 99% (рис. 4.16). Таким образом, чем крупнее молекула ароматического углеводорода, тем больше ее степень соосаждения из жидкой фазы в твердую.

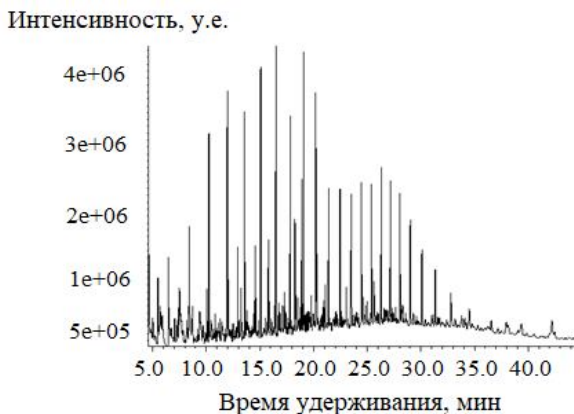


Рис. 4.15. Хроматограмма смеси органических соединений, выделенных из смолисто-асфальтовых фракций подогретым гептаном

Для детального анализа компонентного состава была проведена экстракционная пробоподготовка смолисто-асфальтовых веществ с последующим ГХ-МС анализом полученных фракций. На рис. 4.17 представлена хроматограмма исходного гептанового раствора смолисто-асфальтовых веществ, на которой идентифицировано 137 соединений (Приложение 4). Пиролизное масло содержит 10% смолисто-асфальтовых веществ. Проведен анализ компонентов, перешедших в смолисто-асфальтовую фракцию при экстракционной деасфальтизации пиролизного масла гексаном.

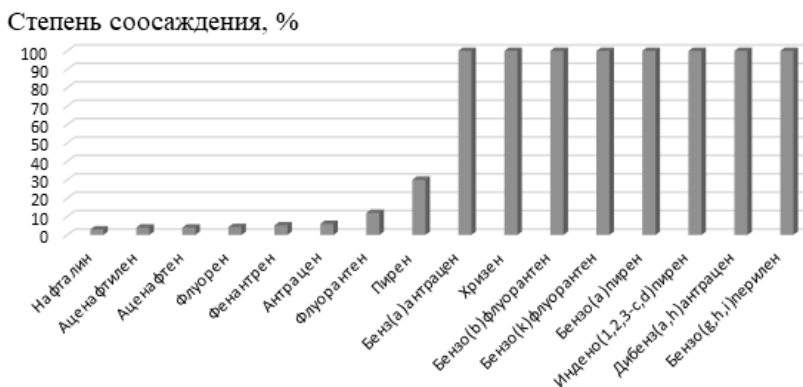


Рис. 4.16. Степени соосаждения 16 ПАУ из пиролизного масла в смолисто-асфальтовую фракцию

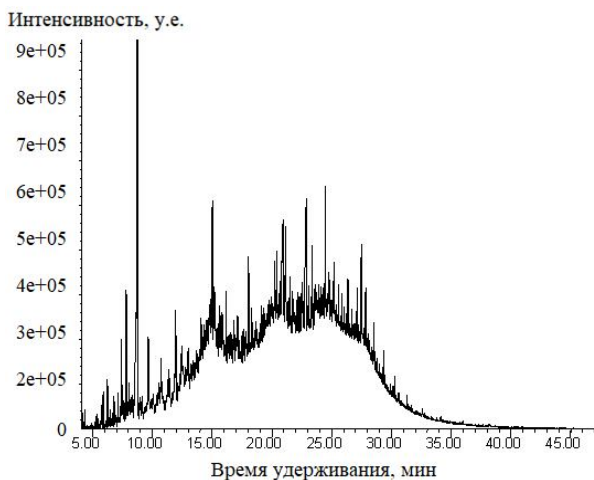


Рис. 4.17. Хроматограмма исходного раствора асфальтенов

Исходный раствор асфальтенов. В ходе работы было обнаружено, что при хроматографировании исходного раствора асфальтенов в нем из 137 соединений 21 идентифицируются с достоверностью более 95%. Основными соединениями смолисто-асфальтовой фракции являются ароматические, предельные и непредельные углеводороды.

Извлечение водорастворимой фракции. Гексановый раствор асфальтенов экстрагировали водой. Затем компоненты из водного раствора после доведения его рН до 8 и добавления высаливателя извлекали хлороформом. В водном экстракте раствора асфальтенов было обнаружено 31 соединение, из них 15 идентифицированы с достоверностью более 95% (Приложение 4, табл. П4.2).

Таким образом, при экстракционной деасфальтизации происходит осаждение в смолисто-асфальтовую фазу фенолов, капролактама и эфиров (метиловый и этиловый эфир гексадекановой кислоты, этиловый эфир октадекановой кислоты).

Извлечение гликоль-растворимых веществ. Гексановый раствор асфальтенов экстрагировали этиленгликолем. При хроматографировании хлороформного раствора асфальтенов, экстрагированного этиленгликолем, было идентифицировано 147 соединений, из них 45 с достоверностью более 95% (Приложение 4, табл. П4.3).

При экстракционной деасфальтизации происходит осаждение в смолисто-асфальтовую фазу алкилбензолов (этилбензол, 1,2,3-триметилбензол и др.), альдегидов (додеканаль) и аминов (N-фенил-2-нафталинамин и др.)

Извлечение полициклических ароматических углеводов. После последовательной обработки раствора асфальтенов водой и ЭГ полученный раствор экстрагировали диметилсульфоксидом. ДМСО экстракты объединяли и промывали половинным объемом *n*-гексана для удаления примесей алифатических и непредельных углеводов, производных бензолов и нафталинов. Из величины I_{CH_2} ДМСО следует, что алифатические и непредельные углеводороды в ДМСО практически не переходят. В экстракте ДМСО после его промывки гексаном они практически отсутствовали, что подтверждено результатами ГХ-МС метода (рис. 4.18).

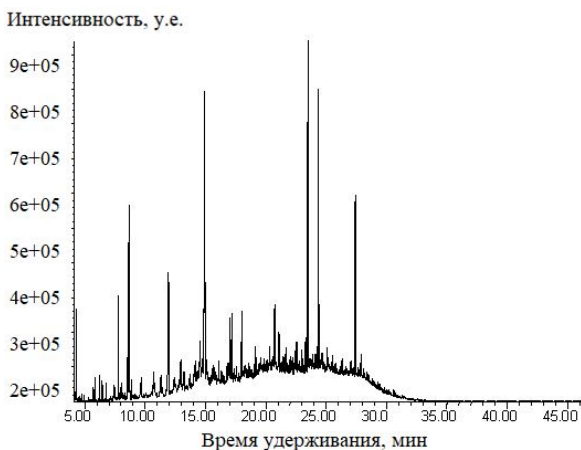


Рис. 4.18. Хроматограмма раствора смолисто-асфальтовых веществ после экстракции ДМСО

При экстракционной деасфальтизации наблюдается соосаждение многоядерных ароматических углеводородов (пирена, флуорантена, фенантрена, флуорена и алкилнафталина) вместе с асфальтенами.

Разрушение алкилбензолов, алкилнафталинов и алкенов олеумом. Обработка раствора асфальтенов олеумом позволила удалить алкилбензолы, алкилнафталины, алкены, получая фракцию алканов и нафтенов. ГХ-МС методом анализа раствора асфальтенов после обработки олеумом были идентифицированы 181 соединение, из них 52 с достоверностью более 95%.

При экстракционной деасфальтизации происходит селективное осаждение высокомолекулярных алканов (тетрадекан, эйкозан, октан и др.), полициклических ароматических углеводородов (пирена, флуорантена, фенантрена, флуорена и алкилнафталина), гликоль-растворимых (этилбензол, додеканаль, N-фенил-2-нафталинамин и др.) и водорастворимых (циклогексанон, фталимид, фенилформамид, 3-метилпиридин и др.) веществ в твердую фазу.

В ходе эксперимента были определены алканы и нефтены в смолисто-асфальтеновых веществах, массовое содержание которых составило 15% соответственно (Приложение 4, табл. П4.5).

Таким образом, в исходном растворе асфальтенов идентифицированы 53 соединения с достоверностью более 80%, при экстракционной диссоциации дополнительно были выявлены следующие соединения: капролактан, фенол, п-крезол, 2,4-диметилхинолин, анилин, мезитилен, которые не были обнаружены в данном исходном растворе.

Водная экстракция раствора асфальтенов дала возможность идентифицировать капролактан, фенол, п-крезол, 2,4-диметилхинолин, метилстеарат, метиловый эфир гексадекановой кислоты, которые в данном исходном растворе не были идентифицированы. В исходном растворе асфальтенов обнаружено 10 ароматических углеводов, а после экстракционной пробоподготовки их количество увеличилось до 28. В исходном растворе асфальтенов идентифицировано 9 алканов, а экстракционная пробоподготовка позволила определить 52 алкана.

Ориентировочный состав смолисто-асфальтеновых веществ следующий: ароматические углеводороды (50%), алкены (30%), алканы (15%), водорастворимые органические соединения (2%), полициклические ароматические углеводороды (0,5%).

4.2.5 Тяжелая парафинистая нефть Речицкого месторождения

В нефти Речицкого месторождения обнаружены смолисто-асфальтеновые вещества, представляющие собой в основном предельные углеводороды (рис. 4.19). Всего в асфальтеновой фракции регистрируются 109 соединений, из них

только 32 органические соединения с вероятностью идентификации не менее 95%. Было обнаружено, что нефть содержит около 10,1% асфальтенов, причем в асфальтовую фракцию переходят в основном предельные углеводороды. Полученные результаты представлены в Приложении 5.

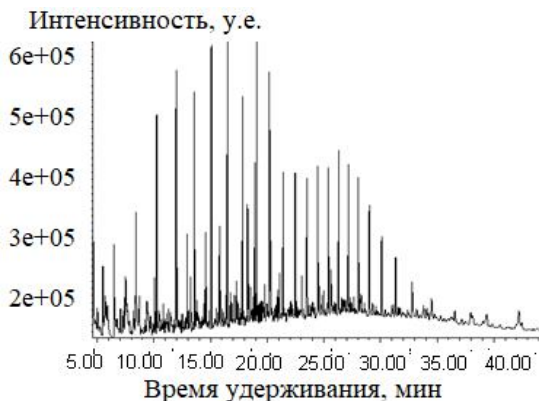


Рис. 4.19. Хроматограмма органических соединений, выделенных из смолисто-асфальтеновых фракций подогретым гептаном

Извлечение водорастворимой фракции. Раствор нефти, разбавленный *n*-гексаном в 10 раз, экстрагировали водой при соотношении объемов 1:2. Затем экстракт насыщали сульфатом аммония и доводили pH раствора до 8–9, когда фенолы и азотсодержащие основания находятся в неионизированном состоянии. Компоненты из водного раствора извлекали хлороформом. Водорастворимых соединений в нефти не оказалось.

Извлечение ароматических углеводородов. После экстракции гексанового раствора нефти водой провели его трехкратную экстракцию половинным объемом ДМСО. ДМСО экстракты объединяли и промывали двойным объемом *n*-гексана для очистки экстракта от примесей других углеводородов (алифатических, непредельных, производных бензолов и нафталинов). Реэкстракцию компонентов нефти проводили

разбавлением полученного диметилсульфоксидного экстракта водой в соотношении 1:3 и извлечением ПАУ половинным объемом гексана, при необходимости гексан упаривали.

Полученные результаты реэкстракции ДМСО экстракта представлены на рис. 4.20. Всего регистрируются 86 соединений, из них 32 с вероятностью идентификации не менее 95% (Приложение 5, табл. П5.2). Таким образом, в ДМСО переходят ароматические углеводороды, содержащие в основном 1–3 кольца.

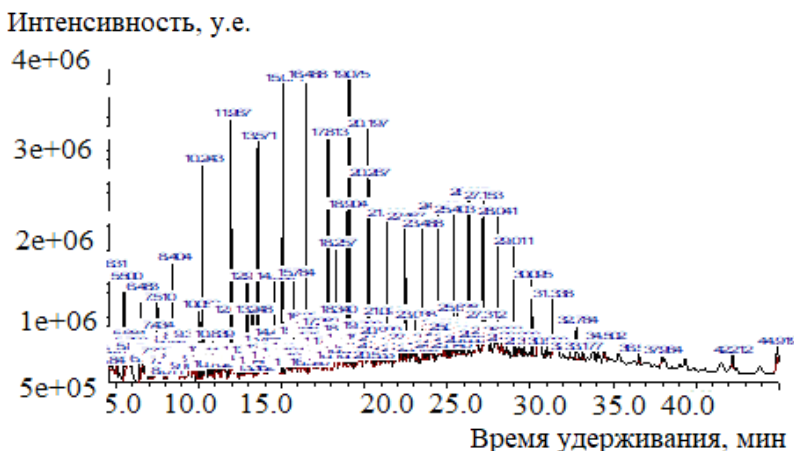


Рис. 4.20. Хроматограмма реэкстракта ДМСО

Удаление алкенов и аренов, извлечение алканов и нафтенов. Гексановый раствор нефти по порциям обрабатывали олеумом (24 ч при температуре -18 ± 1 °С) в соотношении 10:1 до полного осветления гексанового раствора, затем его промывали водой, водным раствором щелочи и подкисленным водным раствором перманганата калия, что позволило выделить фракцию алканов и нафтенов. Гексановый раствор хроматографировали, затем гексан испаряли и взвешивали остаток для определения массового содержания алканов и нафтенов. На рис. 4.21 представлена хроматограмма полученного

экстракта. Всего регистрируются 160 соединений, из них 33 с вероятностью идентификации не менее 95% (Приложение 5, табл. П5.3).

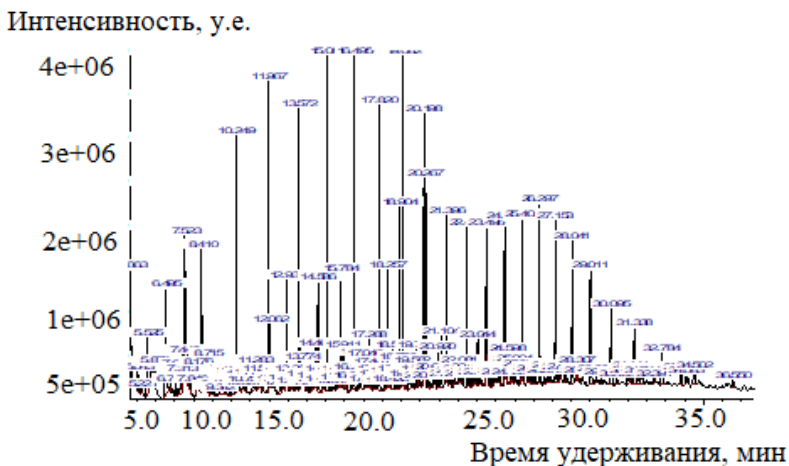


Рис. 4.21. Хроматограмма гексанового экстракта, полученного после обработки олеумом

Таким образом, в результате проведения экстракционной пробоподготовки нефти Речицкого месторождения было установлено, что нефть является сложной смесью, содержащей в основном алканы и ряд ароматических углеводородов. Водорастворимых соединений в нефти нет. Среди ароматических соединений в нефти содержатся в основном арены с 1–3 кольцами. В результате обработки олеумом были определены алканы C_8 – C_{29} .

Выявлено, что при прямом вводе гексанового раствора нефти в хроматограф в нем, по сравнению с результатами, полученными после экстракционной пробоподготовки, не обнаруживаются следующие органические соединения:

- в асфальтенах: 2,6-диметилгептадекан, 2-метилоктадекан, докозан, додекан, трикозан, триаконтан, гексакозан, октакозан;

- в ДМСО: этилбензол, п-ксилол, пропилбензол, карен, 1-этил-2-метилбензол, 1-метил-3-пропилбензол, 4-этил-1,2-диметилбензол, цимол, 1-этил-3,5-диметилбензол, 2-этенил-1,4-диметилбензол, 1,3-диметил-5-(1-метилэтил)-бензол, нафталин, 1,2,3,4-тетрагидро-5-метилнафталин, 1,2,3,4-тетрагидро-5-метилнафталин, 1-метилнафталин, 1-метилнафталин, 2,6-диметилнафталин, 2,6-диметилнафталин, 1,4,6-триметилнафталин, 2,3,6-триметилнафталин, 1,4,6-триметилнафталин, 1,6,7-триметилнафталин, 2-метилфенантрен, 2,5-диметилфенантрен;

- после обработки олеумом: 2-метилдекан, эйкозан, 9-гексидгептадекан, трикозан, генейкозан, октакозан.

Углеродородный состав пиролизного масла по сравнению с нефтью Речицкого месторождения существенно отличается. В отличие от нефти пиролизное масло содержит большее количество алкенов, сераорганических соединений и полициклических ароматических углеводородов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен компонентный состав нефти Речицкого месторождения, жидких пиролизных продуктов, полученных из резинотехнических отходов, газовой хромато-масс-спектрометрией с использованием жидкостной экстракции.

Пиролизное масло, полученное из резинотехнических отходов, может быть потенциальным углеводородным топливом, поэтому было проведено сравнение его физико-химических свойств и компонентного состава с тяжелой парафинистой нефтью Речицкого месторождения. Обнаружено, что компонентный состав пиролизного масла существенно отличается от нефти из-за наличия реакционноспособных органических соединений (фенолов, анилина, капролактама), алкенов, высокого содержания азот-, кислород- и сераорганических соединений, полициклических ароматических углеводородов. Сходство наблюдается в близком содержании углерода и водорода, одинаковой теплотворной способности и общего фракционного состава. Поэтому напрямую использовать пиролизное масло в качестве топлива нецелесообразно, а следует подвергать его процессу обработки, например, гидроочистке. Требуется дальнейшие исследования в данном направлении, например, планируется провести пиролиз резинотехнических отходов в среде водорода с целью уменьшения количества непредельных углеводородов в образующихся пиролизных маслах.

Применение указанного метода, очевидно, позволяет получить более корректную информацию по составу нефти в сравнении с имеющимися в настоящее время методами. Ориентировочный состав нефти следующий: ароматические углеводороды (10%), алкены в пересчете на стирол (6%), алканы и нафтены (70%), асфальтены и смолистые вещества (10,1%), сера (0,7%). Ориентировочный состав пиролизного масла, полученного в среде азота и водяного пара соответственно: ароматические углеводороды (38%, 51%), алкены в пересчете на стирол (28%, 24%), алканы и нафтены (20%, 8%), асфальтены и смолистые вещества (6%, 10%), водорастворимые органические соединения (1,4%, 1,5%), сера (0,95%, 0,96%), полициклические ароматические углеводороды (2,1%, 4,5%). Смолисто-асфальтеновая фракция состоит из ароматических углеводородов (50%), алкенов (30%), алканов и нафтен (15%), водорастворимых органических соединений (2%) и полициклических ароматических углеводородов (0,5%).

Полученные результаты показали, что пиролизное масло из резинотехнических отходов можно использовать в качестве топлива или добавок к нему после, например, гидроочистки, что требует дальнейших исследований.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Nkosi, N. A review and discussion of waste tyre pyrolysis and derived products proceedings / N. Nkosi, E. Muzenda // The World Congress on Engineering. – 2014. – Vol. 2. – P. 979–985.
2. Kalitko, U. Tire scrap pyrolysis recycling by steaming way: heat-mass balance solutions and developments / U. Kalitko, M. Chun Yao Wu // IPyrolysis: Types, Processes. – 2009. – P. 1–37.
3. Петренко, Т. В. Пиролиз резиновой крошки / Т. В. Петренко, Ю. А. Новичков // Твердые бытовые отходы. – 2007. – Т. 4, № 10. – С. 6–9.
4. Quek, A. Liquefaction of waste tires by pyrolysis for oil and chemicals – a review / A. Quek, R. Balasubramanian // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2013. – Vol. 101. – P. 1–16.
5. Characteristics of pyrolysis products from waste tyres and spent foundry sand co-pyrolysis progress in rubber / D. Perondi [et al.] // Plastics and Recycling Technology. – 2016. – Vol. 32, № 4. – P. 213–240.
6. Innovation in pyrolysis technology for management of scrap tire: a solution of energy and environment / M. Rofiqul [et al.] // J. of Environmental Science and Development. – 2010. – Vol. 1, № 1. – P. 89–96.
7. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis / M. F. Laresgoiti [et al.] // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2004. – Vol. 71, № 2. – P. 917–934.
8. Wiriyaumpaiwong, S. Distillation of pyrolytic oil obtained from fast pyrolysis of plastic wastes / S. Wiriyaumpaiwong, J. Jamradloedluk // Energy Procedia. – 2017. – Vol. 138. – P. 111–115.
9. Сафин, Р. Г. Экстрагирование биологически активных веществ из коры осины / Р. Г. Сафин, Д. Ф. Зиатдинова,

Г. Р. Арсланова // Лесной вестн. – 2017. – Т. 21, № 2. – С. 65–69.

10. Hao, Li. Upgrading fast pyrolysis oil: solvent–anti-solvent extraction and blending with diesel / Hao Li, Shuqian Xia // *Energy Conversion and Management*. – 2016. – Vol. 110. – P. 378–385.

11. Effects of ion association of lipophilic quaternary ammonium salts in ion-exchange and potentiometric selectivity / V. V. Egorov [et al.] // *Talanta*. – 2004. – Vol. 63, № 1. – P. 119–130.

12. Лещев, С. М. Сравнительная оценка сольватирующей способности растворителей различной природы по отношению к конденсированным ароматическим углеводородам / С. М. Лещев, А. В. Синькевич // *Журн. прикл. химии*. – 2003. – Т. 76. – С. 1522–1527.

13. Гулевич А. Л. Экстракционная фотометрия нестероидных анальгетиков / А. Л. Гулевич, В. А. Ковалевич, Т. Н. Кийко // *Аналитика РБ – 2010 : Республ. науч. конф. по аналитической химии с междунар. участием. Минск, 14–15 мая 2010 г. : тез. докл. / Белорус. гос. ун-т ; отв. за вып. В. В. Егоров, А. Л. Гулевич, В. А. Назаров. – Минск, 2010. – С. 111.*

14. Лещев, С. М. Метод групповых инкрементов как способ обобщения данных по экстракции органических веществ и оценки влияния внутримолекулярных эффектов на их экстракцию из водных растворов / С. М. Лещев, А. В. Зайдель, М. Ф. Заяц // *Химия новых материалов и биологически активных веществ / Под общ. ред. Д. В. Свиридова. – Минск, 2016. – С. 135–151.*

15. Лещев, С. М. Применение коэффициентов распределения некоторых классов органических неэлектролитов в системах органический растворитель–вода для выяснения природы эффекта высаливания / С. М. Лещев, М. Ф. Заяц // *Журн. физ. химии*. – 2012. – Т. 86, № 6. – С. 1072–1076.

16. Гулевич, А. Л. Трифторацетилпроизводные как сольватирующие добавки в анионообменных экстракционных системах / А. Л. Гулевич, Е. М. Рахманько, Т. Н. Кийко // Вестн. Бел. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – № 2. – С. 24–28.

17. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) / N. E. Sánchez [et al.] // Fuel. – 2013. – Vol. 107. – P. 246–253.

18. Охрана окружающей среды и природопользование. Правила проведения оценки воздействия на окружающую среду (ОВОС) и подготовки отчета : ТКП 17.02-08-2012 (02120). – Минск : Минприроды, 2012. – 48 с.

19. Keith, L. H. The source of U.S. EPA’s Sixteen PAH priority pollutants / L. H. Keith // Polycyclic Aromatic Compounds. – 2014. – Vol. 35, № 2. – P. 147–160.

20. Охрана окружающей среды и природопользование. Мониторинг окружающей среды. Выбросы от стационарных источников. Определение полициклических ароматических углеводородов в газах и на частицах. Часть 2. Подготовка проб, очистка и определение : СТБ 17.13.05-04-2008 / ISO 11338-2:2003. – Введ. 01.07.2009. – Минск : Стандартинформ, 2008. – 28 с.

