

ЛИЛЬЯ ЛАХЕ, О. ЭЙЗЕН

О СОДЕРЖАНИИ И СОСТАВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ДИСТИЛЛЯТЕ КОКСОВАНИЯ ЭСТОНСКОГО СЛАНЦА

В настоящей работе представлен анализ дистиллята, выделяющегося при коксовании эстонской сланцевой смолы [1], и содержащихся в нем ароматических углеводородов.

Методика анализа высококипящих ароматических углеводородов приводится в [2, 3].

Экспериментальная часть

На сланцеперерабатывающем комбинате им. В. И. Ленина в г. Кохтла-Ярве производится коксование смолы, состоящей из 70—75% генераторной и 30—25% камерной смол. Выделение дистиллята происходит в течение 16—17 ч. Проба дистиллята для исследования взята при нормальном режиме процесса.

Физические показатели исходного дистиллята коксования следующие: начало кипения 95°C

кипит до	130°	2,0%	
„	„	200—280°	16,1%
„	„	300—360°	59,5%
кипит выше	360°	17,4%	

Исходная смола перегонялась в вакууме (табл. 1). Как следует из табл. 1, содержание серы, определенной по методу Гроте, уменьшается с повышением температуры кипения фракций.

Фракции 1—7 дистиллята коксования были разделены жидкостно-адсорбционной хроматографией на силикагеле на парафиновые, олефиновые и ароматические углеводороды и кислородсодержащие соединения. Данные группового состава приведены в табл. 2.

По групповому составу (см. табл. 2) видно, что содержание парафиновых и олефиновых углеводородов уменьшается с повышением температуры кипения фракций. Что касается фракций 6 и 7, где наблюдается повышенное содержание этих групп, то тут, видимо, происходит ухудшение разделительной способности метода при анализе очень тяжелой смолы. Содержание ароматических углеводородов в смолах повышается с повышением температуры кипения фракций. Отклонения от этого общего правила обусловлены неполным разделением ароматики и кислородных соединений. Содержание кислородных соединений, остающихся в ароматическом концентрате, в тяжелой смоле повышается (до 67,7% в остатке дистилляции; рис. 1).

Таблица 1

Данные вакуумной дистилляции исходной смолы

Фракция	Пределы кипения фракции при пониженном давлении, °С	Давление, мм рт. ст.	Пределы кипения при нормальном давлении, °С	Количество фракций, вес. %	Удельный вес d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Содержание серы, вес. %
1	85—192	10	210—353	5,3	0,914	1,423	1,31
2	192—233	10	353—407	28,4	1,021	1,478	0,88
3	233—242	10	407—420	26,5	1,031	1,550	0,84
4	168—197	2	375—420	15,0	1,044	1,561	0,64
5	197—202	2	420—430	6,7	—	—	0,59
6	202—220	2	430—456	2,3	—	—	0,27
7	Остаток дистилляции			6,2	—	—	0,49

Потери

9,6

На рис. 1 изображена диаграмма состава ароматических концентратов, выделенных жидкостно-адсорбционной, газовой и тонкослойной хроматографией. Последним методом разделяются ароматические и остающиеся на стартовой линии кислородсодержащие соединения. При газохроматографическом анализе ароматические и кислородные соединения остаются неразделенными вследствие применения неполярной колонки.

Спектры ароматических углеводов, конденсированных из газовой хроматографа, приводятся в [2, 3].

Более низкокипящие фракции анализировались газохроматографически с программированием температуры 150—225° и 150—200° для первой фракции и 150—250° для второй фракции. Скорость повышения температуры 3° в минуту.

Тяжелые фракции анализировались изотермически.