21. Ткачев, А. Г. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов / А. Г. Ткачев, С. В. Мищенко, В. И. Коновалов // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 7. – С. 100–108.

22. Endo, M. Potential applications of carbon nanotubes / M. Endo, M. S. Strano, P. M. Ajayan // Carbon Nanotubes (Topics Appl. Physics. V. 111) / Eds. A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus. – Berlin, 2008. – P. 13–62.

23. Борисевич, К. О. Об условиях формирования углеродных наноструктур на стальной поверхности реактора из продуктов разложения углеводородов в низкотемпературной

плазме. Анализ материала по глубине, гипотеза механизма роста / К. О. Борисевич, И. Ф. Буяков, С. А. Жданок // ИФЖ. – 2011. – Т. 84, № 3. – С. 491–497.

24. Исследование процесса синтеза углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза пропан-бутановой смеси на NiMgY катализаторах / Д. А. Турлаков [и др.] // Фундаментальные и прикладные исследования, инновационные технологии, профессиональное образование : сб. тр. 11-й науч. конф. ТГТУ, Тамбов, 19–20 апр. 2006 г. : ТГТУ ; редкол.: С. И. Дворецкий (председатель) [и др.]. – Тамбов, 2006. – С. 51–52.

25. Раков, Э. Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон / Э. Г. Раков // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 12–20.

26. Influence of the temperature on the properties of the soot formed from C₂H₂ pyrolysis / M. P. Ruiz [et al.] // Chemical Engineering J. – 2007. – № 127. – P. 1–9.

27. Descamps, C. Correlation between homogeneous propane pyrolysis and pyrocarbon deposition / C. Descamps // J. of Electrochemical Society. – 2001. – Vol. 148, № 10. – P. 695–708.

28. Ziegler, I. Influence of surface on chemical kinetic of pyrocarbon deposition obtained by propane pyrolysis / I. Ziegler, R. Fournet, P. Marquaire // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2005. – Vol. 73. – P. 107–115.

29. Разложение летучих органических соединений в плазменно-каталитическом реакторе / С. В. Горбатов [и др.] // ИФЖ. – 2009. – Т. 82, № 2. – С. 358–368.

30. Рабинович, О. С. Моделирование нестационарных процессов каталитического синтеза углеродных нанотрубок в псевдооживленном слое / О. С. Рабинович // ТОХТ. – 2014. – Т. 48, № 1. – С. 3–14.

31. Рухов, А. В. Проектирование стадии утилизации газообразных продуктов пиролиза при синтезе углеродных волокнистых наноматериалов методом газофазного химиче-

ского осаждения / А. В. Рухов // Интернет-журнал «Науковедение». – 2013. – № 4. – С. 1–5.

32. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in environmental samples: a critical review of gas chromatographic (GC) methods / D. Poster [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2006. – Vol. 386. – P. 859–881.

33. Mastral, A. Assessment of PAH emissions as a function of coal combustion variables / A. Mastral, M. Callén, R. Murrillo // *Fuel*. – 1996. – Vol. 75. – P. 1533–1536.

34. Benzo(a)pyrene, benzo(a)anthracene, and dibenzo(a,h)anthracene emissions from coal and waste tire energy generation at atmospheric fluidized bed combustion (AFBC) / A. Mastral [et al.] // *Env. Sci. & Tech.* – 2001. – Vol. 35. – P. 2645–2649.

35. Thomas, S. Effects of acetylene addition on yields of C1–C10 hydrocarbon products of catechol pyrolysis / S. Thomas, M. J. Wornat // *Energy Fuel*. – 2008. – Vol. 22. – P. 976–986.

36. Thomas, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and 1,3-butadiene / S. Thomas, M. J. Wornat // *Proc. Combust. Inst.* – 2009. – Vol. 32. – P. 615–622.

37. Fuel properties of pyrolytic tyre oil and its blends with diesel fuel – towards waste management / M. Z. H. Khan [et al.] // *Int. J. Environment and Waste Management*. – 2016. – Vol. 18, № 4. – P. 335–348.

38. Ilkilic, C. Fuel production from waste vehicle tires by catalytic pyrolysis and its application in a diesel engine / C. Ilkilic, H. Aydin // *Fuel Processing Technology*. – 2011. – Vol. 92. – P. 1129–1135.

39. Evaluation of the properties of tyre pyrolysis oils obtained in a conical spouted bed reactor / J. Alvarez [et al.] // *Energy*. – 2017. – Vol. 128. – P. 463–474.

40. Rowhani, A. Scrap tyre management pathways and their use as a fuel – a review / A. Rowhani, Th. J. Rainey // *Energies*. – 2016. – Vol. 9. – P. 888–913.

41. Anku, W. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods / W. Anku, M. Mamo, P. Govender // *Natural Sources, Importance and Applications*. – 2017. – P. 419–443.

42. Pyrolytic oil on the basis of wood and the antioxidant properties of its water-soluble and -insoluble fraction / G. Dobele [et al.] // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. – 2009. – Vol. 85. – P. 81–86.

43. Characterization of the pyrolytic water from shale oil industry / B. Maaten [et al.] // *Oil Shale*. – 2018. – Vol. 35, № 4. – P. 365–374.

44. Williams, P. T. Pyrolysis of waste tyres: a review / P. T. Williams // *Waste Management*. – 2013. – Vol. 33. – P. 1714–1728.

45. Ramirez-Canon, A. Decomposition of used tyre rubber by pyrolysis: enhancement of the physical properties of the liquid fraction using a hydrogen stream / A. Ramirez-Canon, Y. F. Muñoz-Camelo, P. Singh // *Environments*. – 2018. – Vol. 5, № 6. – P. 72–83.

46. Williams, P. T. Combustion of tyre pyrolysis oil process safety and environmental protection / P. T. Williams, R. P. Bottrill, A. M. Cunliffe // *Process Safety and Environmental Protection*. – 1998. – Vol. 76, № 4. – P. 291–301.

47. Formation of limonene in used tire vacuum pyrolysis oils / H. Pakdel [et al.] // *Environment Science Technology*. – 1992. – Vol. 25, № 9. – P. 1646.

48. Thermal recycling of solid tire wastes for alternative liquid fuel: the first commercial step in Bangladesh / M. R. Islam [et al.] // *Procedia Engineering*. – 2013. – Vol. 56. – P. 573–582.

49. Fractional distillation and characterization of tire derived pyrolysis oil / Makhhan Mia [et al.] // *Islam Int. J. of Engineering Technologies*. – 2017. – Vol. 3, № 1. – P. 1–10.

50. Kan, T. Fuel production from pyrolysis of natural and synthetic rubbers / T. Kan, V. Strezov, T. Evans // *Fuel*. – 2017. – Vol. 191. – P. 403–410.

51. TG-FTIR and Py-GC/MS study on pyrolysis mechanism and products distribution of waste bicycle tire / Fanfan Xu [et al.] // *Energ. Convers. Management.* – 2018. – Vol. 175. – P. 288–297.

52. Liquefaction of natural rubber to liquid fuels via hydrous pyrolysis / Nabeel Ahmad [et al.] // *Fuel.* – 2018. – Vol. 218. – P. 227–235.

53. Waste tyres pyrolysis for obtaining limonene materials / K. Januszewicz [et al.] // *Materials.* – 2020. – Vol. 13, № 6. – P. 1359–1388.

54. A review of dipentene (limonene) production from waste tire pyrolysis / B. Danon [et al.] // *J. of Analytical and Applied Pyrolysis.* – 2015. – Vol. 112. – P. 1–13.

55. Qualitative and quantitative analysis of pyrolysis oil by gas chromatography with flame ionization detection and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry / T. Sfetsas [et al.] // *J. of Chromatography.* – 2011. – Vol. 1218, № 21. – P. 3317–3325.

56. Заяц, М. Ф. Разработка экстракционной методики пробоподготовки растительных масел при определении остаточных количеств пестицидов класса неоникотиноидов / М. Ф. Заяц // *Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2017. – № 1. – С. 57–65.

57. Заяц, М. Ф. Разработка методик определения остаточных количеств гербицида галауксифен-метила в ячмене и рапсе / М. Ф. Заяц, С. М. Лещев // *Журн. Бел. гос. ун-та. Химия.* – 2019. – Т. 1. – С. 59–65.

58. Заяц, М. Ф. Хромато-распределительный метод идентификации пестицидов в их смесях и сельскохозяйственной продукции / М. Ф. Заяц, С. М. Лещев // *Журн. аналит. химии.* – 2018. – Т. 73, № 5. – С. 377–388.

59. Zayats, M. F. A novel method for the determination of some pesticides in vegetable oils based on dissociation extraction followed by gas chromatography-mass spectrometry / M. F. Zayats,

S. M. Leschev, M. A. Zayats // Food Additives & Contaminants: Part A. – 2016. – Vol. 3, № 8. – P. 1337–1345.

60. Методика контроля остаточного содержания хлорамфеникола (левомицетина) в пищевой продукции животного происхождения / А. Г. Полоневич [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2019. – Т. 74, № 6. – С. 455–463.

61. Применение высаливания для извлечения гидрофильных физиологически активных веществ из водных растворов для их дальнейшего хроматографического определения / С. М. Лещев [и др.] // Аналитика и контроль. – 2019. – № 4. – С. 494–500.

62. Лещев С. М. Константы распределения низших спиртов, ацетона и этилацетата в системах *n*-гексан–водные растворы неорганических солей и природа эффекта высаливания / С. М. Лещев, М. Ф. Заяц // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86, № 6. – С. 965–968.

63. Коренман, И. М. Экстракция органических веществ / И. М. Коренман. – Горький : Изд. Горьковского ун-та, 1970. – 160 с.

64. Коренман, И. М. Введение в количественный ультрамикроскопический анализ / И. М. Коренман. – М. : Госхимиздат, 1963. – 188 с.

65. Коренман, И. М. Методы количественного химического анализа / И. М. Коренман. – М. : Химия, 1989. – 128 с.

66. Химия нефти и газа / А. И. Богомолов, А. А. Гайле, В. В. Громова [и др.]; под. ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. – СПб : Химия, 1995. – 448 с.

67. Экстракция ароматических углеводов из реактивных и дизельных топлив / А. А. Гайле [и др.] // XI Рос. конф. по экстракции. Москва, 21–27 июня 1998 г. : тез. докл. / РАН ИОНХ им. Н. С. Курнакова, РХТУ им. Д. И. Менделеева ; отв. ред. А. И. Холькин. – М., 1998. – С. 207.

68. Гайле, А. А. Электронодонорная способность углеводов и электроноакцепторная характеристики полярных

растворителей / А. А. Гайле, Л. В. Семенов // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59, № 4. – С. 2669–2675.

69. Leschev, S. M. Regularities of extraction in systems on the basis of polar organic solvents and use of such systems for separation of important hydrophobic substances / S. M. Leschev // Ion Exchange and Solvent Extraction. – 2001. – Vol. 15. – P. 295–330.

70. Distribution of pesticides in n-hexane/water and n-hexane/acetonitrile systems and estimation of possibilities of their extraction isolation and preconcentration from various matrices / M. F. Zayats [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2013. – Vol. 774. – P. 33–43.

71. Zayats, M. F. An improved extraction method of rape-seed oil sample preparation for the subsequent determination in it of azole class fungicides by gas chromatography / M. F. Zayats, S. M. Leschev, M. A. Zayats // Analytical Chemistry Research. – 2015. – Vol. 3. – P. 37–45.

72. Лещев, С. М. Экстракция полихлорированных бифенилов и хлорорганических пестицидов полярными органическими растворителями / С. М. Лещев, Н. В. Буневич, О. В. Шуляковская // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2012. – № 1. – С. 47–52.

73. Лещев, С. М. Исследование влияния разветвления алифатических углеводородных цепей и их атомов водорода на экстракцию органических неэлектролитов из водных растворов / С. М. Лещев // Журн. прикл. химии. – 1989. – Т. 61, № 8. – С. 1796–1800.

74. Краткая химическая энциклопедия : в 5 т. / редкол.: И. Л. Кнунянец. – М. : Рипол Классик, 2013. – Т. 1. – 596 с.

75. Гулевич, А. Л. Экстракционные методы разделения и концентрирования веществ : пособие для студентов хим. фак. спец. 1-31 05 01 «Химия (по направлениям)» / А. Л. Гулевич, С. М. Лещев, Е. М. Рахманько. – Минск : Бел. гос. ун-т, 2009. – 242 с.

76. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 1 : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / Т. А. Большова [и др.] ; под ред. Ю. А. Золотова. – 5-е изд., стер. – М. : Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.

77. Franks, F. Hydrophobic interactions – a historical perspective / F. Franks // *Faraday Symp. Chem. Soc.* – 1982. – № 17. – P. 7–10.

78. Klose, M. Structure of aqueous non-electrolyte solutions / M. Klose, Yu. J. Naberukhin // *Z. Phys. Chem.* – 1986. – Vol. 267, № 6. – P. 1173–1178.

79. Определение свободной энергии переноса алифатических спиртов из воды и водно-спиртовые растворы методом межфазного распределения / Г. Л. Старобинец [и др.] // *Вести АН БССР. Сер. хим. наук.* – 1984. – № 5. – С. 30–34.

80. Лещев, С. М. Влияние природы растворителя на сольвофобный эффект / С. М. Лещев [и др.] // *Докл. АН БССР.* – 1987. – Т. 31, № 8. – С. 725–734.

81. Лещев, С. М. Оценка сольвофобного эффекта при сольватации гидрофобных органических неэлектролитов полярными растворителями / С. М. Лещев // *Журн. физ. химии.* – 1999. – Т. 73, № 1. – С. 58–62.

82. Синькевич, А. В. Сольватация гидрофобных ароматических соединений и их экстракционное разделение и концентрирование : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / А. В. Синькевич ; Минск, 2003. – 129 л.

83. Kasai, K. The study of partition coefficients. The prediction of logP value based on molecular structure / K. Kasai, H. Umegama, A. Tomonaga // *Bull. Chem. Soc. Japan.* – 1988. – Vol. 61, № 8. – P. 2701–2706.

84. Заяц, М. Ф. Применение принципа аддитивности энергии Гиббса распределения для прогнозирования экстракции некоторых пестицидов / М. Ф. Заяц, С. М. Лещев // *Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук.* – 2016. – № 2. – С. 26–36.

85. Лещев, С. М. Влияние сольвофобного эффекта на растворяющую и экстрагирующую способность жидкостей различной природы и полярности / С. М. Лещев, Н. П. Новик, А. В. Синькевич // Современные проблемы химии и технологии экстракции : сб. ст. / Отв. ред. А. И. Холькин. – М., 1999. – Т. 1. – С. 173–185.

86. Седов, И. А. Сольвофобные эффекты: качественное и количественное описание / И. А. Седов, Б. Н. Соломонов // Журн. структурной химии. – 2013. – Т. 54. – С. 267–275.

87. Седов, И. А. Определение вклада сольвофобных эффектов в энергию Гиббса сольватации в метаноле / И. А. Седов, М. А. Столов, Б. Н. Соломонов // Журн. физ. химии. – 2011. – Т. 85, № 4. – С. 1–6.

88. Tanford, C. The Hydrophobic Effect / C. Tanford. – N.Y. : John Wiley and Son, 1973. – 320 p.

89. Лещев, С. М. Экстракция ароматических углеводов, содержащих от двух до четырех бензольных колец, полярными органическими растворителями / С. М. Лещев, А. В. Сеницына // Нефтехимия. – 1997. – № 37 (1). – С. 56–61.

90. Ben-Naim, A. Solvation thermodynamics of nonionic solutes / A. Ben-Naim, J. Marcus // J. Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81, № 4. – P. 2016–2027.

91. Особенности экстракции фосфорорганических пестицидов и ее описание с позиции принципа аддитивности энергии Гиббса распределения / М. Ф. Заяц [и др.] // Журн. Бел. гос. ун-та. Химия. – 2017. – Т. 2. – С. 69–77.

92. Лещев, С. М. Способ оценки энергий Гиббса сольватации ароматических углеводов / С. М. Лещев, А. В. Синькевич // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 2. – С. 275–277.

93. Leo, A. The octanol – water partition coefficient of aromatic solutes: the effect of electronic interactions, alkyl chains, hydrogen bonds and orto-substitution / A. Leo // J. Chem. Soc. Percin. Trans. – 1983. – Vol. 2, № 6. – P. 825–838.

94. Development and use of extraction sample preparation in the chromatographic-mass spectrometric studies of cognac products / S. M. Leshchev [et al.] // J. of Analytical Chemistry. – 2008. – Vol. 63, № 7. – P. 629–636.

95. Исследования в области ионного обмена, экстракции и ионометрии на кафедре аналитической химии и в НИИФХП БГУ / В. В. Егоров [и др.] // Вестн. Бел. гос. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2009. – № 1. – С. 17–29.

96. Мазунин, С. А. Высаливание как физико-химическая основа малоотходных способов получения фосфатов калия и аммония / С. А. Мазунин, В. Л. Чечулин. – Пермь : Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2012. – 114 с.

97. Распределение кислородсодержащих органических неэлектролитов между гексаном и водными растворами неорганических солей / С. М. Лещев [и др.] // Вестн. Бел. гос. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2007. – № 1. – С. 21–26.

98. Влияние высаливателя на экстракционное извлечение микрокомпонентов коньячной продукции в органическую фазу для последующего ее исследования методом газовой хроматографии / М. Ф. Заяц [и др.] // Тр. Бел. гос. ун-та. – 2006. – Т. 1. – С. 234–240.

99. Михалева, М. С. Высаливание фенола при его экстракции метил-*трет*-бутиловым эфиром из водных растворов / М. С. Михалева, Н. Г. Комисарова, Н. Л. Егуткин // Башкирский хим. журн. – 2008. – Т. 15, № 2. – С. 133–134.

100. Теплоты растворения и взаимодействия антрацена и карбазола с селективными растворителями / Е. С. Кричман [и др.] // Журн. прикл. химии. – 1988. – № 11. – С. 2492–2495.

101. Егоров, В. В. Сольвофобные эффекты в экстракционных системах углеводород – $ZnCl_2$ в полярных органических растворителях / В. В. Егоров, Г. Л. Старобинец // Изв. АН СССР. – 1981. – № 2. – С. 56–59.

102. Лещев, С. М. Сольвофобные эффекты в жидкостях различной природы и их влияние на экстракцию и раствори-

мость полициклических ароматических углеводов / С. М. Лещев, Н. П. Новин, В. И. Онищук // Журн. физ. химии. – 2001. – С. 1802–1807.

103. Долинская, Р. М. Новые бинарные растворители для экстракции ароматических углеводов из нефтяных смесей / Р. М. Долинская, А. Э. Щербина, Е. И. Щербина // Экстракция органических соединений: I Всесоюз. конф. Воронеж, май 1989 г. : тез. докл. – Воронеж, 1989. – Ч. 2. – С. 12.

104. Прокопец, М. М. Экстрагируемость ароматических углеводов диметилформамидом / М. М. Прокопец // Нефть и газ. пром-сть. – 1981. – № 4. – С. 35–37.

105. Экстракция полициклических ароматических углеводов полярными органическими растворителями и ионными жидкостями / С. М. Лещев [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 3. – С. 45–49.

106. Экстракция полиароматических углеводов метанольными растворами органических солей / С. М. Лещев [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 2. – С. 25–29.

107. Лещев, С. М. Сравнительная характеристика эффективности экстракции полициклических ароматических углеводов полярными органическими растворителями и ионными жидкостями / С. М. Лещев, В. В. Антончик, Е. Б. Окаев // Аналитика РБ – 2012: Вторая республ. науч. конф. по аналит. химии. Минск, 14–15 мая 2012 г. : тез. докл. / Бел. гос. ун-т; редкол.: Е. М. Рахманько, А. Л. Гулевич. – Минск, 2012. – С. 37.

108. Роль природы углеводородного радикала органических неэлектролитов в эффективности гидратации их функциональных групп / В. В. Антончик [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 3. – С. 22–26.

109. Экстракция ароматических углеводов различного строения метанольными растворами бензолсульфоната 1-метилфенантролина / С. М. Лещев [и др.] // Весці Нац.

акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 2. – С. 161–167.

110. Заяц, М. Ф. Разработка и валидация методики совместного определения остаточных количеств пестицидов в зерне озимой пшеницы методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием / М. Ф. Заяц // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 2. – С. 51–60.

111. Экстракционная пробоподготовка растительных масел для определения пестицидов основной природы методом газовой хроматомасс-спектрометрии / М. Ф. Заяц [и др.] // Аналитика РБ – 2015: Четвертая республ. науч. конф. по аналит. химии с междунар. участ. Минск, 14–15 мая 2015 г. : тез. докл. / Белор. гос. ун-т; ред.: Е. М. Рахманько [и др.]. – Минск, 2015. – С. 120.

112. Разработка и применение экстракционной пробоподготовки при хромато-масс-спектрометрическом исследовании коньячной продукции / С. М. Лещев [и др.] // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 7. – С. 690–697.

113. Землянухин, В. И. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС / В. И. Землянухин, Е. И. Ильенко, А. Н. Кондратьев. – М. : Энергоатомиздат, 1989. – Изд. 2-е – 280 с.

114. Очистка сточных вод экстракцией / К. Т. Баканов [и др.] // Изв. Кыргызского гос. техн. ун-та им. И. Раззакова. – 2014. – Т. 32, № 1. – С. 363–369.

115. Броунштейн, Б. И. Физико-химические основы жидкостной экстракции / Б. И. Броунштейн, А. С. Железняк. – Изд. 2-е. – М. : Химия, 1966. – 320 с.

116. Сравнительный анализ экстрагирующей способности растворителей для селективной очистки нефтяного остаточного экстракта от полициклических ароматических углеводородов / А. А. Шалашова [и др.] // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2017. – Т. 7. – С. 154–160.

117. Капизова, Н. Б. Исследование факторов, влияющих на степень извлечения ароматических углеводов из риформата в процессе жидкостной экстракции / Н. Б. Капизова, О. Н. Каратун // Башкирский хим. журн. – 2013. – Т. 20, № 2. – С. 37–41.

118. Экстракция хлорорганических пестицидов различных классов полярными органическими растворителями / С. М. Лещев [и др.] // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – Т. 1. – С. 33–40.

119. Кужаева, А. А. Способы окислительного обесцвечивания нефтепродуктов / А. А. Кужаева, И. В. Берлинский // Проблемы современной науки и образования. – 2016. – Т. 13. – С. 3–5.

120. Рахманько, Е. М. Определение микропримесей высших аминов в высших четвертичных аммониевых солях / Е. М. Рахманько, Г. Л. Старобинец, С. М. Лещев // Журн. аналит. химии. – 1979. – Т. 34, № 11. – С. 2244–2247.

121. Лещев, С. М. Применение диметилформамида и его смесей с водой для эффективного экстракционного разделения и очистки высших аминов / С. М. Лещев, Е. М. Рахманько // Журн. прикл. химии. – 1990. – Т. 63, № 1. – С. 129–132.

122. Громов, Г. П. О возможном механизме селективной экстракции диеновых углеводов полярными растворителями / Г. П. Громов, В. Б. Коган, Н. М. Мовсумзаде // Журн. прикл. химии. – 1976. – Т. 49, № 12. – С. 2669–2675.

123. Метод определения содержания летучих компонентов в алкогольной продукции с использованием этанола в качестве внутреннего стандарта: результаты межлабораторных испытаний / С. В. Черепица [и др.] // Журн. Бел. гос. ун-та. Химия. – 2020. – Т. 1. – С. 74–87.

124. Zayats, M. F. A distribution chromatography method for the identification of pesticides in their mixtures and agricultural products / M. F. Zayats, S. M. Leshev // J. of Analytical Chemistry. – 2018. – Vol. 73, № 5. – P. 486–496.

125. Ложечник, А. В. Исследование пиролиза резины в шнековом реакторе / А. В. Ложечник, В. В. Савчин // ИФЖ. – 2016. – Т. 89, № 6. – С. 1504–1508.

126. Лещев, С. М. Факторы, влияющие на взаимную растворимость алифатических углеводородов и полярных органических растворителей, а также их смесей с водой / С. М. Лещев, И. В. Мельситова // Журн. прикл. химии. – 1993. – Т. 66, № 3. – С. 562–566.

127. Лещев, С. М. Некоторые особенности экстракции различных классов сераорганических соединений системами, содержащими полярные растворители / С. М. Лещев, Ю. И. Денисенко // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29, № 6. – С. 850–854.

128. Онищук, В. И. Межфазное распределение ароматических и непредельных углеводородов в экстракционных системах с полярной органической и водно-органической фазой : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / В. И. Онищук. – Минск, 1995. – 124 л.

129. Бунтова, Е. В. Статистическая обработка результатов измерений: учеб. пособие / Е. В. Бунтова. – Самара : Книга, 2011. – 87 с.

130. Шпаков, П. С. Статистическая обработка экспериментальных данных: учеб. пособие / П. С. Шпаков, В. Н. Попов. – М. : Изд-во Московского гос. горного ун-та, 2003. – 268 с.

131. Gonzalez, J. F. Pyrolysis of automobile tyre waste. Influence of operating variables and kinetics study / J. F. Gonzalez // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2001. – Vol. 58. – P. 667–683.

132. Experimental and computational study of methane mixtures pyrolysis in a flow reactor under atmospheric pressure / С. Keramiotis [et al.] // Energy. – 2012. – Vol. 43, № 1. – P. 103–110.

133. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) found in gas and particle phases from pyrolytic processes

using gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) / N. E. Sánchez [et al.] // *Fuel*. – 2013. – Vol. 107. – P. 246–253.

134. Jamil, K. Pyrolysis of a victorian brown coal in helium and CO₂ atmosphere / K. Jamil, J. Hayashi // *J. of Energy & Environment*. – 2005. – Vol. 4. – P. 83–96.

135. Mastral, A. M. Influence of process variables on oils from tire pyrolysis and hydropyrolysis in a swept fixed bed reactor / A. M. Mastral // *Energy Fuels*. – 2000. – Vol. 14. – P. 739–744.

136. Kinetic modeling study of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot formation in acetylene pyrolysis / C. Saggese [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2014. – No. 28 (2). – P. 1489–1501.

137. Influence of the oxygen presence on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) formation from acetylene pyrolysis under sooting conditions / Nazly E. Sánchez [et al.] // *Energy & Fuels*. – 2013. – Vol. 27. – P. 7081–7088.

138. Sánchez, N. E. Levels of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in atmospheric environment of urban areas in Latin America / N. E. Sánchez, A. L. Sánchez, P. M. Espinosa // *J. Polycyclic Aromatic Compounds*. – 2016. – P. 1–10.

139. Лещев, С. М. О количественном критерии прочности пространственной структуры растворителей / С. М. Лещев, Е. М. Рахманько // *Журн. структ. химии*. – 1990. – Т. 31, № 6. – С. 136–138.

140. Лещев, С. М. Экстракция конденсированных ароматических углеводородов полярными органическими растворителями / С. М. Лещев // *Нефтехимия*. – 1997. – Т. 37, № 6. – С. 552–556.

141. Экстракционная пробоподготовка пиролизного масла отработанных автомобильных шин при его компонентном и количественном ГХ-МС анализе / С. М. Лещев, Т. Н. Генарова, В. В. Савчин, В. В. Левкина // *Аналитика и контроль*. – 2019. – Т. 23, № 1. – С. 401–409.

142. Определение состава пиролизной воды, образующейся в процессе термической переработки автомобильных

шин / С. М. Лещев, Т. Н. Генарова, В. В. Савчин, А. И. Леончик // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 4. – С. 415–421.

143. Получение и анализ пиролизных масел / Т. Н. Генарова, С. М. Лещев, В. В. Савчин, В. В. Левкина // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 2. – С. 235–249.

ПРИЛОЖЕНИЯ*

* Результаты идентификации ряда органических соединений, особенно определяемых с малой вероятностью, требуют дополнительных исследований с применением описанных в работе методов. Структура алифатических углеводов ГХ-МС методом определяется недостаточно достоверно, поэтому точное установление структуры идентифицированных пиков углеводов на основании полученных данных, по-видимому, не представляется возможным.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Компоненты пиролизной воды, образующейся при гидропиролизе отработанных автомобильных шин, идентифицированные ГХ-МС методом

Таблица П1.1. Химический состав пиролизной воды, полученной в процессе гидропиролиза отработанных шин, определенный ГХ-МС методом с достоверностью идентификации соединений по совпадению с масс-спектрами в библиотеке NIST17, без использования диссоциативной экстракции (исходный экстракт)

Rt, мин	Соединение	S, %
4.506	Acetic acid, butyl ester	3,10
6.025	1,3,5,7-Cyclooctatetraene	0,09
6.094	Cyclohexanone	6,60
7.331	2-Pyridinemethanamine, α -methyl-	0,06
7.537	Propanedioic acid, propyl-	0,12
7.640	Aniline	9,88
8.025	Propanamide, 2-methyl-	0,08
8.300	.beta.-Ocimene	0,16
8.479	6-Heptynoic acid, 2-amino-4-hydroxy-	0,16
8.589	Benzene, 2-ethyl-1,3-dimethyl-	0,32
8.713	2-Pyridinecarbonitrile	4,71
8.994	Phenol, 2-methyl-	2,96
9.146	2,4-Dimethylamphetamine	0,06
9.297	6-Benzoylhexanoic acid	0,11
9.359	p-Cresol	2,72
9.661	Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)-	0,20
9.744	(E)-1-Phenyl-1-butene	0,07

Продолжение табл. П1.1

9.792	Propanedioic acid, propyl-	0,22
9.971	Phenol, 2,6-dimethyl-	0,26
10.252	N-Formylmorpholine	0,35
10.362	4-Morpholineacetonitrile	0,94
10.514	2-Oxepanone	0,46
10.596	Phenol, 2,5-dimethyl-	0,51
10.706	Benzeneethanamine, .alpha.,2,6-trimethyl-, (.+/-.)-	0,16
11.091	Dimetridazole	0,56
11.180	Piperidine, 3-methyl-	0,05
11.297	Morpholine, 4-acetyl-	1,08
11.469	4-Hydroxypiperidine	0,25
11.937	Benzothiazole	3,86
12.376	Caprolactam	45,83
12.700	Norpseudoephedrine	0,13
12.782	Acetamide, N-cyclohexyl-	0,61
12.961	Benzothiazole, 2-methyl-	0,26
13.139	Quinoline, 2-methyl-	0,85
13.243	1H-Imidazole-4,5-dimethanol, 1-methyl-	0,11
13.531	1,4-Dibromo-2,3-butanediol	0,08
13.607	Ethanedial, bis(dimethylhydrazone)	0,09
13.703	2H-1,4-Benzoxazin-3(4H)-one	0,07
13.923	Phenylguanidine mononitrate	0,10
14.026	1,4-Benzenediol, 2,6-dimethyl-	0,43
14.143	3-Pyridinecarboxaldehyde, O-acetyloxime, (E)-	0,05
14.329	3-Methyl-4-phenyl-1H-pyrrole	0,18
14.494	1,3-Benzenediol, 4,5-dimethyl-	0,15

Окончание табл. П1.1

14.569	2H-Indol-2-one, 1,3-dihydro-1,3,3-trimethyl-	0,14
14.659	1H-Isoindole-1,3(2H)-dione, 2-methyl-	0,20
14.755	4-methylthioamphetamine	0,22
14.940	Quinoline, 2,4-dimethyl-	2,56
15.064	Quinoline, 2,4-dimethyl-	0,43
15.209	Phthalimide	0,43
15.697	Pterin-6-carboxylic acid	0,05
15.786	3H,6H-Thieno[3,4-c]isoxazole, 3a,4-dihydro-6-(1-methylethyl)-	0,06
15.972	Propan-1-one, 2-amino-1-piperidin-1-yl-	0,06
16.116	2-Oxo-3-methyl-cis-perhydro-1,3-benzoxazine	0,07
16.233	Norpseudoephedrine	0,07
16.322	2,4-Dimethylamphetamine	0,13
16.542	Pyrido[3,4-d]imidazole, 1,6-dicarboxylic acid	0,05
17.546	2,4-Dimethylamphetamine	0,08
17.986	Naphthalene, 1-[1-(S)-(dimethylamino)ethyl]-	0,15
18.927	Pterin-6-carboxylic acid	0,05
19.532	Amidephrine	0,05

Таблица П1.2. Химический состав пиролизной воды после экстракционной пробоподготовки с использованием диссоциативной экстракции

Rt, мин	Соединение	S, %
4.293	Pentanal, 3-methyl-	0,054
4.499	Pyridine, 3-methyl-	0,034
4.520	2-Ethylacridine	0,383
4.575	Pyridine, 2-methyl-	0,045
4.946	2-Ethylacridine	0,081
5.207	Morpholine	0,017
5.290	3,3-Dimethylbutane-2-ol	0,026
5.414	Cyclohexanamine	5,639
5.496	1-Butanamine, N-ethylidene-	1,663
5.830	Propanoic acid, 2-(aminooxy)	0,038
6.025	Cyclohexanone	0,131
6.479	3-Butenamide	0,029
6.637	3,3'-Iminobispropylamine	0,032
6.733	Cyclohexanamine, N-methyl-	0,425
6.768	N-Cyclohexyl-1,3-propanediamine	0,062
6.775	Cyclohexanamine, N-methyl-	0,051
6.820	Carbamothioic acid, O-isopropyl ester	0,617
6.878	Azocine, octahydro-	0,049
6.946	1-Decanol	0,062
6.960	Pyridine, 2,3-dimethyl-	0,103
6.974	Dimethylmalonic acid, monochloride, 2-ethylhexyl ester	0,042
7.187	3,3'-Iminobispropylamine	0,021
7.311	Cyclohexanone, 4-methylidene-	0,935
7.311	2,2-Dimethyl-1-aza-spiro[2.4]heptane	1,014

Продолжение табл. П1.2

7.318	Decanenitrile	0,805
7.320	Benzoic acid, 3-(acetylamino)-, methyl ester	0,894
7.565	Piperazine, 2-methyl-	0,024
7.600	Phenol	0,617
7.620	Aniline	6,000
7.998	3,3'-Iminobispropylamine	0,051
8.122	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenedrazone	0,022
8.149	Benzenamine, 2,4-dimethyl-	0,044
8.266	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenedrazone	0,026
8.328	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenedrazone	0,032
8.376	N,N-Dimethyl-dimethylphosphoric amide	0,029
8.418	Acetamide, 2-chloro-	0,016
8.520	1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl-	0,460
8.528	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenedrazone	0,069
8.699	Cyanic acid, phenyl ester	1,101
8.699	4-Pyridinecarbonitrile	1,170
8.699	2-Pyridinecarbonitrile	1,290
8.740	D-erythro-Pentose, 2-deoxy	0,043
8.899	2,4-Diaminopyrimidine	0,182
8.990	Phenol, 2-methyl	1,506
9.009	4,5-Pyrimidinediamine	0,014
9.029	Cyclopentanone, 2,5-dimethyl-	0,016
9.084	2-Propenamide	0,033
9.146	Acetamide, 2-fluoro-	0,029

Продолжение табл. П1.2

9.222	2-Methyl-6-(1-propenyl)piperidine, [2R-[2.alpha., 6.alpha.(E)]-	0,120
9.270	Aniline, N-methyl-	0,064
9.277	Pyridine, 2-(1-methylethyl)-	0,098
9.350	p-Cresol	2,596
9.352	Benzenamine, 3-methyl-	0,172
9.400	p-Aminotoluene	0,136
9.407	Aniline, N-methyl-	0,049
9.456	3,5-Octadiyne	0,022
9.641	Spiro[5.5]undecane, 2-methyl-2,8-diaza-	0,460
9.641	4,6-Pyrimidinediamine	0,579
9.648	Isophorone diisocyanate	0,535
9.750	Benzoic acid, 4-[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	0,468
9.964	Benzyl mandelate	0,035
9.992	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,013
10.157	cis-1,4-Cyclohexanedicarboxamide	0,166
10.239	Hexamethyleneiminoacetonitrile	0,032
10.335	1H-Benzotriazole, 4-methyl-	0,161
10.335	Phthalimidine	0,397
10.342	Isoquinoline, 1,2,3,4-tetrahydro-	0,218
10.425	Sarcosine, N-isobutyryl-, tetradecyl ester	0,021
10.514	Pentalene, octahydro-1-methyl-	0,198
10.590	Phenol, 2,6-dimethyl-	0,183
10.597	3,5-Dimethylamphetamine	0,134
10.707	2-tert-Butylpyridine	0,030
10.713	4-Piperidinemethanol, 1-methyl-	0,041

Продолжение табл. П1.2

10.755	3,5-Dimethylamphetamine	0,039
10.810	Benzoic acid	8,723
10.830	Citronellal	0,013
10.927	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenedrazone	0,012
10.961	N,N-Dimethyl-dimethylphosphoric amide	0,021
10.968	Benzenamine, 4-ethyl-	0,109
10.975	alpha.-Methylbenzylamine	0,105
11.085	2-Pyridinecarboxaldehyde, O-acetyloxime, (E)-	0,190
11.112	1,3,5-Trimethyl-1H-pyrazol-4-amine	0,175
11.112	Pyridine, 3-methyl-6-(1-methylethenyl)-	0,139
11.139	2-Thiopheneacetic acid, phenyl ester	0,421
11.147	2-Furoic acid, 3-methylbut-2-enyl ester	1,801
11.305	Isoquinoline, decahydro-	0,042
11.305	4H-1,3,4-Triazol-3-amine, N- dimethylaminomethylene-	0,125
11.305	3-Hydroxy-4,5(R)-dimethyl-2(5H)- furanone	0,224
11.470	3-Piperidinol	0,036
11.538	1-Azabicyclo[3.2.1]octane, 6-methyl-, exo-	0,126
11.545	2,6-Pyrazinediamine	0,194
11.552	2-Ethyl-4,5-dimethyl oxazole	0,090
11.676	Thiourea, tetramethyl-	0,703
11.744	Tricyclo[3.3.2.0(3,7)]decan-9-one	0,087
11.751	[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol, 5- methyl-	0,107
11.937	Benzothiazole	1,871

Продолжение табл. П1.2

12.123	Benzonitrile, 4-ethenyl-	0,099
12.129	Quinoline	0,121
12.150	2-Propanone, dimethylhydrazone	0,062
12.246	3-Aminobenzenethiol	0,176
12.253	2(1H)-Pyridinone, 4-hydroxy-6-methyl-	0,107
12.253	Caprolactam	17,507
12.400	Benzoic acid, 4-methyl	2,230
12.453	Pyrrolidine, 1-(2-methyl-1-propenyl)-	0,261
12.576	Oxalic acid, hexadecyl 1-menthyl ester	1,321
12.673	Propylamine, 3-(furan-2-yl)-1-methyl-	0,085
12.769	Acetamide, N-cyclohexyl-	0,519
12.789	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenediazone	0,107
12.796	2-Butynoic acid, 4-(4-morpholinyl)-	0,103
12.851	2,3-Dihydro-benzofuran-3-ol	0,072
12.961	Furo[2,3-c]pyridine, 2,3-dihydro-2,7- dimethyl-	0,216
12.961	Benzothiazole, 2-methyl-	0,274
12.961	Benzothiazole, 2-methyl-	0,326
13.120	Phthalic anhydride	0,681
13.133	Quinoline, 2-methyl-	0,580
13.188	2,3-Dioxabicyclo[2.2.2]octane	0,027
13.271	Undecanenitrile	0,083
13.277	4,4-Dimethyl-3-oxo-1- azabicyclo[3.2.2]nonane	0,090
13.284	1-Octanamine, N-methyl-	0,049
13.332	1-Methyl-2-aminomethylimidazole	0,052
13.332	1,1'-Bicyclohexyl, 2-butyl-	0,043

Продолжение табл. П1.2

13.477	1-Methyl-4-[nitromethyl]-4-piperidinol	0,066
13.876	Acetamide, 2-amino-	0,089
14.034	4,6-Dimethyl-2-pyrimidone	0,094
14.054	Isonicotinic acid, hexyl ester	0,125
14.054	cis-2-Dimethylamino-2-oxo-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinane	0,068
14.102	Quinoline, 3-methyl-	0,032
14.185	Urea, 1-butyl-3-methyl-	0,035
14.329	2,4'-Bipyridine	0,062
14.329	2-Butenamide, N-(aminocarbonyl)-2-ethyl-, (Z)-	0,120
14.329	2-Propenal, 3-(dimethylamino)-2-[(1-methylethyl)amino]-	0,079
14.501	Propylamine, 3-(furan-2-yl)-1-methyl-	0,027
14.570	2,3-Naphthalenediol	0,268
14.570	1-Naphthalenamine, 5,6,7,8-tetrahydro-N,N-dimethyl-	0,356
14.570	Quinazoline, 4-methyl-, 3-oxide	0,189
14.659	Cyclohexanamine, N-cyclohexyl-	1,725
14.872	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenedrazone	0,013
14.941	Quinoline, 2,4-dimethyl-	7,801
15.003	Cyclohexanamine, N-cyclohexylidene-	0,125
15.065	Quinoline, 2,6-dimethyl-	0,349
15.065	2,8-Dimethylquinoline	0,365
15.168	Pterin-6-carboxylic acid	0,035
15.175	Propanamide	0,056
15.298	1,2-Benzenediol, 4-(2-amino-1-hydroxypropyl)-	0,040

Продолжение табл. П1.2

15.553	Benzyl alcohol, p-hydroxy-.alpha.-[(methylamino)methyl]-	0,013
15.628	Cyclopropanecarboxamide	0,099
15.697	Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-, methylcarbamate	0,061
15.697	Butylated Hydroxytoluene	1,514
15.779	Quinoline, 2,4,6-trimethyl-	0,189
15.780	Furazan-3-carboxamide, oxime, 4-amino-N,N-dimethyl-	0,079
15.780	Benzonitrile, 4-(trifluoromethyl)-	0,146
15.938	Arginine	0,068
15.972	Methanamineimine, N'-cyclohexyl-N,N-dimethyl-, N'-oxide	0,080
15.972	N-Methyl-2-naphthalenemethylamine	0,087
16.075	4,6-dimethyl-2-propyl-1,3,5-dithiazinane	0,013
16.144	Pterin-6-carboxylic acid	0,013
16.316	Quinoline, 2,4,6-trimethyl-	0,215
16.316	3-Phenoxy pyridine	0,101
16.323	Quinoline, 2,3,4-trimethyl-	3,159
16.481	N-Acetyl-2-methylamphetamine	0,081
16.487	Butanamide, N-hexyl-	0,056
16.701	Bis(dimethylamido)fluorothiophosphate	0,019
16.838	Heptanal	0,113
16.838	1-Heptadecanamine	0,061
17.161	Sarcosine, N-isobutyryl-, tetradecyl ester	0,081
17.196	Quinuclidine	0,032
17.388	Methanamineimine, N'-cyclohexyl-N,N-dimethyl-, N'-oxide	0,069
17.395	(3,5-Difluorophenyl)diethylamine	0,165

Продолжение табл. П1.2

17.395	1-Dodecanamine	0,079
17.601	3-(Dimethylhydrazono)-2-methyl-hexane-2,5-diol	0,016
17.608	Pterin-6-carboxylic acid	0,046
17.924	Pterin-6-carboxylic acid	0,013
18.137	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,018
18.234	1,2,4,5-Tetrazin-3-amine	0,018
18.323	Pterin-6-carboxylic acid	0,023
18.515	Pterin-6-carboxylic acid	0,022
18.570	Glycine, n-butoxycarbonyl-N-ethyl-, ethyl ester	0,048
18.701	Pterin-6-carboxylic acid	0,022
18.825	Pterin-6-carboxylic acid	0,025
18.866	Propanamide	0,057
18.866	Pterin-6-carboxylic acid	0,048
19.100	Cyclopropanecarboxamide	0,039
19.100	Methylamine, N-(1-propylbutylidene)-	0,229
19.168	1-Heptadecanamine	0,102
19.244	Pterin-6-carboxylic acid	0,021
19.292	Phenol, 2-[(N,N-dimethylamino)methyl]-3,5-dimethyl-	0,034
19.416	Pterin-6-carboxylic acid	0,018
19.629	2-Heptanol, 6-amino-2-methyl-	0,040
19.663	Pterin-6-carboxylic acid	0,016
19.787	Tocainide	0,065
19.856	Pterin-6-carboxylic acid	0,061
19.897	N,N-Dimethylethanesulfonamide	0,088
20.035	2-Piperidinone, N-[4-bromo-n-butyl]-	0,134

Продолжение табл. П1.2

20.303	Pterin-6-carboxylic acid	0,021
20.385	Pterin-6-carboxylic acid	0,041
20.488	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,059
20.550	Pterin-6-carboxylic acid	0,047
20.605	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,028
20.639	Cyclopropanecarboxamide	0,028
20.777	Cyclopropanecarboxamide	0,065
20.914	Histidine, 1,N-dimethyl-4-nitro-	0,026
21.141	Arginine	0,219
21.196	Pterin-6-carboxylic acid	0,023
21.244	Pterin-6-carboxylic acid	0,030
21.451	Cyclopropanecarboxamide	0,065
21.836	Oxalic acid, allyl undecyl ester	0,133
21.918	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,028
21.952	N(Epsilon)-methyl-l-lysine	0,029
22.069	Propanamide, N-decyl-N-methyl-2-chloro-	0,075
22.097	3,6,9,12-Tetraazatetradecane-1,14-diamine	0,156
22.227	2-Oxo-3-methyl-cis-perhydro-1,3- benzoxazine	0,035
22.537	Pterin-6-carboxylic acid	0,029
22.681	2-Heptanamine, 5-methyl-	0,126
23.004	Acetic acid, cyano-	0,203
23.403	Acetamide, 2-cyano-	0,053
23.602	Octodrine	0,042
23.630	2-Methylaminomethyl-1,3-dioxolane	0,028
23.884	3,6,9,12-Tetraazatetradecane-1,14-diamine	0,437

Окончание табл. П1.2

24.193	2-Butanamine, (S)-	0,063
24.723	Acetic acid, cyano-	0,035
26.311	3,3-Dimethylpiperidine	0,449
30.201	3-Propoxyamphetamine	0,033
31.741	3-Propoxyamphetamine	0,035
31.810	L-Alanine-4-nitroanilide	0,040
35.501	3-Propoxyamphetamine	0,033
41.076	L-Alanine-4-nitroanilide	0,037
43.131	L-Alanine-4-nitroanilide	0,037
45.365	3-Propoxyamphetamine	0,043
46.355	1-Octadecanamine, N-methyl-	0,035
46.534	3-Propoxyamphetamine	0,034

**Компоненты пиролизного масла,
идентифицированные ГХ-МС методом**

Таблица П2.1. Химический состав пиролизного масла, полученного в среде азота из отработанных автомобильных шин, определенный ГХ-МС методом с достоверностью идентификации соединений с масс-спектрами в библиотеке NIST17 без использования экстракционной пробоподготовки (исходный экстракт)

Rt, мин	Соединение	S, %
4.712	2,4-Hexadiene, 2,5-dimethyl-	0,12
5.070	(E,E,E)-2,4,6-Octatriene	0,10
5.393	Ethylbenzene	2,02
5.606	p-Xylene	14,82
6.032	Styrene	5,57
6.651	Benzene, (1-methylethyl)-	0,72
7.077	2,6-Dimethyl-1,3,6-heptatriene	0,04
7.235	Benzene, propyl-	0,15
7.393	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	1,9
7.448	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	3,3
7.545	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	0,30
7.716	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	0,20
7.785	.alpha.-Methylstyrene	2,67
8.053	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	4,04
8.129	Benzene, 1-ethenyl-3-methyl-	0,53
8.527	Benzene, 1,2,4-trimethyl-	1,36
8.610	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	1,93
8.692	D-Limonene	2,45
8.782	Benzene, cyclopropyl-	0,61