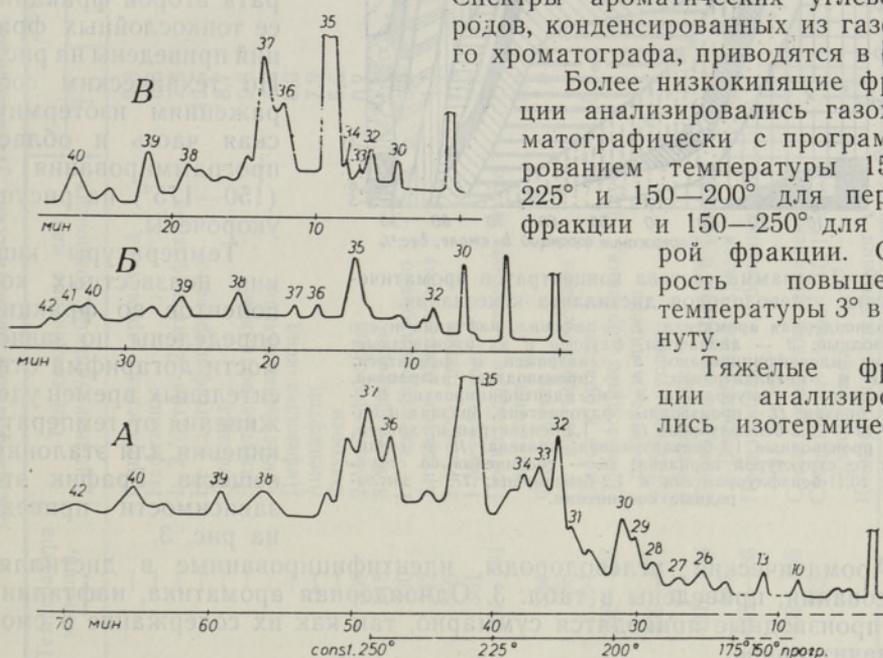


Рис. 1. Хроматограммы ароматических углеводов второй фракции (А) и ее тонкослойных фракций (В и В). Анализ проведен с программированием температуры 150—250° С и изотермически: В — 200° С, В — 250° С. Колонка длиной 6 м; 5% апиезон L на хромосорбе; газ-носитель — гелий.

Названия компонентов, обозначенные цифрами, см. в табл. 3.

Таблица 2

Групповой состав дистиллята коксования

Фракция	Состав, вес. %			
	Парафиновые углеводороды	Олефиновые углеводороды	Ароматические углеводороды	Кислородные соединения
1	14,6	18,0	40,1	27,3
2	5,5	8,1	46,3	40,1
3	3,9	6,7	38,4	51,0
4	3,6	0,2	39,1	57,1
5	3,3	0,8	48,7	47,2
6	5,8	1,0	45,4	47,8
7	5,6	2,6	39,4	52,4

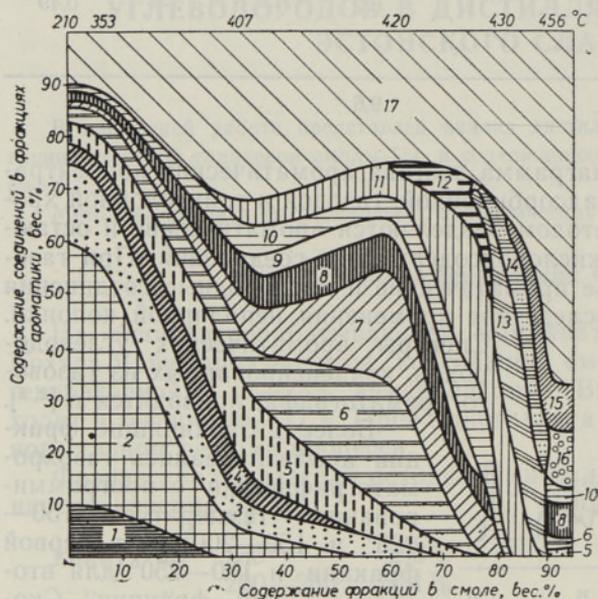


Рис. 2. Диаграмма состава концентратов ароматических углеводородов дистиллята коксования.

1 — одноядерная ароматика; 2 — дифенил, нафталин и его производные; 3 — аценафтен, флуорен и их производные; 4 — не идентифицировано; 5 — антрацен и фенантрен; 6 — 1- и 2-метилантрацен; 7 — производные антрацена, фенантрена; 8 — флуорантен; 9 — не идентифицировано; 10 — пирен, бразан; 11 — производные флуорантена, бразана и пирена; 12 — 2,3-бензфлуорен; 13 — 1,2-бензантрацен, хризен; 14 — производные 1,2-бензантрацена, хризена; 15 — соединения со структурой перилена; 16 — соединения со структурой 10,11-бензфлуорантена и 1,2-бензпирена; 17 — кислородные соединения.

Ароматические углеводороды, идентифицированные в дистилляте коксования, приведены в табл. 3. Одноядерная ароматика, нафталин и его производные приводятся суммарно, так как их содержание в смоле незначительное.

По составу ароматических углеводородов дистиллята коксования (рис. 1 и табл. 3) видно резкое уменьшение легких продуктов при переходе от первой фракции к следующим. Если в первой фракции производных нафталина и дифенила 49,6%, то во второй фракции их содержание не превышает 4,6%. Содержание антрацена и фенантрена с их производными составляет во второй фракции 33,0 и в третьей — 47,9%.

Колонками служили: 10% Реоплекс 400 на хромосорбе W (45—60 меш) длиной 3 м (максимальная рабочая температура 220°) и высокотемпературная колонка 5% апиэзон L длиной 6 м на том же носителе.

Хроматограммы ароматического концентрата второй фракции и ее тонкослойных фракций приведены на рис. 2. По техническим соображениям изотермическая часть и область программирования (150—175°) на рисунке укорочены.

Температуры кипения неизвестных компонентов во фракциях определены по зависимости логарифма относительных времен удерживания от температур кипения для эталонных веществ. График этой зависимости приведен на рис. 3.

Таблица 3

Состав фракций ароматических углеводородов, выделенных из дистиллята коксования

Компо- ненты	Температура кипения, °С*	Тип соединения или индивидуальный компонент	Фракция							Вес. % от исход- ной смолы		
			1	2	3	4	5	6	7			
1-9	—	Одноядерная ароматика	9,3									
10	—	Нафталин	0,8									0,2
13, 15, 18	—	1-, 2-Метил-, 2-этилнафталин	7,8									0,2
14, 16	—	Не идентифицировано	12,5									0,8
17	—	Дифенил	8,7	4,6								0,3
20-25	—	Диметилнафталины	9,8									0,1
27, 29	—	Триметилнафталины	4,0									0,1
28	—	Дифениленоксид	6,0									0,2
26	—	Аценафтен	7,9									0,5
30	—	Флуорен	5,6	2,8			0,2					—
31	309	2-Метилфлуорен	0,2									0,4
32	315	3-Метилфлуорен	1,1	3,0								1,4
33, 34	330	Не идентифицировано	3,0	4,6								2,9
35	342	Антрацен (фенантрен)	4,1	16,0			0,3		0,2			1,2
36	356	2-Метилантрацен	1,3	3,3			0,4					0,9
37	361	1-Метилантрацен	2,8	5,2			0,6					2,2
38	367-381	Производные антрацена и фе- нантрена	0,9	8,5			9,6					4,0
39	384	Флуорантен	1,0	6,5			4,6					2,0
—	388	Не идентифицировано	—	3,8			2,7					1,0
40	394	Пирен и бразан	—	5,1			16,7					2,2
41-43	398-405	Производные бразана, флуо- рантена и пирена	0,9	4,7			4,2		0,6			3,4
44	409-411	2,3-Бензфлуорен		4,3			10,3		3,5			1,9
45	413	4-Метилпирен		0,6			5,4		2,4			0,5
46-50	421-434	Производные пирена и бразана					5,8		6,1			0,5
51	444	1,2-Бензантрацен, хризен					11,3		22,3		8,4	1,6
52-53	446-456	Производные 1,2-бензантраце- на, хризена					0,9		18,2		25,9	0,9
54	462-465	Соединения типа перилена					0,6		9,0		22,5	0,5
55	482	Соединения типа 10,11-бенз- флуорантена							1,0		3,0	0,2
—	—	Кислородные соединения	12,3	31,9	26,0	30,6	36,7	40,2	67,7	100,0	100,0	25,7
—	—	Всего:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	25,7

* Температуры кипения определены графически.

Интересно отметить, что фенантрен наблюдается в виде примеси в антраcene. Из производных антрацена идентифицированы метилантрацены. В области 367—381° не были обнаружены диметилантрацены, которые в спектре имеют интенсивный максимум при 400 м μ .