Продолжение табл. П2.1

8.954	Indene	1,6
9.050	Benzene, 1-methyl-3-propyl-	0,25
9.160	o-Cymene	1,98
9.304	Benzene, 1-methyl-2-propyl-	0,15
9.483	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	0,09
9.531	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-	1,9
9.593	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethenyl)-	0,16
9.641	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	0,38
9.751	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	1,71
9.923	Indene, 1-dimethyl-	1,9
10.074	Indene, 2-dimethyl-	2,65
10.143	7-Ethylidenebicyclo[4.2.1]nona-2,4-diene	0,22
10.246	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	1,11
10.328	Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	0,26
10.418	(E)-1-Phenyl-1-butene	0,14
10.466	Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	0,12
10.583	Benzene, 1-ethenyl-4-ethyl-	0,93
10.768	Benzene, 1-methyl-1,2-propadienyl-	3,57
10.871	2-Methylindene	2,12
10.954	Cyclopropylphenylmethane	0,12
11.009	1,4-Dihydronaphthalene	0,27
11.112	1H-1,5-Benzodiazepine, 2,3,4,5-tetrahydro-	0,07
11.181	Benzene, (1,2-dimethyl-1-propenyl)-	0,09
11.215	1H-Indene, 2,3-dimethyl-	0,11
11.360	Naphthalene	2,4
11.483	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	0,71
11.573	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-	0,04
11.662	1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol	0,05

Продолжение табл. П2.1

11.806	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	0,09
11.854	Benzene, (2-methyl-1-butenyl)-	0,12
11.958	Benzothiazole	1,02
12.026	Benzene, (1-ethyl-1-propenyl)-	0,25
12.129	2-Ethyl-1-H-indene	0,10
12.178	1H-Indene, 1-ethenyl-2,3-dihydro-	0,06
12.301	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	0,26
12.391	1H-Indene, 4,7-dimethyl-	1,37
12.473	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	1,07
12.576	Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl-	1,68
12.659	Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl-	0,09
12.700	Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl-	0,18
12.762	(1-Methylpenta-2,4-dienyl)benzene	0,57
12.851	1H-Indene, 1-ethylidene-	0,14
12.892	Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl-	0,09
12.934	Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl-	0,32
13.044	Naphthalene, 2-methyl-	2,91
13.106	1,2,3-Trimethylindene	0,11
13.174	1H-Indene, 2,3-dimethyl-	1,56
13.264	Naphthalene, 1-methyl-	1,91
13.346	Benzene, 1,3,5-trimethyl-2-(1-methylethenyl)-	0,06
13.401	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-	0,26
13.518	Benzocycloheptatriene	0,20
13.655	Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-	0,20
13.731	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	0,29
13.779	(1-Methylpenta-2,4-dienyl)benzene	0,05
13.855	Benzene, 1,2-bis(1-buten-3-yl)-	0,05
13.903	(1-Methylpenta-1,3-dienyl)benzene	0,28

Продолжение табл. П2.1

13.965	1,2,3-Trimethylindene	1,3
14.082	1,6,7-Trimethylindene	0,29
14.144	(1-Methylpenta-1,3-dienyl)benzene	0,12
14.178	Biphenyl	0,27
14.240	Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-	0,18
14.322	Benzene, 2,5-cyclohexadien-1-yl-	0,39
14.398	Naphthalene, 2-ethyl-	1,18
14.487	Naphthalene, 1,2-dihydro-3,5,8-trimethyl-	0,17
14.570	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	1,32
14.625	Benzene, (2,4-cyclopentadien-1-ylidenemethyl)-	0,08
14.728	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	1,17
14.797	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	1,33
14.879	Naphthalene, 2-ethenyl-	0,31
14.989	Quinoline, 2,6-dimethyl-	1,46
15.154	Biphenylene	0,22
15.181	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	0,20
15.291	Naphthalene, 1,4-dihydro-2,5,8-trimethyl-	0,17
15.546	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	0,91
15.635	Pentadecane	0,06
15.676	1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	0,29
15.718	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	0,05
15.814	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	0,68
15.910	Naphthalene, 1,4-dihydro-2,5,8-trimethyl-	0,17
16.027	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	0,12
16.061	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	0,18
16.158	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	1,24
16.213	4,6,8-Trimethylazulene	0,11
16.329	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	0,70

Продолжение табл. П2.1

16.391	4,6,8-Trimethylazulene	0,25
16.460	1-Isopropenylnaphthalene	0,05
16.508	1-Isopropenylnaphthalene	0,10
16.570	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	0,09
16.756	Fluorene-9-methanol	0,74
16.831	Fluorene	0,69
16.962	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	0,56
17.051	Naphthalene, 1-(2-nitro-2-propenyl)-	0,54
17.182	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	0,21
17.251	Fluorene	0,31
17.409	Benzene, 1,3,5-tris(1-methylethyl)-	0,10
17.711	N-Ethyl-2-methyl-4-nitroaniline	0,06
17.780	4,4'-Dimethylbiphenyl	0,10
17.931	1,3,5,7-Cyclooctatetraene, 1-phenyl-	0,27
18.007	Ethyl 5-chloro-2-nitrobenzoate	0,37
18.055	1,1'-Biphenyl, 3,4'-dimethyl-	0,17
18.172	9H-Fluorene, 2-methyl-	0,52
18.227	9H-Fluorene, 2-methyl-	0,36
18.337	Naphthalene, 1,2,3,4-tetramethyl-	0,55
18.440	1,4-Methanonaphthalene, 1,4-dihydro-9-(1-methylethylidene)-	0,07
18.522	(E)-Stilbene	0,16
18.591	5-Allyl-4-hydroxy-6-methyl-2-(methylthio)pyrimidine	0,07
18.625	3H-Benz[e]indene, 2-methyl-	0,08
18.735	9H-Fluorene, 9-methyl-	0,10
18.832	9H-Fluorene, 2-methyl-	0,06
18.921	Pentacyclo[6.4.0.1(1,8).1(2,7)]tetradeca-3,5,9,11-tetraene, anti-	0,05

Продолжение табл. П2.1

19.031	9-Hydroxy-4-fluorenylethylene oxide	0,04
19.107	Anthracene	0,55
19.402	9H-Fluorene, 2,3-dimethyl-	0,26
19.464	Tetracyclo[4.2.1.0(3,7).0(2,9)]non-4-ene, 4-phenyl-	0,12
19.643	N-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxyiminoacetamide	0,14
19.691	Naphthalene, 2-(1-cyclopenten-1-yl)-	0,08
19.753	Naphthalene, 2-(1-cyclopenten-1-yl)-	0,09
19.808	Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl-	0,05
19.945	N-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxyiminoacetamide	0,08
20.083	N-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxyiminoacetamide	0,11
20.144	Naphthalene, 2-(1-cyclopenten-1-yl)-	0,10
20.289	Phenanthrene, 1-methyl-	0,17
20.351	Phenanthrene, 2-methyl-	0,20
20.461	Phenanthrene, 9-methyl-	0,13
20.536	1H-Cyclopropa[1]phenanthrene, 1a,9b-dihydro-	0,12
20.598	1H-Cyclopropa[1]phenanthrene, 1a,9b-dihydro-	0,39
20.791	1-Propene, 2-(3-methylphenyl)-1-phenyl-, (Z)-	0,05
21.045	9,10-Bis(bromomethyl)anthracene	0,14
21.086	[14]Annulene, 1,6:8,13-bis(methano)-, syn	0,11
21.464	di-p-Tolylacetylene	0,07
21.636	[14]Annulene, 1,6:8,13-bis(methano)-, syn	0,25
21.698	Phenanthrene, 2,7-dimethyl-	0,13
21.767	di-p-Tolylacetylene	0,08

Окончание табл. П2.1

21.842	Dibenzo[a,e]cyclooctene	0,18
21.966	1-Ethyl-2-methylphenanthrene	0,22
22.090	9-Phenyl-5H-benzocycloheptene	0,12
22.200	10,18-Bisnorabieta-5,7,9(10),11,13-pentaene	0,09
22.482	Pyrene	0,31
22.743	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	0,17
23.032	Isoindole-1,3-dione, 2-[2-(2H-tetrazol-5-yl)ethyl]-	0,10
23.169	4-Chloro-2,6,8-trimethyl-quinolinyl-5-amine	0,05
23.300	Phenanthrene, 1-methyl-7-isopropyl-	0,86
23.492	Pyrene, 1-methyl-	0,15
23.561	Pyrene, 1-methyl-	0,04
23.636	Pyridine, 2,4,6-tris(1,1-dimethylethyl)-	0,03
23.774	Pyrene, 1-methyl-	0,08
23.836	Pyrene, 1-methyl-	0,08
23.911	1-Methyl-4-p-tolyl-naphthalene	0,11
24.173	7-(1,1-Dimethylpropynoxy)-4-methoxyfuro[2,3-b]quinoline	0,04
24.516	Pyrene, 1,3-dimethyl-	0,17
25.376	Chrysene	0,05
25.527	Benzocyclopentene, 4,5,6,7-tetraethyl-1-methyl-	0,04
27.397	Phenol, 2,4-bis(1-methyl-1-phenylethyl)-	0,08

Таблица П2.2. Химический состав водорастворимой фракции пиролизного масла

Rt, мин	Соединение	S, %
4.156	Cyclopentanone	0,336
4.541	Acetic acid, butyl ester	1,542
5.434	5-Cyano-1-pentene	0,544
5.750	Cyclohexanecarbonitrile, 2-hydroxy-, trans-	0,379
5.757	Hexanenitrile	0,249
6.129	Cyclohexanone	0,586
6.287	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,519
6.830	Bicyclo[3.1.0]hexan-3-one	0,171
7.022	Pyridine, 2,3-dimethyl-	0,008
7.414	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0,318
7.558	cis-1,5-Cyclooctanediol	0,005
7.634	Phenol	0,354
7.648	Aniline	4,645
8.033	2-Methyl-benzaldoxime	0,110
8.170	Acetamide, N,N-diethyl-	0,012
8.177	2-Ethoxyethyl, diethylamine	0,038
8.727	cis,cis-1,4-Dicyano-1,3-butadiene	0,654
8.734	2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	0,105
8.734	Spiro[2.4]heptan-4-one	0,124
8.899	Guanidineacetic acid	0,013
8.940	Benzene, 1-propynyl-	0,068
8.995	Phenol, 2-methyl-	0,314
9.153	2-Cyclopenten-1-one, 3,5,5-trimethyl-	0,083
9.167	2(3H)-Benzofuranone, hexahydro-3-methylene-	0,007
9.242	1,2-Ethanedithiol	0,004
9.249	Formic acid phenyl ester	0,015

Продолжение табл. П2.2

9.297	Acetophenone	0,044
9.359	p-Cresol	0,381
9.366	Pyridine, 2,3-dimethyl-	0,018
9.627	Phenol, 2-methoxy-	0,069
9.634	2-Hydrazinopyridine	0,033
9.717	Benzaldehyde, 4-methyl-, oxime	0,003
9.806	Bicyclo[3.2.1]octan-3-one	0,024
9.820	Pyrazinoic acid	0,022
9.889	1H-1,2,4-Triazole-3-carboxaldehyde, 5-methyl-	0,018
9.895	Benzenemethanamine, 3-methyl-	0,006
9.964	Phenol, 2,6-dimethyl-	0,102
9.971	Phenol, 2,6-dimethyl-	0,514
9.971	Benzene, 1-methoxy-2-methyl-	0,055
10.081	5H-1-Pyridine, 6,7-dihydro-	0,038
10.081	1H-Pyrazole, 4,5-dihydro-3-methyl-	0,001
10.143	Benzoxazole, 2-methyl-	0,047
10.205	4(1H)-Pyridinone, 2,3-dihydro-1-methyl-	0,171
10.329	Cyclohexanone, 4-ethenyl-	0,018
10.397	Pyrimidine, 4-hydroxy-	0,206
10.404	Phenol, 2-ethyl-	0,121
10.493	2-Phenylethanamidine	0,013
10.521	Hexanamide	0,225
10.535	5-Carbamoyl-pentanoic acid ethyl ester	0,014
10.597	Phenol, 2,4-dimethyl-	0,131
10.741	1H-Pyrrole-2-acetonitrile, 1-methyl-	0,150
10.755	Benzenamine, N,N-dimethyl-	0,009
10.817	4-Cyanobenzoic acid, undecyl ester	0,013
10.872	Phenol, 4-ethyl-	0,032

Продолжение табл. П2.2

10.940	Acetamide, N-butyl-	0,043
11.085	4,7-Methano-1H-indene, octahydro-	0,237
11.085	4,7-Methano-1H-indene, octahydro-	0,143
11.098	Pentanedinitrile, 2-methyl-	0,912
11.208	3,5-Dimethylthiophenol	0,003
11.215	Phenol, 3,4,5-trimethyl-	0,240
11.236	Acetamide, N-methyl-	0,088
11.305	Creosol	0,243
11.311	Phenol, 3-ethyl-	0,094
11.421	Pyridine, 2-pentyl-	0,057
11.470	2,4(3H,5H)-Furandione, 3,5-dimethyl-	0,035
11.476	2-Pyrrolidinone, 1-ethenyl-	1,015
11.545	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	0,792
11.593	1H-Purine, 8-methyl-	0,288
11.635	1,3-Oxazolidine, 4-methyl-2-(4-methylphenyl)-5t-phenyl-	0,032
11.641	Phenol, 4-(2-propenyl)-	0,004
11.717	Phenol, 2-propyl-	0,043
11.758	Benzene, (ethenyloxy)-	0,016
11.765	1,2,4-Triazolo[4,3-a]pyridin-3(2H)-one, 5-methyl-	0,007
11.813	Phenol, 2-ethyl-4-methyl-	0,126
11.813	Phenol, 3-(1-methylethyl)-	0,010
11.875	2(3H)-Benzofuranone, hexahydro-7a-methyl-	0,030
11.889	2H-Azepin-2-one, hexahydro-1-methyl-	0,124
11.937	Benzothiazole	1,517
12.088	Phenol, 2-ethyl-5-methyl-	0,251
12.109	Quinoline	0,030

Продолжение табл. П2.2

12.123	2-Methyl-6-tridecylpyridine	0,172
12.171	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	0,057
12.239	Caprolactam	0,368
12.459	Pyrazine, 2-methyl-6-propyl-	0,034
12.480	Phenol, 2,4,5-trimethyl-	0,253
12.535	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	0,110
12.590	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	0,155
12.645	Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	0,206
12.645	1H-Purine, 8-methyl-	0,074
12.707	Thiazole, 2,5-diethyl-	0,102
12.707	1H-Inden-1-one, 2,3-dihydro-	0,029
12.789	Acetamide, N-cyclohexyl-	0,166
12.803	Benzenamine, N-ethyl-3-methyl-	0,055
12.824	3-Methyl-4-isopropylphenol	1,385
12.858	Heptanedinitrile	0,097
12.899	4-Formyl-3,5-dimethyl-1H-pyrrole-2-carbonitrile	0,154
12.906	Pyrazine, 2,5-dimethyl-3-(2-propenyl)-	0,057
12.947	Phenol, 2,4,6-trimethyl-	0,174
12.961	Benzothiazole, 2-methyl-	0,031
13.051	Quinoline, 5,6,7,8-tetrahydro-3-methyl-	0,028
13.078	Hexanamide, N-allyl-	0,024
13.092	2,5-Diethylphenol	0,074
13.099	2-Methyl-6-propylpyridine	0,057
13.133	Quinoline, 2-methyl-	0,210
13.140	Quinoline, 2-methyl-	0,028
13.181	Hexestrol	0,050
13.271	Quinoline, 7-methyl-	0,016
13.291	2-Methyl-6-propylphenol	0,104

Продолжение табл. П2.2

13.339	Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)-	0,008
13.374	Phenol, 4-(1-methylpropyl)-	0,052
13.415	4(1H)-Quinazolinone	0,071
13.415	4(1H)-Quinazolinone	0,064
13.504	2-Amino-4-methylpyrrole-3-carbonitrile	0,044
13.511	Pyrazine, 2-methyl-6-(1-propenyl)-, (Z)-	0,042
13.594	Benzenemethanol, 4-(1,1-dimethylethyl)-	0,571
13.594	Phenol, 2,6-dimethoxy-	0,057
13.594	Phosphonoselenoic difluoride	0,050
13.704	Phenol, 4-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-	0,751
13.711	Benzofuran, 7-methyl-	0,035
13.717	Benzoic acid, 2-ethyl-, methyl ester	0,013
13.765	Isoquinoline, 7-methyl-	0,034
13.820	Benzenemethanol, 4-(1,1-dimethylethyl)-	0,200
13.869	Quinoline, 4-methyl-	0,074
13.875	Propanamide, N-cyclohexyl-	0,061
13.910	Phenol, 2-(2-methyl-2-propenyl)-	0,284
13.924	Phenylguanidine mononitrate	0,013
13.979	Benzene, 1-methoxy-4-(1-methylpropyl)-	0,071
14.020	1H-Benzimidazol-5-amine, 2-methyl-	0,006
14.061	1-Propanone, 1-(4-methoxyphenyl)-	0,053
14.095	Quinoline, 4-methyl-	0,079
14.109	(3H,6H)Thieno[3,4-c]isoxazole, 3a,4-dihydro-6-methyl-	0,031
14.178	1H-Indole, 5-methyl-	0,044
14.178	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-6-methoxy-	0,029
14.192	6-Methyl-4-indanol	0,115
14.233	Octanedinitrile	0,059

Продолжение табл. П2.2

14.247	Piperidine, 1-(4-methyl-4-penten-2-ynyl)-	0,391
14.295	2-Furancarboxylic acid, tetrahydro-3-methyl-5-oxo-, methyl ester	0,064
14.295	2(1H)-Azulenone, 4,5,6,7,8,8a-hexahydro-8a-methyl-, (S)-	0,029
14.384	2-Propenoic acid, 3-phenyl-	0,043
14.398	6-tert-Butyl-2,4-dimethylphenol	0,181
14.446	Pentanedioic acid, 3-ethyl-3-methyl-	0,021
14.453	Ethanone, 1-[4-(1-methylethyl)phenyl]-	0,024
14.515	N-Acetyl-L-tyrosinamide	0,159
14.570	1H-Isoindole, 3-methoxy-4,7-dimethyl-	0,524
14.604	Pyrazine, 2,5-dimethyl-3-(1-propenyl)-, (E)-	0,043
14.632	3(2H)-Isothiazolone, 2-methyl-	0,021
14.666	Pyrido[2,3-d]pyrimidine, 4-methoxy-	0,017
14.666	1H-Isoindole-1,3(2H)-dione, 2-methyl-	0,279
14.831	Ethanone, 1-(2,3,4-trimethylphenyl)-	0,137
14.941	Quinoline, 2,4-dimethyl-	8,101
15.016	2(1H)-Quinolinone, 6-amino-3,4-dihydro-	0,046
15.023	Cyclohexanamine, N-cyclohexylidene-	0,099
15.065	Quinoline, 2,3-dimethyl-	0,208
15.106	Anisole, o-(1-ethylvinyl)-	0,051
15.113	Quinazoline, 2,4-dimethyl-	0,041
15.161	Pyridine, 2-phenyl-	0,062
15.209	Phthalimide	0,294
15.285	2,4,8-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline	0,044
15.298	Benzene, 1-isocyanato-3-methyl-	0,030
15.381	Acetamide, N-(1-phenylethyl)-	0,082
15.381	Quinoline, 1,2,3,4-tetrahydro-2,2,4,8-tetramethyl-	0,044

Продолжение табл. П2.2

15.388	s-Triazolo[4,3-a]pyridine, 3-ethyl-5-methyl-	0,021
15.436	Pyrrolidine-3-carboxamide, 5-oxo-1-(4-tolyl)-N-(2,5-dimethylphenyl)-	0,032
15.470	Benzo-furan, 2,3-dihydro-2,2,5,6-tetramethyl-	0,059
15.525	Benzoxazole, 2-(isopropylamino)-	0,042
15.573	1H-Indole, 1,2,3-trimethyl-	0,099
15.594	1H-Pyrrole, 1-methyl-	0,016
15.628	1H-Inden-1-ol, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-	0,083
15.683	Methanimidamide, N,N-dimethyl-N'-(3-methylphenyl)-	0,014
15.697	Benzonitrile, 2-methoxy-6-methyl-	0,067
15.780	Quinoline, 2,4,6-trimethyl-	0,304
15.786	1,4-Methanonaphthalen-6-ol, 1,2,3,4-tetrahydro-	0,029
15.876	o-Hydroxybiphenyl	0,083
15.890	[1,1'-Biphenyl]-2-amine	0,068
15.896	2-Fluoroimidazole-4-carboxylic acid, methyl(ester)	0,038
15.972	Quinoline, 2-ethyl-4-methyl-	0,194
16.006	Quinoline, 2,3,4-trimethyl-	0,137
16.013	1-Azabicyclo[2.2.2]octane-3-carboxylic acid	0,009
16.054	1-(2,6-Dimethyl-phenyl)-1H-tetrazole	0,033
16.055	Cyclopropanamine, 2,2-dimethyl-1-phenyl-	0,026
16.116	Methanimidamide, N'-(3-chlorophenyl)-N,N-dimethyl-	0,037
16.240	Quinoline, 8-propyl-	0,043
16.247	Hexanoic acid, morpholide	0,100

Продолжение табл. П2.2

16.316	2-Propanamine, N-(phenylmethylene)-	0,077
16.316	Quinoline, 2,4,6-trimethyl-	1,272
16.405	1H-1,3-Benzimidazole-5,6-diamine, 1,2-dimethyl-	0,025
16.481	3-Pentenamide, N,N-diethyl-	0,035
16.487	7-Methyl-1-naphthol	0,037
16.488	N-Phenylcyclohexylamine	0,074
16.522	Benzidine	0,101
16.563	1H-Indene-4-methanol, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-	0,048
16.577	Quinaldonitrile, 3-hydroxy-	0,018
16.618	3,4-Dihydro-2-[1H]quinoxalinone	0,013
16.632	Ethanone, 1-benzo(b)thien-3-yl-	0,012
16.742	m-(1-Cyanoethyl)benzoic acid	0,032
16.776	1H-Purine, 8-methyl-	0,379
16.824	1,2-Bis(3,5-dimethoxyphenyl)-2-hydroxy-ethanone	0,041
16.907	3-Methyl-4,4'-bi(1,2,4-triazole)	0,014
16.934	2-(2-Aminoethyl)-4-amino-6-dimethylamino-s-triazine	0,027
17.010	2,3-Dihydro-7-methylfuro(2,3-b)quinoline	0,194
17.037	[1,1'-Biphenyl]-2-methanol	0,105
17.065	Diethyl-.alpha.-naphthylamine	0,148
17.079	3-Azabicyclo[3.3.1]nonan-9-one, 3-methyl-	0,005
17.120	2-Cycloheptylidenepropanedinitrile	0,008
17.127	5,8-Dimethoxy-2,4-dimethylquinoline	0,033
17.161	O,O'-Bis[diphenylcarbamyl]terephthalic dihydroxamic acid	0,015
17.168	1,2,3,4-Tetrahydrophenazine	0,018

Продолжение табл. П2.2

17.182	Quinoline, 2,3,4-trimethyl-	0,062
17.237	Non-1-yn-5-en-9-aldehyde, 4-carbethoxy-	0,006
17.264	Glutaric acid, 2-(2-bromophenyl)ethyl ethyl ester	0,112
17.306	Carbonic acid, methyl phenyl ester	0,006
17.340	m-(1-Cyanoethyl)benzoic acid	0,021
17.340	Ethanamine, N-ethyl-N-nitro-	0,004
17.388	1-Neopentyl-2-phenylaziridine	0,017
17.388	Methyl 2-diethylamino-3-methyl-but-2-enoate	1,051
17.450	Precocene I	0,037
17.484	2-Aminothiophenol, N,N,S-trimethyl-	0,004
17.539	Cyclohexanamine, 2-phenyl-	0,025
17.560	1,2-Dihydro-5-acenaphthylenamine	0,107
17.649	1H-Indene-4-carboxylic acid, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-, methyl ester	0,008
17.670	3-Ethoxy-4-methoxybenzaldehyde	0,046
17.677	2(3H)-Benzothiazolone	0,134
17.759	[1,1'-Biphenyl]-2,2'-diamine	0,027
17.773	2,4-Dimethyl-6-phenylpyridine	0,359
17.938	Benzene, [(2-methylenecyclopropyl)thio]-	0,027
17.979	3-Chloro-N-trimethylsilylaniline	4,338
18.007	1-Naphthol, 5,7-dimethyl-	0,086
18.062	1-Phenyl-hexa-1,5-dione	0,031
18.117	4-Ethylphenoxyacetic acid	0,007
18.151	3-Carboxyethyl-2(1H) quinoxalinone	0,008
18.282	1-Naphthol, 5,7-dimethyl-	0,080
18.295	3H-Imidazo(4,5-f)quinoline, 2-amino-3-methyl-	0,044
18.309	2-Allylhexahydro-2H-azepine-2-thione	0,017

Продолжение табл. П2.2

18.378	Diethyl-.alpha.-naphthylamine	0,080
18.385	4(1H)-Quinolinone, 3-methoxy-1-methyl-	0,007
18.412	7-methyl-2,3,4,5,6,7-hexahydrocyclopent[b]azepin-8(1H)-one	0,010
18.426	Pyrimidine, 5-methyl-2-phenyl-	0,130
18.453	5,5,-Diethyl-4-thioxodihydropyrimidine-2,6-dione	0,092
18.454	Tetrahydropyrazol-3-one, 5-[3-chlorophenyl]-	0,004
18.474	10H-Phenothiazine, 10-methyl-	0,304
18.488	N-Isopropyl-3-phenylpropanamide	0,006
18.543	2,5-Dimethyl-3-phenylfuran	0,013
18.577	1-Cyclohexene-1-butanol, 2,6,6-trimethyl-	0,006
18.646	2-Amino-4,5-dimethoxybenzoic acid	1,563
18.653	5H-Pyrido[3',4':4,5]cyclopenta[1,2-b]pyridin-5-one	0,017
18.715	1-Naphthol, 2,5,8-trimethyl-	0,012
18.790	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-2-phenyl-	0,028
18.790	3-(Dimethylamino)-1-(2-furyl)prop-2-en-1-one	0,004
18.852	Desmetryn	0,057
18.893	4-Acetamidobutyric acid	0,002
18.900	3-Ethyl-1,2-dihydro-1-methyl-2-oxoquinoxaline	0,012
18.935	2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyde	0,013
18.942	Benzaldehyde, 2-methoxy-	0,011
19.003	2,3,4,5-Tetrahydro-3,3,5-trimethyl-3H-benz[2]azepine	0,016
19.058	2,6-Dimethoxyphenol, trimethylsilyl ether	0,087

Продолжение табл. П2.2

19.079	Benzoic acid, 3-(dimethylamino)-, methyl ester	0,015
19.127	1,2-Cyclohexanedione	0,007
19.148	1-Naphthol, 2,5,8-trimethyl-	0,054
19.168	Phenanthridine	0,037
19.203	Propanoic acid, 3-(1,2,3,5,6,11b-hexahydro-11H-pyrrolo[2,1-a]-beta.-carbolin-11b-yl)-, methyl ester	0,079
19.210	12-Oxatetracyclo[5,2,1,1(2,6).1(4,10)]dodecan-11-one	0,022
19.216	3-Indoleacetonitrile, 7-methoxy-	0,028
19.272	5-Dimethylamino-1-penten-3,5-dione	0,005
19.292	Acridine	0,042
19.368	Benzeneacetic acid, .alpha.-ethyl-, methyl ester	0,007
19.416	Benzene, 1-dimethylamino-4-(2,2-dicyanoethenyl)	0,078
19.430	3-Amino-4-methyl-6-phenylpyridazine	0,007
19.526	3H-Imidazole-4-carboxylic acid, 2,3-dimethyl-5-nitro-	0,007
19.711	Naphtho[2,3-d]-1,3,2-dioxaborole, 2-ethyl-	0,025
19.725	2-Propenoic acid, 3-(3-fluorophenyl)-, ethyl ester	0,004
19.794	2,3-Dimethyl-4-biphenylamine	0,048
19.849	Acridine, 1,2,3,4-tetrahydro-4,9-dimethyl-	0,045
19.931	4-(1-methyl-1-cyclobutyl)phenol	0,022
19.952	2-t-Butyl-4-quinolinealdehyde	0,108
20.007	2-Acetyl-6-methoxynaphthalene	0,013
20.124	2-Propenoic acid, 3-(2-naphthalenyl)-	0,015
20.241	2-Hydroxy-10H-acridin-9-one	0,053

Продолжение табл. П2.2

20.282	2(3H)-Furanone, 3-(dihydro-2(3H)-furanilydene)dihydro-	0,074
20.323	1-Phenyl-3-hydroxy-2-fluoropropene-1	0,004
20.358	Benzo[f]quinoline, 2-methyl-	0,048
20.392	4-Phenylbenzamide	0,003
20.419	1,4-Dicyano-2-cyclopropylmethylbenzene	0,014
20.550	Benzonitrile, 2-(4-methylphenyl)-	0,026
20.578	1-(Hydrazinocarbonylmethyl)-1-phenylthiourea	0,013
20.578	1,12-Dodecanediamine	0,007
20.605	9-Vinylcarbazole	0,007
20.674	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,006
20.736	3-Butenamamide	0,003
20.811	Naphtho[1,2-b]furan-4,5-dione, 2-methyl-	0,009
20.811	1H-Azepin-1-amine, N-ethylidenehexahydro-	0,036
20.901	1,3,5-Triazine-2,4-diamine, N,N'-diethyl-6-methoxy-	0,009
20.997	Quinoline, 6-methyl-2-phenyl-	0,053
21.031	2-Methyl-5-nitroindole-3-carboxaldehyde	0,003
21.073	3-Butenamamide	0,003
21.169	Pyrimethanil	0,005
21.224	2-Aziranecarbonitrile, 1-formyl	0,004
21.244	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,006
21.265	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,002
21.272	2-Ethylacridine	0,024
21.437	o-Hydroxybenzaldehyde thiosemicarbazone	0,027

Продолжение табл. П2.2

21.437	2-Amino-4-cyanomethyl-6-morpholino-1,3,5-triazine	0,018
21.519	4-Cyclohexene-1,2-dicarboximide, N-butyl-, cis-	0,033
21.540	Dimethyl-(2-thioxo-[1,3,2]dioxaphosphan-2-yl)-amine	0,005
21.547	1,1-Cyclopropanedicarboxamide	0,004
21.664	m-Trifluoromethoxybenzoic acid	0,005
21.739	4-(2-Acetyl-5,5-dimethylcyclopent-2-enylidene)butan-2-one	0,004
21.801	Pyridine-3-carboxamide, 4-trifluoromethyl-2-hydroxy-	0,003
21.891	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,003
21.980	Thiophene, 2-(methylseleno)-5-(methylthio)-	0,018
22.062	Benzenamine, 4,4'-methylenebis-	0,028
22.083	1-Hexanol, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-	0,017
22.145	2-[4-Chlorophenyl]-N,N-dimethyl-5-pyrimidinamine	0,024
22.165	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,002
22.207	1,1-Cyclopropanedicarboxamide	0,018
22.241	1,4-Benzenediamine, N-(1-methylethyl)-N'-phenyl-	0,071
22.365	Hydroxycyprazine	0,012
22.695	2-Propen-1-one, 1-cyclopropyl-	0,001
22.915	3-Butenamide	0,010
22.963	2-Benzothiazolamine, N-cyclohexyl-	0,013
23.100	N-Isopropyl-3-phenylpropanamide	0,004

Окончание табл. П2.2

23.155	1H-Pyrazole-4-carboxylic acid, 5-amino-3-(2-fluorophenylamino)-, amide	0,006
23.176	N-Isopropyl-3-phenylpropanamide	0,003
23.190	Acetic acid, cyano-	0,002
23.520	Methanone, (2-amino-5-chlorophenyl)phenyl-, oxime	0,006
23.616	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenedrazone	0,003
23.726	Pterin-6-carboxylic acid	0,002
23.781	1-Propanamine, N,2-dimethyl-N-nitroso-	0,002
23.808	Pterin-6-carboxylic acid	0,001
23.856	Pyrrolidine-3-carboxylic acid, 1-(4-tert-butylphenyl)-5-oxo-	0,022
24.076	4-Aminobutanoic acid	0,009
24.090	1H-Benzimidazole, 2-ethyl-4-nitro-6-(trifluoromethyl)-	0,008
24.207	[2](1,4)Naphthaleno[2](2,6)pyrazinophane	0,047
24.351	1,4-Benzenediamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-	0,016
24.702	3-Butenamide	0,003
24.750	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenedrazone	0,003
25.039	4,6-Diamino-1-[4-chloro-o-tolyl]pyrazolo[3,4-d]pyrimidine	0,004
25.176	Acridine, 9-phenyl-	0,075
27.390	Pyrimidine-2,4(1H,3H)-dione, 1-(3,5-ditert-butyl-4-hydroxybenzyl)-	0,026

Таблица П2.3. Химический состав гликоль-растворимой фракции пиролизного масла

Rt, мин	Соединение	S, %
4.664	1,3-Dimethyl-1-cyclohexene	0,019
5.152	Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ol, 2-ethenyl-	0,009
5.372	Ethylbenzene	2,3
5.565	p-Xylene	5,6
5.998	Styrene	9,4
6.479	2-Amino-2-butenedinitrile	0,12
6.486	4-Pentenenitrile, 2-methylene-	0,13
6.630	Benzene, (1-methylethyl)-	0,24
6.933	1,3-Cyclopentadiene, 5-(1-methylethylidene)-	0,07
7.063	Benzeneethanol, .beta.-ethenyl-	0,08
7.070	Benzene, 1,1'-(1-ethenyl-1,3-propanediyl)bis-	0,042
7.221	Benzene, propyl-	0,12
7.366	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	1,1
7.696	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	0,24
7.758	.alpha.-Methylstyrene	3,19
7.778	Benzonitrile	2,5
8.005	Benzene, 1-ethenyl-4-methyl-	2,7
8.005	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	2,7
8.500	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	1,1
8.576	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	1,34
8.754	Indane	0,75
8.926	Indene	2,6
9.139	o-Cymene	1,12
9.139	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	0,67
9.284	1,4-Dioxaspiro[4.5]decane	0,5

Продолжение табл. П2.3

9.290	Benzonitrile, 2-methyl-	0,3
9.462	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	0,049
9.469	Benzene, 1-methyl-3-(1-methylethyl)-	0,102
9.510	Benzene, 1-ethyl-2,4-dimethyl-	0,381
9.565	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	0,144
9.614	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	0,712
9.620	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0,172
9.723	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	0,849
9.724	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	0,780
9.916	Benzonitrile, 4-methyl-	0,102
10.053	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	0,137
10.129	Benzoxazole, 2-methyl-	0,231
10.218	1,3,8-p-Menthatriene	0,433
10.225	o-Cymene	0,834
10.308	Benzene, 2-butenyl-	0,185
10.308	Bicyclo[4.2.0]octa-1,3,5-triene, 2,4-dimethyl-	0,201
10.404	Benzene, (2-methylcyclopropyl)-	0,206
10.445	Benzene, (2-methyl-1-propenyl)-	0,310
10.452	1-Penten-3-yne, 2-methyl-	0,250
10.562	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	0,657
10.562	3a,6-Methano-3aH-indene, 2,3,6,7-tetrahydro-	0,476
10.734	Benzene, 1-methyl-1,2-propadienyl-	3,628
10.796	Benzene, 1-butynyl-	0,622
10.830	2-Methylindene	2,703
10.933	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	0,334
10.988	1-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydronaphthalene trifluoroacetate ester	0,318

Продолжение табл. П2.3

10.988	1,4-Dihydronaphthalene	0,349
11.057	1,4-Cyclohexadiene, 3-ethenyl-1,2-dimethyl-	0,032
11.153	2,2-Dimethylindene, 2,3-dihydro-	0,130
11.153	Benzene, (1,2-dimethyl-1-propenyl)-	0,155
11.325	Naphthalene	3,870
11.456	Pyrimidine, 2,4,6-trifluoro-	0,599
11.463	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	0,708
11.559	Bicyclo[3.2.2]non-8-en-6-ol, (1R,5-cis,6-cis)-	0,123
11.607	1,4-Methanonaphthalen-9-ol, 1,2,3,4-tetrahydro-	0,179
11.634	Pyridine, 4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-	0,179
11.786	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	0,102
11.793	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	0,081
11.930	Benzothiazole	4,785
12.109	1-Phenyl-1-pentyne	0,052
12.109	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	0,070
12.164	1H-Indene, 1-ethenyl-2,3-dihydro-	0,085
12.164	1H-Cyclopropa[b]naphthalene, 1a,2,7,7a-tetrahydro-	0,100
12.274	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	0,259
12.281	2-Ethyl-1-H-indene	0,184
12.363	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	0,950
12.363	1H-Indene, 4,7-dimethyl-	0,954
12.439	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	1,018
12.535	Benzene, 1-cyclopenten-1-yl-	0,912
12.535	1H-Indene, 1-ethenyl-2,3-dihydro-	1,145
12.624	Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl-	0,133

Продолжение табл. П2.3

12.631	Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl-	0,112
12.734	(1-Methylpenta-2,4-dienyl)benzene	0,265
12.741	1H-Indene, 2,3-dihydro-4,6-dimethyl-	0,395
12.831	3-Dodecanol, 3,7,11-trimethyl-	0,263
12.865	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	0,364
12.954	Benzothiazole, 2-methyl-	0,358
12.996	Naphthalene, 2-methyl-	2,577
13.078	Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-	0,073
13.112	1H-Indene, 1-methyl-3-propyl-	0,218
13.222	Naphthalene, 2-methyl-	2,181
13.381	Benzene, 1,3,5-trimethyl-2-(1-methylethenyl)-	0,188
13.497	Benzocycloheptatriene	0,190
13.635	Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-	0,109
13.635	(1-Methylpenta-2,4-dienyl)benzene	0,136
13.710	Benzene, 1,3-bis(1-methylethenyl)-	0,189
13.882	1,2,3-Trimethylindene	0,134
13.882	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	0,155
13.944	Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-	0,155
13.944	1,2,3-Trimethylindene	0,102
14.047	1,2,3-Trimethylindene	0,800
14.144	Biphenyl	0,789
14.219	1-Heptadecene	0,116
14.247	Piperidine, 1-(4-methyl-4-penten-2-ynyl)-	0,391
14.288	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	0,243
14.363	Naphthalene, 1-ethyl-	0,708
14.535	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	0,789
14.590	1,4-Ethenonaphthalene, 1,4-dihydro-	0,206
14.693	Naphthalene, 1,3-dimethyl-	0,717

Продолжение табл. П2.3

14.755	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	1,051
14.845	Naphthalene, 2-ethenyl-	0,241
14.961	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	0,313
15.120	Biphenylene	0,694
15.154	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	0,341
15.436	Naphthalene, 1,4-dihydro-2,5,8-trimethyl-	0,251
15.525	1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	0,682
15.656	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	0,220
15.890	1-(4-Tolyl)-1-cyclohexene	0,267
16.006	4,6,8-Trimethylazulene	0,145
16.006	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	0,100
16.123	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	0,773
16.295	1-(2,2-Dimethylcyclopropyl)-2-phenylacetylene	0,318
16.302	3-(2-Methyl-propenyl)-1H-indene	0,323
16.364	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	0,216
16.563	Fluorene-9-methanol	0,384
16.721	Fluorene-9-methanol	0,508
16.749	Benzene, 1,4-diethyl-2,3,5,6-tetramethyl-	0,515
16.797	Fluorene	0,598
16.941	1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	0,342
16.941	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	0,428
17.003	Benzothiazole, 2-(methylthio)-	0,219
17.154	Diphenylamine	0,543
17.161	Hydrazinecarboxamide, N,N-diphenyl-	0,318
17.230	Fluorene	0,202
17.237	Naphthalene, 1-methyl-7-(1-methylethyl)-	0,141
17.429	Phenanthridine	0,083
17.539	Naphthalene, 1-methyl-7-(1-methylethyl)-	0,108

Продолжение табл. П2.3

17.910	Pentacyclo[6.4.0.1(1,8).1(2,7)]tetradeca-3,5,9,11-tetraene, anti-	0,117
18.117	9H-Fluorene, 2-methyl-	0,271
18.137	9H-Fluorene, 1-methyl-	0,201
18.199	9H-Fluorene, 9-methyl-	0,204
18.309	9H-Fluorene, 1-methyl-	0,311
19.079	Anthracene	0,391
19.079	Phenanthrene	0,339
19.203	Fluoranthene, 1,2,3,10b-tetrahydro-	0,165
19.292	Propanedinitrile, 2-(4-acetyl-3,5-dimethyl-2-pyrrolyl)methylene-	0,092
19.375	9H-Fluorene, 9,9-dimethyl-	0,161
19.375	Benzene, 1-methyl-2-(2-phenylethenyl)-	0,054
19.436	9H-Fluorene, 2,3-dimethyl-	0,064
19.436	2H-Benzimidazol-2-one, 1,3-dihydro-4,7-dimethoxy-	0,103
19.608	Anthracene, 9,10-dihydro-9,10-dimethyl-	0,109
19.780	Anthracene, 9,10-dihydro-2-methyl-	0,035
20.062	Benzene, 1-methyl-2-(2-phenylethenyl)-	0,039
20.268	Anthracene, 9-methyl-	0,073
20.323	Anthracene, 1-methyl-	0,102
20.509	Phenanthrene, 1-methyl-	0,122
20.571	Phenanthrene, 3-methyl-	0,181
21.615	Phenanthrene, 2,7-dimethyl-	0,086
21.616	9,10-Dimethylanthracene	0,096
21.939	Benzene, 1,1'-(1-methyl-2-butynylidene)bis-	0,114
21.939	Pyrene	0,078
22.076	2-Chloro-1,4-dimethoxynaphthalene	0,045

Продолжение табл. П2.3

22.076	Butanoic acid, 3-oxo-2-(phenylmethylene)-, ethyl ester	0,032
22.461	Fluoranthene	0,119
22.722	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	0,059
23.155	Cyclohexanone, 2-[(4-methoxyphenyl)methylene]-	0,024
23.272	Phenanthrene, 1-methyl-7-isopropyl-	0,255
23.458	10-Methylanthracene-9-carboxaldehyde	0,050
23.478	11H-Benzo[b]fluorene	0,037
23.643	Triphenylene, 1,2,3,4-tetrahydro-	0,025
23.740	Fluoranthene, 2-methyl-	0,009
23.815	7H-Benzanthrene	0,023
23.891	1-benzyl-3-methylnaphthalene	0,046
23.980	Dodecahydropyrido[1,2-b]isoquinolin-6-one	0,010
24.035	Carbamic acid, N-[1-(3-acetylaminoethylideneamino)-phenyl]ethyl ester	0,009
24.049	2(1H)-Naphthalenone, 4a,5,6,7,8,8a-hexahydro-6-[1-(hydroxymethyl)ethenyl]-4,8a-dimethyl-, [4ar-(4a.alpha.,6.alpha.,8a.beta.)]-	0,024
24.159	6-Aminopyridine-3-carboxamide, bis(trimethylsilyl)-	0,011
24.276	Isoindolo(1,2-b)quinazolin-10(12H)-one	0,005
24.338	1-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-1-octanone (E)-oxime	0,008
24.454	Benzenamine, 2,3,4,5-tetrachloro-	0,008
24.509	.delta.5-Androsten-3,17-dione	0,055
24.826	Ethyl 2-ethoxyquinoline-4-carboxylate	0,005
24.936	2-(2-Benzylphenoxy)ethylamine	0,005

Продолжение табл. П2.3

25.039	Cyclopent[e]-1,3-oxazine, octahydro-2-(phenylimino)-, cis-	0,012
25.087	2,5-Piperazinedione, 3-benzyl-6-isopropyl-	0,012
25.156	5-Aminosalicylic acid, 3-isobutyl-	0,002
25.204	1H-Inden-1-one, 2-(2,3-dihydro-1H-inden-1-ylidene)-2,3-dihydro-	0,009
25.238	Cyclohexane, 2-(dimethylhydrazono)-3-[4-hexenyl]-1-aci-nitro-, (E,E)-	0,009
25.286	Indole, 5-methyl-2-(4-pyridyl)-	0,010
25.321	2,3-Dimethylamphetamine	0,005
25.389	Pyridine-3-carboxylic acid, 1,2,5,6-tetrahydro-4-amino-1-benzyl-, methyl ester	0,007
25.437	N-Isopropyl-3-phenylpropanamide	0,008
25.554	Hydroxydesmethylinipramine, 2-	0,010
25.561	1-Ethanone, 1-[7-methyl-2-(trifluoromethyl)[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidin-6-yl]-	0,006
25.596	Benzenemethanamine, 4-methoxy-N,N-dimethyl-.alpha.-(dimethylamino)-	0,005
25.637	N-Methyl nicotinimidate, O-trimethylsilyl	0,009
25.692	2H,8H-Benzo[1,2-b:3,4-b']dipyran-2-one, 3,4,9,10-tetrahydro-4,8,8-trimethyl-	0,006
25.699	2-Pyridinemethanol 3,5-dichloro-4-hydroxy-6-methyl-	0,007
25.809	5-Nitro-3-cyano-2(1H)-pyridone	0,008
25.829	Isoquinoline-1-carbonitrile, 3,4-dihydro-6,7-dimethoxy-3,3-dimethyl-	0,002
25.864	2-Propenenitrile, 3,3-diphenyl-	0,005
25.898	Benzene, 1,2,3,5-tetrachloro-4,6-dimethyl-	0,005

Продолжение табл. П2.3

25.946	[1,2,4]Triazolo[1,5-a]pyrimidine-6-carboxylic acid, 4,7-dihydro-7-imino-, ethyl ester	0,005
25.974	p-(2-Amino-6-methyl-4-pyrimidinylamino)benzoic acid	0,016
26.029	4-(2-Hydroxyethyl)-2-phenyl-1,3-dioxane	0,010
26.063	Carbamic acid, ethyl-, methyl ester	0,008
26.187	5-Methyl-2-phenylindolizine	0,006
26.221	Benzoic acid, p-(dimethylsulfamoyl)-	0,003
26.249	Pentadecanoic acid	0,002
26.276	Benzenemethanamine, 4-methoxy-N,N-dimethyl-.alpha.-(dimethylamino)-	0,004
26.359	Pyrimido[5,4-E]1,2,4-triazine-5,7(6H,8H)-dione, 6,8-dimethyl-, 1-oxide	0,004
26.475	N-Isopropyl-3-phenylpropanamide	0,005
26.496	Hydroxydesmethylimipramine,2-	0,010
26.558	4,6-Dimethyl-2-propyl-1,3,5-dithiazinane	0,010
26.675	4-Pentynamide, 2-acetyl-N-(2-methoxyphenyl)-2-(2-propynyl)-	0,007
26.826	Semioxamazide	0,006
26.840	N-Isopropyl-3-phenylpropanamide	0,002
26.874	2-(2-Amino-4-methylphenylamino)-2-thioacetamide	0,005
26.943	Tocainide	0,008
27.012	Benzeneacetaldehyde, .alpha.-(phenylmethylene)-	0,003
27.156	2-Ethylacridine	0,005
27.218	Pterin-6-carboxylic acid	0,004
27.273	Pyrene, 1,2,3,3a,4,5-hexahydro-	0,008

Окончание табл. П2.3

27.300	2-Methyl-6-(5-methyl-2-thiazolin-2-ylamino)pyridine	0,007
27.452	Acetamide, 2-chloro-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(1H-pyrazol-1-ylmethyl)-	0,006
27.562	2-Propenoic acid, 3-(2,3-dimethoxyphenyl)-, (E)-	0,005
27.891	3,5-Dimethylamphetamine	0,007
28.228	1H-Indole, 6-methyl-2-phenyl-	0,007
28.593	2-[(3H-Benzoimidazol-5-ylimino)-methyl]-4-nitro-phenol	0,005
28.909	1-Methyl-3-phenylindole	0,008
30.208	Benzofuran-2-one, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4-nitro-	0,008
33.013	2-(Acetoxymethyl)-3-(methoxycarbonyl)biphenylene	0,008
34.552	Benzaldehyde, 2-nitro-, diaminomethylidenhydrazone	0,003
35.886	Acetamide, N-[4-(trimethylsilyl)phenyl]-	0,016
44.801	3-Phenyl-1-indanone	0,009