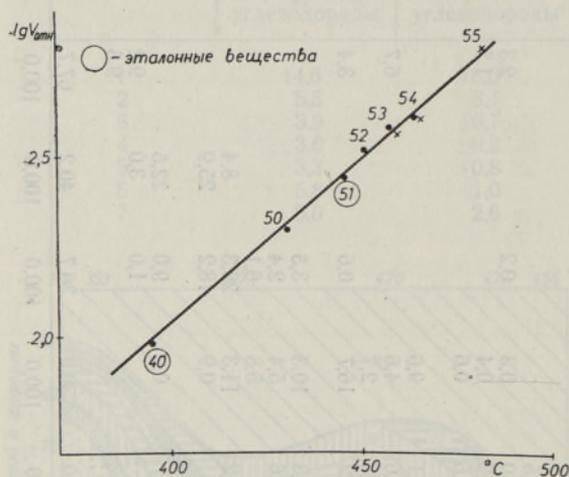


Рис. 3. Зависимость логарифма относительных времен удерживания от температур кипения компонентов для шестой (обозначены точками) и седьмой фракций (обозначены крестиками) при 275°С.

и седьмая — 6,2% дистиллята. О некоторых реакциях разложения в ходе коксования свидетельствуют более легкие продукты в остатке дистилляции: антрацена 2,3, флуорантена 6,7, пирена 3,4%.

Если в дополнительно очищенных фракциях самой тяжелой части смолы паровой фазы [2] обнаруживался спектр 3,4-бензпирена и 1,2-бензпирена, то в дистилляте коксования среди пятиядерной ароматики содержались структуры типа бензфлуорантена. Контур 10,11-бензфлуорантена доказан спектром.

Что касается методики определения и разделения тяжелой ароматики, то разделенные жидкостно-адсорбционным методом фракции ароматических углеводородов содержат кислородные соединения. Очевидно, при анализе очень тяжелых смол с повышением содержания смолистых и асфальтеновых продуктов уменьшается разделительная способность этого метода. Кислородные соединения отделялись от ароматики тонкослойной хроматографией.

Было установлено, что дистиллят коксования содержит 25,7% соединений ароматического характера. Из индивидуальных компонентов более значительными оказались: антрацен — 2,9, флуорантен — 2,0, пирен — 2,2, хризен и 1,2-бензантрацен — 0,9%.

В ходе коксования в большей степени происходят реакции конденсации, чем процессы разложения, и дистиллят коксования после выделения легкой части может служить источником конденсированных ароматических углеводородов.

Получены спектры с максимумами 355, 337, 320, 300, 287, 277 — 280 м μ . Подобный контур спектра имеют 1,10-триметиленфенантрен и 1,2-циклопентенофенантрен. Четвертая фракция содержит 44,1% пирена и его производных. Индивидуально идентифицирован 4-метилпирен. Соединения типа пирена не отделены от производных бразана и дибензофурана.

Более тяжелые фракции составляют меньшую часть дистиллята коксования. Пятая фракция, содержащая 27,2% 1,2-бензантраценовых и хризеновых структур и 32,5% производных пирена и бразана, составляет 6,7% дистиллята. Шестая фракция составляет только 2,3 и

ЛИТЕРАТУРА

1. Везеницин Н., Иоонас Р., Сланцевая и химическая промышленность, № 3/4. 70 (1965).
2. Лахе Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 1, 30 (1968).
3. Лахе Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, № 3, 225 (1969).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/X 1970

LILJA LAHE, O. EISEN

**AROMAATSETE SÜSIVESINIKE SISALDUSEST JA KOOSTISEST EESTI
PÕLEVKIVIÖLI KOKSISTAMISEL ERALDUVAS DESTILLAADIS**

Kromatograafiliste meetodite abil analüüsiiti põlevkiviöli koksistamisel eralduvat destillaati ning leiti, et see sisaldab 25,7% aroomaatse iseloomuga ühendeid. Polütsükliilistest süsivesinikest identifitseeriti teiste hulgas antratseen, püreen, krüseen ja bensfluoranteen.

LILJA LAHE, O. EISEN

**ÜBER DEN GEHALT AN AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN UND ÜBER
IHRE ZUSAMMENSETZUNG IM DESTILLAT DES ESTNISCHEN KOKSES**

Es wurde bei der Verkokung estnischen Brennschieferöls entstandenes Destillat mit Hilfe chromatographischer Methoden untersucht. Das Destillat enthält 25,7% aromatischer Strukturen, unter denen kondensierte Kohlenwasserstoffe wie Anthrazen, Pyren, Benzfluoranthen u. a. festgestellt wurden.