Таблица П2.4. Химический состав компонентов пиролизного масла, перешедших в ДМСО экстракт

Rt, мин	Соединение	S, %
5.372	Ethylbenzene	3,981
5.565	P-xylene	17,779
6.005	Styrene	13,585
6.637	Benzene, (1-methylethyl)-	0,512
6.939	1,3-cyclopentadiene, 5-(1-methylethylidene)-	0,116
7.063	Benzene, 2-propenyl-	0,165
7.228	Benzene, propyl-	0,180
7.366	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	1,315
7.696	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	0,305
7.757	.alpha.-methylstyrene	3,887
8.005	Benzene, 1-ethenyl-4-methyl-	4,018
8.101	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-	2,112
8.500	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	1,588
8.596	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-	1,235
8.754	Indane	0,970
8.926	Benzene, 1-propynyl-	4,541
9.139	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	0,446
9.290	3h-indazol-3-one, 1,2-dihydro-	0,171
9.462	1,4-cyclohexadiene, 3-ethenyl-1,2-dimethyl-	0,082
9.510	Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	0,152
9.565	Benzene, 2-butenyl-	0,241
9.620	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0,185
9.723	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	1,016
10.129	Benzene, (2-methyl-1-propenyl)-	0,156
10.225	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0,350

Продолжение табл. П2.4

10.308	Benzene, 4-ethenyl-1,2-dimethyl-	0,201
10.404	2,4-dimethylstyrene	0,164
10.452	Benzofuran, 7-methyl-	0,179
10.562	3a,6-methano-3ah-indene, 2,3,6,7-tetrahydro-	0,379
10.734	1h-indene, 1-methyl-	4,474
10.830	2-methylindene	3,031
10.988	Cycloprop[a]indene, 1,1a,6,6a-tetrahydro-	0,392
11.153	2,2-dimethylindene, 2,3-dihydro-	0,085
11.188	(1-methylbuta-1,3-dienyl)benzene	0,116
11.325	Naphthalene	4,542
11.456	Benzo[b]thiophene	0,390
11.559	1,3-cycloheptadiene	0,080
11.641	1h-indene, 1,1-dimethyl-	0,066
11.806	.beta.-alanine, n-benzyloxycarbonyl-, benzyl ester	0,414
11.937	Benzothiazole	0,321
12.006	Benzene, 1-pentenyl-	0,074
12.109	1h-indene, 1-ethenyl-2,3-dihydro-	0,079
12.164	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	0,099
12.287	1h-cyclopropa[b]naphthalene, 1a,2,7,7a-tetrahydro-	0,151
12.363	1h-indene, 1,3-dimethyl-	0,968
12.439	1h-indene, 1,3-dimethyl-	1,037
12.494	1h-indene, 2,3-dimethyl-	0,147
12.535	1h-indene, 1,3-dimethyl-	0,180
12.624	Naphthalene, 1,2-dihydro-6-methyl-	0,074
12.679	1h-indene, 1-ethenyl-2,3-dihydro-	0,086
12.734	Benzene, (2-cyclopropylethenyl)-	0,157

Продолжение табл. П2.4

12.865	1h-indene, 2,3-dimethyl-	0,229
12.920	1h-indene, 1,3-dimethyl-	0,241
12.995	Naphthalene, 2-methyl-	3,163
13.112	3-methylbenzothiophene	0,078
13.222	Naphthalene, 2-methyl-	2,583
13.332	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-5,7-dimethyl-	0,007
13.373	(1-methylpenta-1,3-dienyl)benzene	0,102
13.490	1h-indene, 1-ethylidene-	0,102
13.635	(1-methylpenta-2,4-dienyl)benzene	0,054
13.690	Hexa-2,4-dienylbenzene	0,156
13.765	(1-methylpenta-1,3-dienyl)benzene	0,054
13.882	1,2,3-trimethylindene	0,099
13.944	1,2,3-trimethylindene	0,079
14.047	1h-indene, 1,1,3-trimethyl-	0,402
14.143	Biphenyl	0,806
14.212	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	0,035
14.288	Benzo[b]thiophene, 3,5-dimethyl-	0,187
14.363	Naphthalene, 1-ethyl-	0,780
14.535	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	0,912
14.590	1,4-ethenonaphthalene, 1,4-dihydro-	0,202
14.693	Naphthalene, 1,5-dimethyl-	0,963
14.755	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	1,018
14.844	Naphthalene, 2-ethenyl-	0,313
14.961	Naphthalene, 2,3-dimethyl-	0,474
15.119	Biphenylene	0,552
15.154	Naphthalene, 1,2-dimethyl-	0,357
15.236	Naphthalene, 1,2-dihydro-2,5,8-trimethyl-	0,015
15.367	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	0,045

Продолжение табл. П2.4

15.436	Naphthalene, 1,8-dimethyl-	0,062
15.525	1,1'-biphenyl, 4-methyl-	0,686
15.649	1,1'-biphenyl, 2-methyl-	0,246
15.793	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	0,378
15.889	Ethanone, 1-(2,4,6-trihydroxyphenyl)-	0,125
16.006	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	0,133
16.123	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	0,463
16.295	Naphthalene, 1,4,6-trimethyl-	0,345
16.364	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	0,142
16.432	1-isopropenylnaphthalene	0,060
16.480	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	0,144
16.570	1h-phenalene	0,402
16.625	4,4'-dimethylbiphenyl	0,036
16.797	Fluorene	0,550
16.941	1-isopropenylnaphthalene	0,351
17.010	Diphenylmethane	0,211
17.161	Acetamide, n,n-diphenyl-	0,091
17.250	Methanimidamide, n'-(4-chlorophenyl)- n,n-dimethyl-	0,075
17.319	Fluorene	0,103
17.546	Cyclopentene, 1,2-dimethyl-4-methylene- 3-phenyl-	0,088
17.615	1,1'-biphenyl, 2,4'-dimethyl-	0,013
17.752	1,4,5,8-tetramethylnaphthalene	0,038
17.910	Stilbene	0,085
18.027	9h-fluorene, 2-methyl-	0,150
18.144	9h-fluorene, 1-methyl-	0,350
18.199	9h-fluorene, 2-methyl-	0,231
18.316	3h-benz[e]indene, 2-methyl-	0,266

Продолжение табл. П2.4

18.570	9h-fluorene, 2-methyl-	0,103
18.715	3-buten-2-one, 4-(4-chlorophenyl)-	0,116
18.811	3h-benz[e]indene, 2-methyl-	0,029
19.079	Dibenzo[b,e]7,8-diazabicyclo[2.2.2]octa-2,5-diene	0,297
19.203	Anthracene	0,196
19.299	6b,7,8,9,10,10a-hexahydrofluoranthene	0,026
19.374	9h-fluorene, 2,3-dimethyl-	0,113
19.436	.alpha.-methylstilbene	0,124
19.588	Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl-	0,022
19.663	.alpha.-methylstilbene	0,055
19.732	8,9-dihydrocyclopenta[def]phenanthrene	0,028
19.794	Benzene, 1-methyl-3-(2-phenylethenyl)-, (e)-	0,051
19.924	5h-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-ol, 10,11-dihydro-	0,017
20.062	Stilbene, .alpha.-methyl-, (e)-	0,040
20.137	1,3,5-trimethoxy-2-propenylbenzene	0,022
20.268	1h-cyclopropa[1]phenanthrene, 1a,9b-dihydro-	0,084
20.330	Anthracene, 9-methyl-	0,100
20.440	Anthracene, 2-methyl-	0,051
20.516	Anthracene, 1-methyl-	0,101
20.577	Anthracene, 1-methyl-	0,228
20.777	2-naphthylamine, n-cyclohexyl-1,2,3,4-tetrahydro-	0,032
20.907	5,6,7-trimethoxy-1-indanone	0,037
21.031	Naphthalene, 2-phenyl-	0,056
21.320	Protriptyline	0,031
21.368	Phenanthrene, 4,5-dimethyl-	0,054

Окончание табл. П2.4

21.450	Phenanthrene, 3,6-dimethyl-	0,016
21.492	Phenanthrene, 2,3-dimethyl-	0,011
21.615	Di-p-tolylacetylene	0,105
21.677	Anthracene, 1,4-dimethyl-	0,085
21.739	Phenanthrene, 3,6-dimethyl-	0,043
21.890	Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl-	0,004
22.076	7b-phenyl-2a,7b-dihydro-3h-cyclobuta[a]indene	0,047
22.158	1,2,3,4-tetrahydro-1-phenyl-1,2,3-methanonaphthalene	0,019
22.454	Fluoranthene	0,098
22.605	2-amino-4-cyanomethyl-6-piperidino-1,3,5-triazine	0,014
22.722	1-(4-methylphenyl)-4-phenylbuta-1,3-diene	0,038
22.860	Phenanthrene, 2,3,5-trimethyl-	0,006
23.272	Phenanthrene, 1-methyl-7-isopropyl-	0,182
23.650	Anthracene, 9-(2-propenyl)-	0,018
23.753	Pyrene, 2-methyl-	0,021
23.891	4b,5,6,12-tetrahydrochrysene	0,022
24.722	7h-benzo[c]fluorene	0,002

Таблица П2.5. Химический состав алканов и нафтенов пиролизного масла

Rt, мин	Соединение	S, %
4.197	Octane	1,59
4.843	Cyclopentane, propyl-	0,17
4.891	Cyclohexane, ethyl-	0,45
4.973	6,6-dimethylhexane	0,90
5.296	Cyclohexane, 1,2,4-trimethyl-	0,18
5.427	Octane, 4-methyl-	0,03
5.475	Heptane, 2,3-dimethyl-	0,08
5.599	Pentalene, octahydro-	1,77
5.894	Cyclohexane, 1,2,3-trimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.,3.beta.)-	0,38
6.073	Cyclohexane,1-propyl-	0,32
6.169	Nonane	2,14
6.616	2-methylbicyclo[3.2.1]octane	0,48
6.761	Cis,cis- and cis,trans-1,9- dimethylspiro[4.5]decane	1,62
7.187	Bicyclo[2.2.1]heptane, 1,7,7-trimethyl-	0,71
7.372	Octane, 2,3-dimethyl-	0,29
7.455	Bicyclo[3.1.0]hexane, 1,5-dimethyl-	11,86
7.744	Cyclohexane, 2-methylpropyl-	0,73
7.833	9-methylbicyclo[3.3.1]nonane	1,01
8.046	Cyclohexane,3-butyl-	0,26
8.108	Decane	3,98
8.321	Cyclohexane, 1,2-dimethyl-	0,04
8.417	1-methylbicyclo[3.2.1]octane	0,13
8.513	Decane, 4-methyl-	0,37
8.740	Cyclohexane, (1-methylpropyl)-	0,49
9.510	Cyclohexane, 3-pentyl-	0,20

Продолжение табл. П2.5

9.764	Adamantane	0,21
9.874	Undecane	3,21
10.019	Cis-decalin, 2-syn-methyl-	0,21
10.541	Cyclopentane, hexyl-	0,52
10.747	Cis-decalin, 2-syn-methyl-	0,56
11.022	5-undecane, 6-methyl-	0,76
11.132	Trans,trans-1,6-dimethylspiro[4.5]decane	0,26
11.304	1,4-dimethyladamantane	0,63
11.476	Dodecane	2,97
11.669	Undecane, 2,6-dimethyl-	0,76
11.999	Cis,cis-1,6-dimethylspiro[4.5]decane	0,30
12.401	Adamantane 1,3,6-trimethyl-	0,53
12.425	1,3,5-trimethyladamantane	0,58
12.535	Decane, 2-methyl-	0,45
12.652	Bicyclo[4.1.0]heptane, 3-methyl-7-pentyl-	0,15
12.823	Bicyclo[2.2.2]octane, 2-methyl-	0,15
12.947	Tridecane	3,08
13.091	Cyclohexane, (2-ethyl-1-methylbutylidene)-	0,25
13.181	Decane, 3,8-dimethyl-	0,31
13.628	Cyclopentane, (2-methylpropyl)-	0,51
13.992	Dodecane, 2,6,10-trimethyl-	0,31
14.322	Tetradecane	3,14
14.769	2-methylbicyclo[3.2.1]octane	0,11
14.810	Cyclohexane, 1,5-diethenyl-2,3-dimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.,3.alpha.,5.beta.)-	0,28
15.621	Pentadecane	5,53
16.322	Undecane, 4-cyclohexyl-	0,33
16.838	Iso-hexadecane	2,63

Окончание табл. П2.5

17.381	Hexadecane	0,75
17.993	Heptadecane	7,70
18.728	Cyclohexane, 2-propenyl-	0,11
19.092	Octadecane, 2-methyl-	1,69
19.161	Octadecane	1,01
19.842	Undecane, 4-cyclohexyl-	0,16
20.027	Dodecane, 2-methyl-	0,26
20.137	Nonadecane	1,56
21.134	Eicosane	1,45
21.828	Nonadecane, 1-chloro-	0,31
22.083	Heneicosane	1,41
22.997	Nonadecane, 9-methyl-	1,44
23.870	4-methyloctacosane	1,26
24.708	Tetracosane	1,24
30.070	28-nor-17.alpha.(h)-hopane	0,20

Таблица П2.6. Химический состав смолисто-асфальтеновой фракции пиролизного масла

Rt, мин	Соединение	S, %
4.128	1,3,5-Hexatriene, 3-methyl-, (Z)-	0,388
4.183	3-Pentanol, 3-methyl-	0,137
4.231	1,3,5-Hexatriene, 3-methyl-, (E)-	0,308
4.362	Toluene	0,477
4.396	Cyclobutene, 2-propenylidene-	0,169
4.548	2-Cyclohexen-1-ol, 1-methyl-	0,044
4.603	2-hexanone	0,036
4.651	Cyclopentanone	0,057
4.692	Cyclopentanol, 1-methyl-	0,031
4.843	Spiro[2,4]hepta-4,6-diene	0,030
4.981	Pyridine, 2-methyl-	0,055
5.173	4-Methyl-1,3-heptadiene	0,040
5.276	Cyclopentadiene, 2,5,5-trimethyl-	0,049
5.318	3-methylenecycloheptene	0,056
5.352	Cyclohexene, 4-ethenyl-	0,032
5.489	Cyclopentadiene, 2,5,5-trimethyl-	0,425
5.592	Benzene, 1,3-dimethyl-	0,106
5.709	Cyclopentene, 3-ethylidene-1-methyl-	0,111
5.778	Ethylbenzene	0,771
5.819	Cyclopentene, 1,2-dimethyl-4-methylene-	0,213
5.957	o-Xylene	2,974
6.039	1,7-Octadiene	0,337
6.094	1,3-Cyclopentadiene, 5-(1-methylethylidene)-	0,132
6.142	Benzene, 1,3-dimethyl-	0,031
6.204	1,3,6-Heptatriene, 5-methyl-	0,126
6.328	Benzene, 1,3-dimethyl-	2,074

Продолжение табл. П2.6

6.390	1,3-Cyclopentadiene, 5,5-dimethyl-2-ethyl-	0,073
6.465	Cyclopentene, 1-ethenyl-3-methylene-	0,077
6.514	2-Pentanethiol, 2-methyl-	0,137
6.569	1-Methyltricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane	0,061
6.617	Benzenemethanol, 4-methyl-	0,052
6.665	Cyclopentene, 1-ethenyl-3-methylene-	0,031
6.713	5-Methylidene-2-norbornene-5,8-oxide	0,093
6.837	Benzene, (1-methylethyl)-	0,501
6.878	Benzenemethanol, 4-methyl-	0,030
6.947	1,5,5-Trimethyl-6-methylene-cyclohexene	0,081
7.022	.beta.-Ocimene	0,112
7.098	Benzylamine	0,083
7.160	1,3,6-Heptatriene, 2,5,6-trimethyl-	0,099
7.208	Tetracyclo[3.3.1.0(2,8).0(4,6)]-non-2-ene	0,066
7.263	1,6-Dimethylhepta-1,3,5-triene	0,039
7.352	Benzene, propyl-	0,324
7.400	7-Methylene-9-oxabicyclo[6.1.0]non-2-ene	0,072
7.448	D-Limonene	0,241
7.503	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1,280
7.558	Benzene, 1-ethyl-2-methyl-	0,839
7.641	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	0,521
7.799	Aniline	1,789
7.881	.alpha.-Methylstyrene	1,377
7.923	Benzonitrile	0,181
8.026	Tricyclo[5.2.1.0(1,5)]decane	0,094
8.129	Benzene, 1-ethenyl-4-methyl-	2,891
8.198	Benzene, 1-ethenyl-3-methyl-	0,910
8.287	Cyclohexane, 1,2,4-tris(methylene)-	0,221
8.349	2,4,6-Trimethyl-1,3,6-heptatriene	0,177

Продолжение табл. П2.6

8.548	Benzene, 1-ethyl-4-methyl-	0,813
8.645	p-Cymene	0,643
8.748	D-Limonene	1,485
8.816	Benzene, 1-ethenyl-2-methyl-	0,242
8.981	Indene	1,522
9.167	1,3,8-p-Menthatriene	1,222
9.332	p-Cresol	0,121
9.566	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0,103
9.614	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	0,088
9.676	Benzene, 2-butenyl-	0,051
9.779	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	1,035
9.951	Benzene, 2-ethenyl-1,4-dimethyl-	0,079
10.102	Benzene, 1-ethyl-3,5-dimethyl-	0,139
10.281	Benzene, 1,2,4,5-tetramethyl-	0,267
10.363	Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	0,136
10.466	Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	0,073
10.617	3a,6-Methano-3aH-indene, 2,3,6,7-tetrahydro-	0,071
10.810	Benzene, 1-methyl-1,2-propadienyl-	2,179
10.872	1H-Indene, 1-methyl-	0,088
11.050	2a,4a,6a,6b-Tetrahydrocyclopenta[cd]pentalene	0,171
11.160	1-o-Tolylprop-2-en-1-one	0,062
11.222	Benzene, (1,2-dimethyl-1-propenyl)-	0,058
11.408	1H-Indene, 1-methylene-	3,111
11.518	Benzene, 1-methyl-3-(1-methyl-2-propenyl)-	0,260
11.848	Benzene, 2-ethenyl-1,3,5-trimethyl-	0,034
12.061	Benzothiazole	1,314
12.185	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	0,067

Продолжение табл. П2.6

12.356	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	0,141
12.401	Caprolactam	0,512
12.446	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	0,673
12.535	1H-Indene, 4,7-dimethyl-	0,663
12.762	Benzene, 1-cyclopenten-1-yl-	0,144
12.824	Benzene, 1-hexynyl-	0,268
13.009	Naphthalene, 2-methyl-	0,939
13.119	Naphthalene, 2-methyl-	1,894
13.188	Naphthalene, 1-methyl-	0,087
13.257	Naphthalene, 1-methyl-	0,239
13.346	Naphthalene, 2-methyl-	1,177
13.456	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-	0,235
13.573	Benzene, 1-hexynyl-	0,135
13.711	Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-	0,122
13.772	(1-Methylpenta-2,4-dienyl)benzene	0,214
13.965	Benzene, 1,3,5-trimethyl-2-(1,2-propadienyl)-	0,098
14.151	1,2,3-Trimethylindene	0,625
14.247	Biphenyl	0,370
14.398	1H-Indole, 5-methyl-	0,769
14.474	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	0,769
14.659	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	0,843
14.707	1-Phenyl-3-methylpenta-1,2,4-triene	0,244
14.817	Naphthalene, 2,6-dimethyl-	0,519
14.893	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	0,765
14.969	N-Methoxy-2-carbomethoxy-2-carbethoxyaziridine	0,534
15.147	Quinoline, 2,4-dimethyl-	3,663
15.271	Biphenylene	1,085

Продолжение табл. П2.6

15.532	N-Methoxy-2-carbomethoxy-2-carbomethoxyaziridine	0,231
15.628	1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	0,275
15.752	1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	0,711
15.903	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	0,653
16.103	4,6,8-Trimethylazulene	0,236
16.247	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	1,172
16.295	Naphthalene, 1,4,5-trimethyl-	0,069
16.398	4,6,8-Trimethylazulene	0,532
16.467	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	0,551
16.536	1-Isopropenylnaphthalene	0,059
16.584	Benzene, 2-chloro-1-methyl-4-(1-methylethyl)-	0,215
16.825	Benzaldehyde, 4,6-dihydroxy-2,3-dimethyl-	0,730
16.921	Fluorene	0,852
17.044	1,4-Methanonaphthalene, 1,4-dihydro-9-((1-methylethylidene)-	0,458
17.127	1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	0,737
17.285	Pheniramine	0,497
17.340	[1,1'-Biphenyl]-2-methanol	0,254
17.436	Fluorene	0,232
17.636	Benzene, 1-ethyl-2-(phenylmethyl)-	0,232
17.704	3,3'-Dimethylbiphenyl	0,207
17.801	p-Benzylphenol	0,100
17.856	4,4'-Dimethylbiphenyl	0,255
17.986	Benzoic acid, 2,4-dimethoxy-, methyl ester	0,091
18.069	1-Buten-3-one, 1-(1-acetyl-5,5-dimethylcyclopentyl)-	0,133
18.131	Ethyl 5-chloro-2-nitrobenzoate	0,708

Продолжение табл. П2.6

18.261	9H-Fluorene, 2-methyl-	0,439
18.330	9H-Fluorene, 2-methyl-	0,395
18.433	Chamazulene	0,377
18.612	Stilbene	0,089
18.680	9H-Fluorene, 2-methyl-	0,150
18.790	2,3-Dimethyl-4-biphenylamine	0,408
19.079	1,3,5,7-Cyclooctatetraene, 1-phenyl-	0,128
19.217	Anthracene	1,462
19.320	Phenanthrene	0,794
19.498	N-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxyimino-acetamide	0,165
19.787	N-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxyimino-acetamide	0,235
20.055	Phenanthrene, 4-methyl-	0,085
20.385	Phenanthrene, 4-methyl-	0,528
20.461	Phenanthrene, 1-methyl-	0,423
20.722	Phenanthrene, 1-methyl-	1,823
20.970	1,4-Benzenediamine, N-phenyl-	2,478
21.162	Tricyclo[8.2.2.2(4,7)]hexadeca-2,4,6,8,10,12,13,15-octaene	0,422
21.760	[14]Annulene, 1,6:8,13-bis(methano)-, syn	0,320
21.815	(2,4-Dimethylbenzylidene)-p-tolylamine	0,383
21.891	di-p-Tolylacetylene	0,155
22.083	Pyrene	0,778
22.234	Octadecanenitrile	0,317
22.296	4,4'-Bis(tetrahydrothiopyran)	0,328
22.399	1,4-Benzenediamine, N-(1-methylethyl)-N'-phenyl-	0,893
22.612	Pyrene	0,847

Продолжение табл. П2.6

22.860	Octadecanoic acid	0,669
23.018	Tetradecanamide	0,192
23.066	Anthracene, 9-(2-propenyl)-	0,089
23.355	1H-Isoindole-1,3(2H)-dione, 2-(2-bromoethyl)-	4,134
23.437	Phenanthrene, 1-methyl-7-isopropyl-	1,136
23.630	1-Naphthalenamine, N-phenyl-	1,012
23.698	Pyrene, 1-methyl-	0,103
23.802	1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenyl-1,2,3-methanonaphthalene	0,113
24.035	2-Methyldiphenylsulfone	0,533
24.400	3,6-Diacetyl-9-methylcarbazole	0,120
24.475	1,4-Benzenediamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-	0,312
24.654	6,6-Diphenylfulvene	0,077
24.922	Quinoline, N-oxy-4-[2-phenylethenyl]-	0,116
24.991	1,4-Diallyl-1,1,2,2,3,3,4,4-octamethyltetrasilane	0,208
25.321	Dehydroabietic acid	1,132
25.410	Benz[a]anthracene	0,150
25.506	Chrysene	0,379
25.575	Benzoylamide, 2-amino-5-hydroxy-N-[2-chloro-3-pyridyl]-	0,333
25.713	Benzene, ethenylpentaethyl-	0,058
26.345	Hexacosane	0,150
27.101	1,4-Benzenediamine, N,N'-diphenyl-	1,183
27.273	2-(3-Spirocyclohexyl-3,4-dihydro-isoquinolin-1-yl)-pentanoic acid amide	0,068
27.507	Phenol, 2,4-bis(1-methyl-1-phenylethyl)-	1,793
27.809	iso Heptacosane	0,321

Окончание табл. П2.6

27.885	Benzo[a]pyrene	0,144
28.173	Bicyclo[2.2.1]heptane-2-acetic acid, .alpha.-oxo-exo-3-(2-oxo-1-phenylethenyl)-, methyl ester	0,847
28.311	Benzo[a]pyrene	0,021
28.414	i-Propyl nonadecanoate	0,535
28.531	Heptacosane	0,394
28.654	Benz(b)fluoranthene	0,012
28.723	Benz(k)fluoranthene	0,023
28.785	Isonipecotic acid, N-(2,5-difluorobenzoyl)-, propyl ester	0,080
29.095	l-Allylglycine, N-allyloxycarbonyl-, nonyl ester	0,323
29.328	Octacosane	0,426
29.493	Acetamide, N-phenyl-	0,069
30.256	Nonacosane	0,591
30.669	Phenol, 4-nitro-2-diphenylphosphino-	0,484
30.841	Furazano[3,4-b]pyrazine	0,054
31.102	Glutaric acid, 2,6-dimethoxyphenyl undecyl ester	0,411
31.329	Triacotane	0,519
31.549	9,10-Dihydro-9-oxo-10-(2,3-dipropylcyclopropenylidene)anthracene	0,142
32.600	Gentriacontane	0,608
33.914	Indeno(1,2,3-c,d)pyrene	0,050
34.032	Dibenz(a,h)anthracene	0,070
34.113	Dotriacontane	0,208
34.714	Benz(g,h,i)perylene	0,060
35.948	iso Tritriacontane	0,103
38.175	Tritriacontane	0,044

Компоненты пиролизного масла, полученного в среде водяного пара, идентифицированные ГХ-МС методом

Таблица ПЗ.1. Химический состав пиролизного масла, полученного в среде водяного пара из отработанных автомобильных шин, определенный ГХ-МС методом с достоверностью идентификации соединений с масс-спектрами в библиотеке NIST17, без использования экстракционной пробоподготовки (исходный экстракт)

Rt, мин	Соединение	S, %
4.4375	1,3,5-Cycloheptatriene	0,13
4.5887	(5-Methylcyclopent-1-enyl)methanol	0,15
4.7743	Cyclopentene, 3-ethylidene-1-methyl-	0,13
4.9118	1,3-Hexadiene, 2,5-dimethyl-	0,12
4.9462	2,4-Hexadiene, 2,5-dimethyl-	0,09
5.1318	Cyclobutane, 1,2-diethenyl-	1,00
5.3036	Cyclohexane, 1,4-bis(methylene)-	0,32
5.6405	Ethylbenzene	1,44
5.8192	o-Xylene	2,34
6.1491	Ethanone, 1-(3-methylenecyclopentyl)-	0,12
6.2591	Styrene	1,41
6.4241	Styrene	0,10
6.5822	Benzenemethanol, .alpha.-methyl-, (S)-	0,27
6.7403	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-, (E,Z)-	0,22
6.8984	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	0,94
7.2833	1,3,6-Heptatriene, 2,5,6-trimethyl-	0,56
7.4827	Dibenzyl succinate	0,22
7.5858	D-Limonene	1,14
7.6958	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	1,34

Продолжение табл. ПЗ.1

8.0395	.alpha.-Methylstyrene	3,76
8.2869	Cyclohexane, 1,2,4-tris(methylene)-	0,24
8.3213	cis-2,6-Dimethyl-2,6-octadiene	0,26
8.39	1,5-Cyclodecadiene, (E,Z)-	0,16
8.4863	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-(1-methylethylidene)-	0,32
8.5825	Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethenyl)-, (3R-trans)-	0,64
8.7062	Bicyclo[3.1.0]hexane, 6-isopropylidene-1-methyl-	0,19
8.7819	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	0,15
8.8643	Benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl-	2,67
9.0293	D-Limonene	18,96
9.2287	Indene	0,50
9.3111	Cyclohexanol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (1.alpha.,2.beta.,5.alpha.)-	0,24
9.4074	Benzene, 1,2-diethyl-	0,43
9.593	2(5H)-Furanone, 4-methyl-3-(2-methyl-2-propenyl)-	0,21
9.6548	Cyclohexanol, 2-methyl-5-(1-methylethenyl)-, (1.alpha.,2.beta.,5.alpha.)-	0,19
9.7855	Benzene, 2-ethyl-1,4-dimethyl-	0,21
9.9298	2-Carene	1,83
9.9985	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)-	1,57
10.1773	Bicyclo[3.1.1]hept-3-ene-spiro-2,4'-(1',3'-dioxane), 7,7-dimethyl-	0,20
10.2185	2-Isopropylidene-3-methylhexa-3,5-dienal	0,13
10.3285	Benzene, 1-methyl-4-(1-methylpropyl)-	0,47

Продолжение табл. П3.1

10.5003	Benzene, 1-ethyl-2,3-dimethyl-	0,09
10.5897	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-	0,42
10.6791	Benzene, 1-methyl-4-(2-propenyl)-	0,51
10.8028	2,4,6-Octatriene, 2,6-dimethyl-	0,35
10.844	3a,6-Methano-3aH-indene, 2,3,6,7-tetrahydro-	0,45
11.0021	Benzene, (1-methyl-2-cyclopropen-1-yl)-	1,24
11.0915	2-Methylindene	0,36
11.1259	1H-Indene, 1-methyl-	0,43
11.2152	Aziridine, 2-(phenylmethyl)-	0,23
11.4352	Benzene, (1,2-dimethyl-1-propenyl)-	0,19
11.4696	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	0,16
11.5177	Bicyclo[5.2.0]nonane, 4,8,8-trimethyl-2-methylene-	0,09
11.6139	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,6-dimethyl-	1,14
11.6964	Benzene, (1-ethyl-1-propenyl)-	0,23
11.7445	1H-Indene, 2,3-dihydro-1,2-dimethyl-	0,79
11.8408	4-Decyne	0,11
11.992	Cyclohexane, 1-methyl-2,4-bis(1-methylethenyl)-, (1.alpha.,2.beta.,4.beta.)-	0,11
12.1157	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	0,47
12.2463	Benzothiazole	1,34
12.3013	2-Ethyl-2,3-dihydro-1H-indene	0,27
12.3976	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-	0,47
12.4938	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	0,11
12.5557	Naphthalene, 2-ethyl-1,2,3,4-tetrahydro-	0,30
12.6588	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	0,55
12.7275	1H-Indene, 1,3-dimethyl-	0,70
12.7963	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	0,11

Продолжение табл. ПЗ.1

12.8512	Naphthalene, 1,2-dihydro-3-methyl-	0,68
12.975	1H-Indene, 1,1-dimethyl-	0,17
13.0368	Benzene, (3-methyl-2-butenyl)-	0,35
13.0849	Phenol, p-tert-butyl-	0,37
13.2087	Benzene, 1-cyclopenten-1-yl-	0,71
13.3049	Benzocycloheptatriene	1,09
13.3668	5,8-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthol	0,09
13.4355	Cyclopropanecarboxylic acid, 2-methyl-1-(phenylmethyl)-	0,20
13.5318	Naphthalene, 1-methyl-	0,45
13.683	Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-1,4-dimethyl-	0,55
13.738	2-Furoic acid, pent-2-en-4-ynyl ester	0,09
13.793	4-Ethylbenzoic acid, 2-phenylethyl ester	0,11
13.8892	Azulene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,7.alpha.,8a.beta.)]-	0,44
13.9442	3-Hydroxy-2-methyl-octa-4,6-dienoic acid, methyl ester	0,20
13.9855	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	0,41
14.1367	Bicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene, 7-isopropenyl-	0,45
14.2123	2,6,10,10-Tetramethylbicyclo[7.2.0]undeca-2,6-diene	0,23
14.3498	1H-Indene, 1,1,3-trimethyl-	0,77
14.4116	Benzene, 1,4-bis(1-methylethenyl)-	0,30
14.4529	Naphthalene, 2-ethenyl-	0,50
14.5491	Aromadendrene, dehydro-	0,24

Продолжение табл. П3.1

14.5904	4,7-Methanoazulene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4,9,9-tetramethyl-, [1S-(1.alpha.,4.alpha.,7.alpha.)]-	0,35
14.666	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	0,22
14.7691	Naphthalene, 1,2-dihydro-2,5,8-trimethyl-	0,30
14.8103	.beta.-Humulene	0,16
14.8722	2,4,8-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline	0,16
14.9272	Thioctic acid	0,55
15.0028	.beta.-Humulene	0,60
15.0715	Butanamide, 3-hydroxy-N-(2-oxo-3-piperidiny)-	0,79
15.1678	Pyridine, 1,2,3,6-tetrahydro-1-methyl-1-oxide-4-phenyl-	0,16
15.2502	Quinoline, 1,2-dihydro-2,2,4-trimethyl-	3,20
15.3671	(-)-Isoaromadendrene-(V)	0,31
15.4771	1H-Benzocycloheptene, 2,4a,5,6,7,8,9,9a-octahydro-3,5,5-trimethyl-9-methylene-, (4aS-cis)-	0,41
15.6146	N-Methoxy-2-carbomethoxy-2-carbethoxyaziridine	0,10
15.6696	.beta.-Humulene	0,19
15.7177	Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl-	0,36
15.7933	2-Benzylidenecyclohexanol	0,12
15.8345	.beta.-Humulene	0,24
15.8895	Pentadecane	0,40
15.9858	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethylidene)-	0,86
16.0545	.beta.-Humulene	0,12

Продолжение табл. ПЗ.1

16.082	s-Indacene, 1,2,3,5,6,7-hexahydro-4,8-dimethyl-	0,13
16.1439	Cyclohexane, 1-ethenyl-1-methyl-2-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethylidene)-	0,54
16.2882	.beta.-Humulene	0,14
16.357	N-Methoxy-2-carbomethoxy-2-carbethoxyaziridine	0,10
16.4395	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	1,03
16.6182	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-	0,40
16.6663	4-Methyl-trans-3-thiabicyclo[4.4.0]decane	0,39
16.7556	4,6,6-Trimethyl-2-(3-methylbuta-1,3-dienyl)-3-oxatricyclo[5.1.0.0(2,4)]octane	0,28
16.7969	Azulene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,4-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1S-(1.alpha.,7.alpha.,8a.beta.)]-	0,13
16.8313	(+)-(Z)-Longipinane	0,11
16.9413	Benzene, [(tetramethylcyclopropylidene)methyl]-	0,17
17.0444	6-(p-Tolyl)-2-methyl-2-heptenol, trans-	0,62
17.1062	Benzenemethanol, .alpha.-phenyl-, acetate	0,25
17.1887	1-Cyclohexene-1-carboxylic acid, 2,6,6-trimethyl-, methyl ester	0,11
17.2506	4,4'-Dimethylbiphenyl	0,15
17.3331	Benzothiazole, 2-(methylthio)-	0,76
17.4705	Urea, N,N-diphenyl-	0,50
17.5255	2-Benzylidenecyclohexanol	0,37
17.6493	1-Methyl-1-hydroxymethyladamantane	0,19
17.6974	Spiro[5.5]undec-2-ene, 3,7,7-trimethyl-11-methylene-, (-)-	0,15
17.7936	2H-Benz[e]inden-3-ol, 3,3a,4,5-tetrahydro-3a-methyl-, (3S-cis)-	0,18

Продолжение табл. ПЗ.1

17.8555	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-	0,31
17.9242	2,7-Methanonaphthalen-3-ol, 1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-, (2.alpha.,3.beta.,4a.beta.,7.alpha.,8a.beta.)-	0,18
18.0548	3-Hydroxy-2-methyl-octa-4,6-dienoic acid, methyl ester	0,42
18.1854	1-Octadecene	0,20
18.2886	Ethyl 5-chloro-2-nitrobenzoate	1,16
18.5154	9H-Fluorene, 9-methyl-	0,47
18.6254	Benzene, (4,5,5-trimethyl-1,3-cyclopentadien-1-yl)-	0,36
18.8179	Tricyclo[4.4.1.0(2,5)]undeca-1(10),3,6,8-tetraene, 11-(1-methylethylidene)-	0,11
18.8935	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	0,14
19.0103	Bicyclo[4.1.0]heptane, 7-bicyclo[4.1.0]hept-7-ylidene-	0,29
19.1203	1,7-Dimethyl-3-phenyltricyclo[4.1.0.0(2,7)]hept-3-ene	0,09
19.2921	Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl-	0,10
19.3678	Heptadecane	0,17
19.409	7,8-Diphenylbicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-triene	0,11
19.4846	Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl-	0,09
19.5602	1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1-methylethyl)-, [S-(E,Z,E,E)]-	0,12
19.7802	(-)-Neoclovene-(I), dihydro-	0,18
19.8764	(1R,2S,8R,8Ar)-8-hydroxy-1-(2-hydroxyethyl)-1,2,5,5-tetramethyl-trans-decalin	0,22

Продолжение табл. ПЗ.1

19.9796	(1R,2S,8R,8Ar)-8-hydroxy-1-(2-hydroxyethyl)-1,2,5,5-tetramethyl-trans-decalin	0,27
20.172	Phenanthrene, 9,10-dihydro-1-methyl-	0,17
20.2751	2-Methyl-3-(3-methyl-but-2-enyl)-2-(4-methyl-pent-3-enyl)-oxetane	0,13
20.4195	(-)-Isolongifolol, methyl ether	0,30
20.4951	Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl-	0,17
20.6051	Santolina triene	0,87
20.6601	Methyl-3,5-O-furylidene.alpha.d-xylofuranoside	0,24
20.8251	Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl-	0,15
20.88	1,3,6,10-Cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1-methylethyl)-, [S-(E,Z,E,E)]-	0,13
20.9213	2-(Pyridin-2-ylamino)-cyclohexanol	0,27
21.0038	(-)-Isolongifolol, methyl ether	0,36
21.0588	Cycloheptane, 4-methylene-1-methyl-2-(2-methyl-1-propen-1-yl)-1-vinyl-	0,22
21.1138	Acetophenone, 4-methyl-, octanoylhydrazone	0,27
21.3543	Silane, 1,2-ethanediylbis[triethenyl-	0,29
21.4025	Imidazolo[2,1-b]thiazole, 5-(3-indolyl)-	0,88
21.5399	3-(But-3-enyl)-cyclohexanone	0,27
21.588	Spiro[cyclobutane-1,1'(2'H)-phenanthren]-2-one, 3',4',4'a,9',10',10'a-hexahydro-4'a-methyl-, (1'.alpha.,4'a.beta.,10'a.alpha.)-	0,11
21.6774	(-)-Isolongifolol, methyl ether	0,20
21.753	p-Dimethylaminobenzylidene p-anisidine	0,49

Продолжение табл. ПЗ.1

21.8493	1-Oxaspiro[2.5]octane, 5,5-dimethyl-4-(3-methyl-1,3-butadienyl)-	0,16
21.9318	(+)-Longicamphenylone	0,21
21.9661	1,4-Methanoazulene-9-methanol, decahydro-4,8,8-trimethyl-, [1S-(1.alpha.,3a.beta.,4.alpha.,8a.beta.,9R*)]-	0,09
22.083	(+)-Longicamphenylone	0,11
22.2892	Tricyclo[5.2.2.0(1,6)]undecan-3-ol, 2-methylene-6,8,8-trimethyl-	0,17
22.3648	1H-Indene, 2-butyl-5-hexyloctahydro-	0,10
22.4267	Pentadecanenitrile, 15-bromo-	0,18
22.516	10,18-Bisnorabieta-5,7,9(10),11,13-pentaene	0,35
22.5642	1,4-Benzenediamine, N-(1-methylethyl)-N'-phenyl-	0,25
22.6948	1H-Indene, 2-butyl-5-hexyloctahydro-	0,12
22.8116	Pyrene	0,21
22.9216	2-Dodecen-1-yl(-)succinic anhydride	0,15
23.2241	1,11,11-Trimethyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanophenazine	0,17
23.609	Retene	0,72
23.7809	2-Naphthalenamine, N-phenyl-	0,35
23.8565	(-)-Neoclovene-(I), dihydro-	0,12
23.9252	(-)-Neoclovene-(I), dihydro-	0,16
24.1589	(-)-Isolongifolol, methyl ether	0,20
24.372	3H-Naphtho[2,3-b]furan-2-one, 4-hydroxy-4a,5-dimethyl-3-methylene-3a,4,4a,5,6,7,9,9a-octahydro-	0,09
24.5645	1H-Thieno[3,4-d]imidazole-4-propanoic acid, hexahydro-2-oxo-, [3aS-(3a.alpha.,4.beta.,6a.alpha.)]-	0,22

Окончание табл. ПЗ.1

24.6813	1,4-Benzenediamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-phenyl-	1,53
24.8394	(-)-Neoclovene-(I), dihydro-	0,09
24.9082	(-)-Isolongifolol, methyl ether	0,16
24.9976	(-)-Isolongifolol, methyl ether	0,11
25.7949	Pyrimidine-4,6-dione, hexahydro-3-ethyl-5-(5-nitrothiophen-2-ylmethylidene)-2-thioxo-	0,09
26.0561	2,4-Dichloro-benzoic acid (4-methylsulfanyl-benzylidene)-hydrazide	0,16
26.5579	Androst-5-en-17-one	0,21
27.2316	1H-Thieno[3,4-d]imidazole-4-propanoic acid, hexahydro-2-oxo-, [3aS-(3a.alpha.,4.beta.,6a.alpha.)]-	0,12
27.3347	4-[3-Ethoxypropylamino]benzo-1,2,3-triazine	0,11
27.7265	Phenol, 2,4-bis(1-methyl-1-phenylethyl)-	0,71
27.9534	p-Phenylenediamine, N,N,N'-trimethyl-N'-heptafluorobutyryl-	0,15
28.7095	4H-1-Benzopyran-4-one, 2-(1,3-benzodioxol-5-yl)-5-hydroxy-3,7,8-trimethoxy-	0,10
29.6718	Benzothiazole, 2-butyl-	0,29
30.1324	Ergosta-5,22-dien-3-ol, (3.beta.,22E)-	0,13
31.1085	Isoquinoline, 6,7-dimethoxy-1-methyl-4-(3,4-dimethylphenyl)-	0,13

Таблица ПЗ.2. Химический состав водорастворимой фракции пиролизного масла

Rt, мин	Соединение	S, %
4,816	Pyridine	0,12
5,276	Cyclopentanone	0,31
6,156	Pyridine, 2-methyl-	0,18
6,665	Cyclohexanone	1,38
6,768	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	0,18
7,146	Pyridine, 2,4-dimethyl-	0,07
7,661	2-Cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0,16
7,668	Aniline	0,14
7,854	Phenol	1,39
7,991	.alpha.-Methylstyrene	0,15
9,077	Phenol, 2-methyl-	1,36
9,208	Phenol, 3-methyl-	0,07
9,442	p-Cresol	1,29
10,631	Phenol, 2,3-dimethyl-	0,20
11,34	Benzenamine, N,N,2-trimethyl-	0,12
11,58	Octanoic acid	0,17
11,96	1,2-Benzisothiazole	2,29
12,49	Caprolactam	6,99
12,97	Benzothiazole, 2-methyl-	0,1
13,24	Formamide, N-phenyl-	0,36
13,97	Acetamide, N-phenyl-	0,1
14,98	Quinoline, 2,4-dimethyl-	1,31
15,24	Phthalimide	0,46
16,94	2-Benzothiazolamine	0,2
17,75	2(3H)-Benzothiazolone	0,81
22,63	Stearic acid	1,33

Таблица ПЗ.3. Химический состав гликоль-растворимой фракции пиролизного масла

Rt, мин	Соединение	S,%
4,183	1,4-Cyclohexadiene, 1-methyl-	0,13
4,362	1,4-Cyclohexadiene, 2-methyl-	0,52
4,444	Toluene	4,62
4,479	Thiophene, 3-methyl-	0,31
4,582	Cyclopentene, 3-ethenyl-	0,27
4,857	Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene	0,10
4,967	4-Methyl-1,3-heptadiene	0,08
5,077	1,3-Cyclohexadiene, 5,6-dimethyl-	0,08
5,221	1,3-Cyclohexadiene, 5,6-dimethyl-	0,20
5,249	Cyclohexene, 3,5-dimethyl-	0,07
5,317	Octa-2,4,6-triene	0,06
5,400	Octa-2,4,6-triene	1,06
5,716	1,4-Cyclohexadiene, 1,2-dimethyl-	0,30
5,826	Ethylbenzene	3,07
5,984	p-Xylene	4,57
6,067	Cyclopentene, 1,2-dimethyl-4-methylene	0,23
6,225	Thiophene, 2,3-dimethyl-	0,25
6,348	Styrene	4,77
6,410	1,6-Dimethylhepta-1,3,5-triene	0,01
6,72	1,3-Cyclohexadiene, 1,5,5,6-tetramethyl-	0,2
6,857	Benzene, (1-methylethyl)-	1,31
7,173	1,3,6-Heptatriene, 2,5,6-trimethyl	0,25
7,221	Cyclopropylbenzene	0,21
7,359	Propylbenzene	0,73
7,455	D-Limonene	0,57
7,503	1-Ethyl-3-Methylbenzene	1,69
7,558	1-Ethyl-2-Methylbenzene	1,31
7,641	Mesitylene	1,18

Продолжение табл. П3.3

7,792	1-Ethyl-2-Methylbenzene	1,04
7,902	A-Methylstyrene	6,97
8,108	1,2,3-Trimethylbenzene	3,91
8,170	1-Ethenyl-3-Methylbenzene	0,44
8,266	5,5-Dimethyl-1-Ethyl-1,3	0,43
8,534	Cyclopentadiene	2,43
8,644	Mesitylene	3,04
8,754	O-Cymene	7,48
8,816	D-Limonene	0,84
8,961	Cyclopropylbenzene	1,43
9,050	Indene	0,61
9,153	1-methyl-3-Propylbenzene	1,74
9,297	1-ethyl-2,3-Dimethylbenzene	0,50
9,483	1-methyl-4-Propylbenzene	0,81
9,531	4-ethyl-1,2-Dimethylbenzene	0,41
9,737	O-Cymene	1,20
10,239	1-Methyl-4- (1-Methylethenyl) Benzene	0,51
10,418	1,2,4,5-Tetramethylbenzene	0,05
10,817	1-Methyl-2- (2-Propenyl) Benzene	0,70
11,360	1-Methyl-1n-Indene	4,40
11,614	Naphthalene	0,15
12,384	Pentamethylbenzene	0,38
12,459	1,3-Dimethyl-1-Indene	0,33
13,037	1,2-Dihydro-3-Methylnaphthalene	2,58
14,075	2-Methylnaphthalene	0,31
14,171	1,2,3-Trimethylindene	0,27
14,563	2-Ethenylnaphthalene	0,43
14,728	2,7-Dimethylnaphthalene	0,69
14,790	2,7-Dimethylnaphthalene	0,62
15,546	2,7-Dimethylnaphthalene	0,42

Окончание табл. П3.3

16,164	3-Methyl-1,1'-Diphenyl	0,65
16,329	1,4,6-Trimethylnaphthalene	0,24
16,391	4,6,8-Trimethylazulene	0,19
16,831	2,3,6-Trimethylnaphthalene	0,40
17,051	Fluorene	0,90
17,285	2- (methylthio) Benzothiazole	0,23
18,172	2,2'-Dimethyldiphenyl	0,24
18,234	2-methyl-9-Fluorene	0,27
18,344	2-methyl-9-Fluorene	0,68
18,453	1,2,3,4-Tetramethylnaphthalene	0,20
19,113	3,3'-Dimethyldiphenyl	0,38
19,883	Anthracene	0,19
20,303	2,3-Dimethyl-9-Fluorene	0,15
22,509	2-Methylphenanthrene	0,43
22,647	Pyrene	0,36
23,334	Stearic acid	1,54

Таблица ПЗ.4. Химический состав компонентов пиролизного масла, перешедших в ДМСО экстракт

Rt, мин	Соединение	Относительное содержание, %
4,437	Toluene	4,64
4,472	2-Methylthiophene	0,34
5,400	4-Ethenylcyclohexene	1,11
5,819	Ethylbenzene	2,99
5,984	p-Xylene	4,69
6,225	2,3-dimethylthiophene	0,27
6,348	Styrene	5,02
6,857	(1-methylethyl) benzene	1,20
7,503	1-ethyl-3-methylbenzene	1,83
7,558	1-ethyl-2-methylbenzene	1,38
7,641	Mesitylene	0,99
7,792	1-ethyl-2-methylbenzene	1,02
7,902	α -methylstyrene	6,94
8,101	1,2,3-trimethylbenzene	3,94
8,170	1-ethenyl-3-methylbenzene	0,46
8,548	1,2,3-trimethylbenzene	2,36
8,631	o-Cymene	2,81
8,754	d-Limonene	7,09
8,816	Cyclopropylbenzene	0,74
8,961	Indene	1,54
9,050	1-methyl-3-propylbenzene	0,66
9,146	1,2,3,4-tetramethylbenzene	1,79
9,297	1-methyl-4-propylbenzene	0,50
9,476	4-ethyl-1,2-dimethylbenzene	0,59
9,730	1-methyl-4- (1-methylethenyl) benzene	0,99
10,184	1,2,3,5-tetramethylbenzene	1,54

Окончание табл. ПЗ.4

10,734	1-methyl-1 n-indene	2,88
11,181	2-ethenyl-1,3,5-trimethylbenzene	0,08
11,298	Naphthalene	3,12
12,384	4,7-dimethyl-1 n-indene	0,35
12,459	1,3-dimethyl-1 n-indene	0,31
12,549	1,2-dihydro-6-methylnaphthalene	0,36
13,030	2-methylnaphthalene	1,44
14,075	1,2,3-trimethylindene	0,58
14,171	Diphenyl	0,30
14,721	2,7-dimethylnaphthalene	0,77
14,790	1,4-dimethylnaphthalene	0,57
15,546	4-methyl-1,1'-diphenyl	0,51
16,158	1,6,7-trimethylnaphthalene	0,62
16,329	2,3,6-trimethylnaphthalene	0,22
16,653	2,2'-dimethyldiphenyl	0,12
16,831	Fluorene	0,38
17,044	2- (methylthio) benzothiazole	0,72
18,158	2-methyl-9-fluorene	0,29
18,343	1,4,5,8-tetramethylnaphthalene	0,46
18,447	4,4'-dimethyldiphenyl	0,11
19,113	Anthracene	0,29
20,364	1-methylphenanthrene	0,19
20,550	4-methylphenanthrene	0,13
22,509	Fluoranthene	0,42
23,334	Reten	1,01

Таблица ПЗ.5 Химический состав алканов и нафтеносодержащего масла

Rt, мин	Соединение	S, %
4,286	2-methylheptane	0,26
4,644	1,1-dimethylcyclohexane	0,13
4,767	Octane	1,65
5,084	2,4-dimethylheptane	0,06
5,201	2,6-dimethylheptane	0,08
5,757	4-methyloctane	0,15
5,792	2-methyloctane	0,29
5,902	3-methyloctane	0,34
6,087	Bicyclo [3.2.1] octane	0,14
6,390	Nonane	1,45
6,967	2,6-dimethyloctane	0,34
7,297	1,7,7-trimethylbicyclo [2.2.1] heptane	0,33
7,448	4-methylnonane	0,84
7,503	2-methylnonane	0,57
7,613	3-methylnonane	0,43
8,122	Decane	2,15
9,002	3-methyldecane	0,33
9,181	4-methyldecane	0,54
9,256	2-methyldecane	1,00
9,366	3-methyldecane	0,88
9,868	Undecane	2,33
10,205	Dodecane	0,12
10,301	3,7-dimethyldecane	0,13
10,830	4-methylundecane	0,17
10,913	2-methylundecane	0,39
11,016	3-methylundecane	0,80
11,428	Dodecane	1,48
11,476	Dodecane	1,12

Продолжение табл. П3.5

11,525	Tridecane	0,05
11,621	2,6,10-trimethylpentadecane	0,29
11,669	7-methylpentadecane	0,43
11,731	2,6,10,15-tetramethylheptadecane	0,14
12,349	4-methyldodecane	0,35
12,432	2-methyldodecane	0,30
12,528	2-methyltridecane	0,53
12,906	Tridecane	0,77
12,961	Tridecane	1,08
13,841	2-methyltridecane	0,25
13,999	2,6,10-trimethyldodecane	0,26
14,336	Tetradecan	1,67
15,010	5-methyltetradecane	0,25
15,085	4-methyltetradecane	0,16
15,250	3-methyltetradecane	0,15
15,635	Pentadecane	3,27
16,329	4-methylpentadecane	0,32
16,405	Gentriacontane	0,31
16,494	3-methylpentadecane	0,29
16,680	Hexadecane	0,13
16,721	Hexadecane	0,24
16,886	Hexadecane	9,54
17,395	2,6,10-trimethylpentadecane	0,65
17,512	4-methylhexadecane	0,13
18,027	Heptadecane	5,11
18,337	2-cyclohexylundecane	0,08
19,107	Octadecane	1,40
19,175	2,6,10,14-tetramethylhexadecane	0,55
19,849	Heptadecane	0,15
20,151	Nonadecane	1,51

Окончание табл. П3.5

20,777	Heptadecane	0,18
21,148	Eicosane	1,61
21,746	Octadecane	0,16
22,110	Heneicosane	2,02
23,025	Heptadecane	2,15
23,905	Eicosane	2,77
24,750	Tetracosane	3,77
25,238	Tetracosane	0,20
25,554	Pentacosane	3,57
26,104	Tetracosane	0,16
26,331	Heneicosane	3,82
27,080	Heptadecane	2,53
27,795	Octacosane	1,74
28,510	Tetracosane	0,80
29,308	Tetracosane	0,53
30,229	1-chlorheptacosane	0,40

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

**Компоненты смолисто-асфальтеновых веществ,
полученных из пиролизного масла в среде водяного пара**

Таблица П4.1. Компоненты, содержащиеся в исходном гексановом растворе асфальтенов

Rt, мин	Соединения	S,%
4,204	Bicyclo [4.1.0] hept-2-ene	0,21
4,334	Toluene	0,22
4,582	2-hexanone	0,06
4,671	1-methylcyclopentanol	0,07
5,159	1,3-dimethyl-1-cyclohexene	0,10
5,310	1,2-dimethyl-1,4-cyclohexadiene	0,19
5,338	4-ethenylcyclohexene	0,21
5,688	Octa-2,4,6-triene	0,21
5,750	Ethylbenzene	0,35
5,791	2,3-dimethylcyclohexa-1,3-diene	0,17
5,895	p-xylene	0,75
6,005	2,5,5-trimethylcyclopentadiene	0,07
6,259	Styrene	1,16
6,685	1,5,5,6-tetramethyl-1,3-cyclohexadiene	0,36
6,816	1,2,3-trimethylbenzene	0,75
7,146	2,5,6-trimethyl-1,3,6-heptatriene	0,53
7,434	Limonene	1,04
7,517	1-ethyl-3-methylbenzene	0,48
7,757	1-ethyl-3-methylbenzene	0,34
7,826	α -methylstyrene	3,42
8,094	2,6-dimethyl-2,6-octadiene	0,22
8,225	2-carene	0,60
8,472	1-methyl-4-(1-methylethylidene)cyclohexene	0,45
8,630	o-cymene	4,76
8,754	Limonene	19,89

Окончание табл. П4.1

8,857	Trans-5-methyl-3- (1-methylethenyl) cyclohexene	0,13
8,947	1-propynylbenzene	0,53
9,668	1-methyl-4- (1-methylethylidene) cyclohexene	3,34
9,737	1-methyl-4- (1-methylethenyl) benzene	0,99
10,727	(1-methyl-2-cyclopropen-1-yl) benzene	1,08
11,971	Benzothiazole	1,59
13,030	2-methylnaphthalene	0,91
14,164	1,4-bis (1-methylethenyl) benzene	0,83
15,016	2,4,4-trimethyl-3,4-dihydroquinoline	4,89
15,587	β -humulene	1,06
16,192	1,6,7-trimethylnaphthalene	1,80
17,072	2- (methylthio) benzothiazole	0,54
18,268	2-methyl-9n-fluorene	0,59
20,199	2,7-dimethyl-5- (1-methylethenyl) -1,8-nonadiene	1,56
23,066	Hexadecane	0,46
23,382	Reten	1,53
23,602	Androstenediol	1,36
26,365	Hexacosane	0,93
26,688	13,15-octacosadiene	1,09
27,115	Heptacosan	1,01
27,479	2,4-bis (1-methyl-1-phenylethyl) phenol	2,90
27,836	Hexacosane	0,99
28,544	Nonacosan	1,13
29,328	Heptacosan	1,01
30,084	5-butyl-6-hexyloctahydro-1n-indene	0,18
30,256	1-chlorheptacosan	0,51
31,315	Triacontane	0,27
34,098	Tetratriacontane	0,06

Таблица П4.2. Компонентный состав водной фазы асфальтенов

Rt, мин	Соединения	S, %
7,854	Phenol	0,14
9,070	2-methylphenol	0,47
9,428	P-cresol	0,46
10,019	2,6-dimethylphenol	0,10
10,445	2-ethylphenol	0,05
10,638	2,4-dimethylphenol	0,35
11,579	2,4,6-trimethylphenol	0,04
11,958	Benzothiazole	0,11
12,329	Caprolactam	1,05
15,051	2,4-dimethylquinoline	3,03
15,243	Phthalimide	0,20
20,371	Hexadecanoic acid methyl ester	0,10
21,052	Ethyl ester of hexadecanoic acid	0,11
22,317	Methyl stearate	0,07
22,922	Ethyl octadecanoic acid	0,13

Таблица П4.3. Компоненты, перешедшие в этиленгликоль

Rt, мин	Соединения	S,%
4,802	2-methyl-1,3,5-hexatriene	0,04
5,056	Toluene	0,81
5,860	4-ethenylcyclohexene	0,03
6,197	Ethylbenzene	0,11
6,644	p-xylene	0,54
7,180	2- (2-methoxyethoxy) ethanol	0,03
7,283	(1S) -2,6,6-trimethylbicyclo [3.1.1] hept-2-ene	1,60
7,620	Isocyanatobenzene	0,07
7,675	1-ethyl-3-methylbenzene	0,04
7,723	1-ethyl-2-methylbenzene	0,05
8,197	1,2,3-trimethylbenzene	0,08
8,287	(+) - 4-carene	0,10
8,459	(+) - 3-carene	3,47
8,692	p-cymene	1,78
8,768	Limonene	0,41
9,015	Indene	0,06
9,703	1-methyl-4- (1-methylethylidene) cyclohexene	0,05
9,778	1-methyl-4- (1-methylethenyl) benzene	0,03
11,971	Benzothiazole	3,13
12,830	p-tert-butylphenol	0,64
12,975	2-methylbenzothiazole	0,21
13,236	N-phenylformamide	0,11
13,655	1- [4- (methoxymethyl) phenyl]	0,03
13,731	Ethanone	0,19
14,192	4- (1,1-dimethylethyl) -2-methylphenol	0,04
14,453	3-methyl-1n-indole	0,05
14,576	Dodecanal	0,03
14,673	2- (trimethylsilylethynyl) pyridine	0,16

Окончание табл. П4.3

15,546	2-methyl- 1H-isoindole-1,3 (2n) - dione	0,04
16,350	2,5-dimethyl-1n-indole	0,18
16,914	2,4,6-trimethylquinoline	0,06
17,003	4- (1,1,3,3-tetramethylbutyl) phenol	0,09
17,230	2- (methylthio) benzothiazole	0,05
17,780	2,3,4-trimethylquinoline	0,56
18,000	2 (3H) -benzothiazolone	0,91
19,945	5-phenyl-o-anisidine	0,11
20,055	N-cyclohexylbenzamide	0,14
20,378	3-methyl-2 (3n) -benzothiazolthione	0,06
21,643	Hexadecanoic acid methyl ester	0,15
21,883	2-phenyl-1n-isoindole-1,3 (2n) -dione	0,12
22,255	N- (4-methoxyphenyl) -2-hydroxyiminoacetamide	0,53
23,458	N- (1-methylethyl) -N'-phenyl-1,4-benzenediamine	0,24
24,358	N-phenyl-2-naphthalene amine	0,72
24,516	N- (1,3-dimethylbutyl) - N'-phenyl-1,4-benzenediamine	0,09
25,355	4-phenyl-2- (phenylamino) -2-butenenitrile	0,22

Таблица П4.4. Компоненты, перешедшие в ДМСО

Rt, мин	Соединение	S, %
7,407	Limonene	0,45
7,496	1-ethyl-3-methylbenzene	0,33
7,737	1-ethyl-2-methylbenzene	0,15
7,799	α -methylstyrene	2,35
8,108	1-ethenyl-2-methylbenzene	0,16
8,493	Mesitylene	0,37
8,562	o-cymene	1,42
8,658	Limonene	5,76
8,906	Indene	0,66
9,497	2-ethyl-1,4-dimethylbenzene	0,02
9,710	1-methyl-4- (1-methylethenyl) benzene	0,69
10,700	1-methyl-1,2-propadienylbenzene	1,39
10,789	1-methyl-1n-indene	0,58
11,312	Naphthalene	1,04
13,222	2-methylnaphthalene	0,75
13,717	1-butyl-4-methoxybenzene	0,44
14,047	1,2,3-trimethylindene	0,40
14,150	2-ethenylnaphthalene	0,29
14,693	2,6-dimethylnaphthalene	0,17
14,755	2,7-dimethylnaphthalene	0,60
16,130	1,4,6-trimethylnaphthalene	0,49
16,804	Fluorene	0,24
17,010	2- (methylthio) benzothiazole	1,47
18,213	2-methyl-9n-fluorene	0,24
19,093	Phenanthrene	0,78
21,952	Fluoranthene	0,35
22,475	Pyrene	0,73
23,286	Reten	0,86

Таблица П4.5. Химический состав алканов и нафтеносмолисто-асфальтеновой фракции

Rt, мин	Соединение	S, %
4,210	2,3-dimethylhexane	0,11
4,279	2-methylheptane	0,21
4,382	3-methylheptane	0,15
4,520	1,3-dimethylcyclohexane	0,36
4,630	1-ethyl-2-methylcyclopentane	0,01
4,754	Octane	0,03
4,809	1,2-dimethylcyclohexane	0,06
4,905	1,3-dimethylcyclohexane	0,21
5,077	2,4-dimethylheptane	0,04
5,200	2,6-dimethylheptane	0,09
5,338	Ethylcyclohexane	0,17
5,407	1,1,3-trimethylcyclohexane	0,11
5,661	(1 α , 2 β , 4 β) -1,2,4-trimethylcyclohexane	0,21
5,757	4-methyloctane	0,15
5,791	2-methyloctane	0,08
6,053	1,2,4-trimethylcyclohexane	0,10
6,238	1-ethyl-3-methylcyclohexane	0,14
6,383	Nonane	0,06
6,568	1-ethyl-3-methylcyclohexane	0,32
6,630	1-ethyl-4-methylcyclohexane	0,08
6,974	2,6-dimethyloctane	0,38
7,056	1,1,3,5-tetramethylcyclohexane	0,22
7,812	1-methyl-4- (1-methylethyl) cyclohexane	1,55
8,122	Decane	0,11
12,363	4-methyldodecane	0,10
12,961	Tridecane	0,37
14,343	Tetradecane	0,52
15,642	Pentadecane	0,74

Окончание табл. П4.5

16,893	Hexadecane	2,49
18,041	Heptadecane	1,41
19,141	Octadecane	1,08
19,216	2,6,10,14-tetramethylhexadecane	1,16
20,082	1,7,11-trimethyl-4- (1-methylethyl) cyclotetradecane	0,64
20,192	Heptadecane	0,85
21,189	Eicosane	0,86
21,863	Octadecane	0,59
22,138	Heneicosane	1,54
23,939	Heptadecane	1,72
24,214	Tricosane	0,30
24,784	Tetracosane	2,04
25,589	Pentacosane	2,22
25,953	Tetracosane	0,72
26,372	Hexacosane	2,08
27,121	Tetracosane	1,87
27,926	Z-14-nonacosane	0,42
28,565	Nonacosane	1,04
29,362	1-chlorheptacosane	1,90
30,277	Triacontane	0,78
31,342	Octacosane	0,44
31,858	Z-14-nonacosane	0,15
33,281	Cyclotriacontane	0,08
35,975	Tetratriacontane	0,07

Компоненты нефти Речицкого месторождения

Таблица П5.1. Химический состав исходной нефти

Rt, мин	Соединение	S, %
4,638	Octane	0,78
5,500	Toluene	0,93
6,489	Nonane	1,48
7,516	O-xylene	1,04
8,404	Decane	1,85
8,715	4-methyldecane	0,62
10,059	1,2,3-trimethylbenzene	0,79
10,249	Undecane	2,29
10,446	1-methyl-3- (1-methylethyl) benzene	0,63
11,967	Dodecane	2,35
12,062	2,6-dimethylundecane	0,64
13,254	1,2,4,5-tetramethylbenzene	0,69
13,572	Tridecane	1,99
14,586	2,6,10-trimethyldodecane	1,02
15,081	Tetradecane	2,51
15,784	Hexadecane	0,85
16,495	Pentadecane	2,52
17,820	Hexadecane	1,95
18,264	5-propyltridecane	1,06
18,555	2-methylhexadecane	0,60
18,910	2,6,10,14-tetramethylpentadecane	1,41
18,910	Heptadecane	2,67
20,197	2,6,10,14-tetramethylhexadecane	2,22
20,267	Octadecane	1,67
21,104	1-iodo-2-methylundecane	0,94

Окончание табл. П5.1

21,396	Nonadecane	1,42
22,474	Eicosane	1,41
23,495	Heneicosane	1,56
24,471	Docosane	1,54
25,403	Tricosane	1,47
25,644	Pentadecylbenzene	0,74
26,297	Tetracosane	1,60
27,160	Pentacosane	1,45
28,047	Eicosane	1,54
29,017	Heptacosane	1,39
30,102	Octacosane	0,95
31,338	Nonacosane	0,91
32,796	Hexacosane	0,64

Таблица П5.2. Органические соединения, выделенные из смо-
листо-асфальтовых фракций нефти подогретым гептаном

Rt, мин	Соединение	S, %
10,243	Undecane	0,71
11,961	Dodecane	1,76
12,931	2,6-dimethylheptadecane	1,01
13,565	Tridecane	2,38
14,580	2,6,10-trimethyldodecane	1,22
15,068	Tetradecane	3,37
15,784	Hexadecane	1,09
16,482	Pentadecane	3,65
17,262	2-methyloctadecane	0,67
17,813	Hexadecane	2,64
18,898	2,6,10,14-tetramethylpentadecane	1,87
19,069	Heptadecane	3,69
20,191	2,6,10,14-tetramethylhexadecane	3,07
20,261	Octadecane	2,30
21,098	Docosane	0,91
21,390	Nonadecane	1,72
22,467	Eicosane	1,81
23,038	Dodecane	0,63
23,488	Heneicosane	1,88
24,465	Docosane	1,94
25,397	Tricosane	1,95
25,638	Pentadecylbenzene	0,98
26,297	Tetracosane	2,19
27,153	Pentacosane	2,56
28,041	Tricosane	3,61
29,011	Tricosane	2,36
30,089	Octacosane	2,26
31,332	Nonacosane	2,22

Окончание табл. П5.2

32,784	Triacontane	1,60
34,496	Hexacosane	1,35
36,550	Octacosane	0,90
39,017	Octacosane	0,97

Таблица П5.3. Химический состав реэкстракта ДМСО

Rt, мин	Соединение	S, %
5,500	Toluene	1,74
7,434	Ethylbenzene	0,42
7,510	p-xylene	0,86
8,169	o-xylene	0,34
9,209	Propylbenzene	0,29
9,387	(+)-2-carene	0,26
9,894	1-ethyl-2-methylbenzene	0,14
10,052	1,2,3-trimethylbenzene	1,46
10,839	1,2,3-trimethylbenzene	0,67
11,003	1-methyl-3-propylbenzene	0,15
11,156	4-ethyl-1,2-dimethylbenzene	0,38
11,783	Cymene	0,23
12,360	1-ethyl-3,5-dimethylbenzene	0,20
12,500	1,2,4,5-tetramethylbenzene	0,37
13,248	1,2,4,5-tetramethylbenzene	1,08
13,476	2-ethenyl-1,4-dimethylbenzene	0,14
14,282	1,3-dimethyl-5 - (1-methylethyl) -benzene	0,10
14,751	Naphthalene	0,16
15,486	1,2,3,4-tetrahydro-5-methylnaphthalene	0,26
16,120	1,2,3,4-tetrahydro-5-methylnaphthalene	0,13
16,399	1-methylnaphthalene	0,58
16,849	1-methylnaphthalene	0,69
17,927	2,6-dimethylnaphthalene	0,34
18,340	2,6-dimethylnaphthalene	0,68
19,658	1,4,6-trimethylnaphthalene	0,21
19,975	2,3,6-trimethylnaphthalene	0,21
20,369	1,4,6-trimethylnaphthalene	0,06

Окончание табл. П5.3

20,812	1,6,7-trimethylnaphthalene	0,30
25,143	2-methylphenanthrene	0,16
25,638	Pentadecylbenzene	0,96
26,582	2,5-dimethylphenanthrene	0,34

Таблица П5.4. Химический состав гексанового экстракта нефти, полученного после обработки олеумом

Rt, мин	Соединение	S, %
4,663	Octane	2,19
6,495	Nonane	1,86
8,410	Decane	2,35
9,526	2-methyldecane	0,63
10,249	Undecane	3,80
11,967	Dodecane	3,75
12,062	2,6-dimethylundecane	0,72
13,572	Tridecane	3,37
14,586	2,6,10-trimethyldodecane	1,47
15,081	Tetradecane	4,35
15,784	Hexadecane	1,24
16,495	Pentadecane	4,13
17,268	2-methylpentadecane	0,66
17,820	Hexadecane	3,43
18,257	5-propyltridecane	1,39
18,904	2,6,10,14-tetramethylpentadecane	2,20
19,082	Heptadecane	3,98
20,198	2,6,10,14-tetramethylhexane	3,08
20,267	Octadecane	1,94
21,104	Eicosane	0,98
21,396	Nonadecane	1,85
22,467	Eicosane	1,92
23,044	9-hexidheptadecane	0,77
23,495	Heneicosane	1,49
24,471	Docosane	1,85
25,403	Tricosane	1,81
26,297	Tetracosane	2,20
27,153	Pentacosane	2,04

Окончание табл. П5.4

28,041	Tricosane	2,04
29,011	Heneicosane	1,90
30,095	Octacosane	1,49
31,338	Nonacosane	1,25
32,784	Octacosane	0,86

Научное издание

Т. Н. Генарова, С. М. Лещев

**АНАЛИЗ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА
РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ**

Компьютерная верстка Н. В. Гринчук

Подписано в печать 01.11.2022.
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.
Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 14,18. Уч.-изд. л. 9,15.
Тираж 50 экз. Заказ 24.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/275 от 04.04.2014.
ЛП № 02330/451 от 18.12.2013.
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск