

АННЕ ОРАВ, О. ЭЙЗЕН

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМАЛЬНЫХ ОЛЕФИНОВ В ДИСТИЛЛЯТАХ КОКСОВАНИЯ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ ПРИ ПОМОЩИ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Капиллярная газовая хроматография находит все большее применение для анализа сложных смесей углеводов. В качестве неподвижной фазы обычно применяется неполярная жидкая фаза — сквалан. Колонки длиной до 200 м со скваланом используются для разделения смесей углеводов, содержащих около ста компонентов.

Много работ посвящено исследованию нефтепродуктов, содержащих предельные углеводороды и ароматические соединения, на капиллярных колонках [1–9]. Реже встречаются в литературе данные о разделении олефинов при помощи капиллярной газовой хроматографии [10–17].

Целью настоящей работы было определение состава олефиновых фракций дистиллята коксования сланцевой смолы. В качестве жидкой фазы капиллярной колонки использовался полярный полиэтиленгликоль 4000, который, как показали предварительные опыты, четко разделял *цис*- и *транс*-изомеры олефинов до C₁₁.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Для анализа применялся хроматограф «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором. Исследование проводилось на капиллярных колонках из нержавеющей стали длиной 40 и 80 м, внутренним диаметром 0,25 мм. В качестве неподвижной фазы использовался полиэтиленгликоль 4000, который был нанесен на внутренние стенки капилляра в виде 10%-ного раствора в хлороформе [18]. Медная капиллярная колонка со скваланом имела длину 80 м и внутренний диаметр 0,25 мм. Газом-носителем служил азот.

Характеристика анализируемой смолы. В качестве исходного сырья для исследования служили дистилляты коксования сланцевой смолы, полученные при двух режимах коксования. При одном режиме установка работала с дефлегматором (К), при другом — без дефлегматора (R) (табл. 1).

Разгонка дистиллятов на узкие фракции осуществлялась на автоматической вакуумной дистилляционной колонке. Результаты ректификации приведены в табл. 2.

Фракции подвергались хроматографическому разделению на силикагеле с выделением отдельных групповых компонентов. Для адсорбционно-жидкостной хроматографии адсорбентом служил силикагель КСМ (0,25—0,16 мм), весовое соотношение силикагеля и смолы 15:1, в качестве вытеснителя использовался этиловый эфир.

Для тонкослойной хроматографии адсорбентом служил силикагель ШСМ (0,16—0,05 мм, размеры пластины 24×24 см, толщина слоя 2 мм), а элюентом — петролейный эфир.

Мертвый объем колонки был определен при помощи времен удерживания трех следующих друг за другом *n*-парафинов [18].

Обсуждение результатов

В табл. 4 приведены индексы Ковача, полученные на капиллярной колонке с полиэтиленгликолем 4000, для следующих углеводородов: для *n*-олефинов C₅—C₁₁, ароматических углеводородов C₆—C₁₁, циклопентенов, цикланов C₅—C₉. Эффективность капиллярной колонки с полиэтиленгликолем 4000 по *n*-нонану при 70° равнялась 138 200 ТТ. Колонка четко разделяла посторонние изомеры и изомеры связи. Пики 1-изомера и *транс*-3-изомера (для октенов и ноненов) в случае всех геометрических изомеров совпадали.

Таблица 1

Характеристика дистиллятов коксования сланцевой смолы

Показатели	Дистиллят К	Дистиллят R
Удельный вес d_4^{20}	0,930	0,973
Показатель преломления n_D^{20}	1,5165	1,5452
Фракционный состав, вес. %		
до 150° С	18,0	10,0
„ 200°	23,5	15,0
„ 250°	29,0	19,5
„ 300°	41,0	29,0
„ 350°	60,5	40,0

Таблица 2

Результаты ректификации

Показатели	Дистиллят К	Дистиллят R
Ректификационная часть, °С	96—437	106—472
Выход от исходной смеси, %	84,8	57,3
Количество фракций	30	23
Пределы кипения, °С		
первой фракции	96—153	106—159
второй фракции	153—205	159—248

Таблица 3

Условия хроматографического анализа

Показатели	Жидкие фазы	
	Полиэтиленгликоль 4000	Сквалан
Температура колонки, °С	60—90	80
Температура испарителя, °С	200	200
Расход водорода, мл/мин	35	40
Расход воздуха, мл/мин	600	600
Входное давление газа-носителя, кг/см ²	1,7	1,4
Линейная скорость газа-носителя, м/мин	3	3,9
Выходное давление, кг/см ²	1,0	1,0
Количество пробы, мкл	2	1

Кроме того, чтобы разделить 1-изомеры и *транс*-3-изомеры, были проведены анализы олефиновых фракций также на капиллярной колонке со скваланом. На рис. 1 и 2 изображены хроматограммы олефиновой

Таблица 4

Индексы Ковача для углеводов на капиллярной колонке
с полиэтиленгликолем 4000

Номер пика	Название вещества	Температура колонки, °С			
		50	60	70	80
1	2	3	4	5	6
1	<i>n</i> -Пентан	500,0			
2	Пентен-1	546,4			
3	<i>n</i> -Гексан	600,0			
4	Этиловый эфир	634,3			
5	Циклопентан		643,2		
6	Гексен-1	648,5			
7	<i>транс</i> -Гексен-3	656,4			
8	<i>цис</i> -Гексен-3	660,1			
9	<i>транс</i> -Гексен-2	663,4			
10	<i>цис</i> -Гексен-2	679,8			
11	Метилциклопентан		688,8		
12	<i>n</i> -Гептан	700,0			
13	3-Метилциклопентен-1		718,7		
14	Циклогексан		742,0		
15	Гептен-1	747,7			
16	<i>транс</i> -Гептен-3	747,7			
17	<i>цис</i> -Гептен-3	756,2			
18	<i>транс</i> -Гептен-2	763,8			
19	2-Метилциклопентен-1		776,2		
20	<i>цис</i> -Гептен-2	778,9			
21	Метилциклогексан		789,3		
22	<i>n</i> -Октан			800,0	
23	Циклогексен		824,3		
24	1,4-Диметилциклогексан- <i>транс</i>		828,3		
25	3-Этилциклопентен-1		832,4		
26	<i>транс</i> -Октен-4			839,0	
27	<i>транс</i> -Октен-3			847,2	
28	Октен-1			847,2	
29	<i>цис</i> -Октен-4			852,7	
30	<i>цис</i> -Октен-3			854,0	
31	3-Метилциклогексен-1		863,3		
32	<i>транс</i> -Октен-2			864,0	
33	1,4-Диметилциклогексан- <i>цис</i>		867,0		
34	4-Метилциклогексен-1		866,6		
35	2-Этилциклопентен-1		876,4		
36	<i>цис</i> -Октен-2			877,5	
37	Этилциклогексан		900,0		
38	<i>n</i> -Нонан			900,0	
39	1-Метилциклогексен-1		907,3		
40	<i>транс</i> -Нонен-4			939,2	
41	<i>транс</i> -Нонен-3			945,8	
42	Нонен-1			947,7	
43	<i>цис</i> -Нонен-4			948,5	
44	<i>цис</i> -Нонен-3			952,2	
45	Бензол				975,7
46	<i>транс</i> -Нонен-2			963,2	
47	<i>цис</i> -Нонен-2			976,7	
48	3-Этилциклогексен-1		976,8		
49	4-Этилциклогексен-1		981,1		
50	Изопропилциклогексан		987,0		
51	<i>n</i> -Декан			1000,0	
52	<i>транс</i> -Децен-4			1037,3	
53	<i>транс</i> -Децен-5			1038,7	
54	<i>транс</i> -Децен-3			1043,9	
55	<i>цис</i> -Децен-5			1041,9	
56	<i>цис</i> -Децен-4			1044,2	
57	Децен-1			1048,5	
58	<i>цис</i> -Децен-3			1049,5	
59	Толуол				1072,5

1	2	3	4	5	6
60	транс-Децен-2			1062,0	
61	цис-Децен-2			1073,7	
62	н-Ундекан				1100,0
63	транс-Ундецен-4				1137,7
64	транс-Ундецен-5				1137,7
65	транс-Ундецен-3				1145,5
66	цис-Ундецен-5				1142,1
67	цис-Ундецен-4				1145,6
68	Этилбензол				1156,4
69	Ундецен-1				1148,4
70	пара-Ксилол				1164,3
71	транс-Ундецен-2				1161,1
72	цис-Ундецен-2				1176,4
73	мета-Ксилол				1170,3
74	Изопропилбензол				1198,5
75	орто-Ксилол				1213,2
76	цис-Ундецен-3				1151,7
77	н-Додекан				1200,0

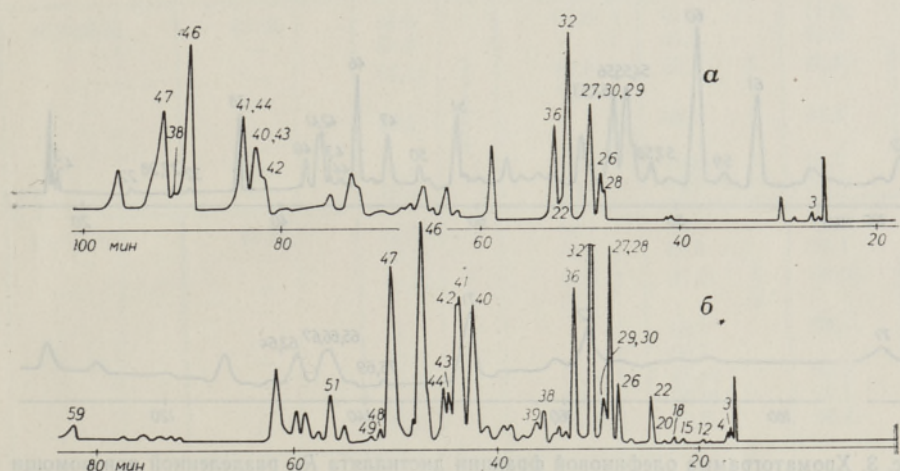


Рис. 1. Хроматограммы олефиновой фракции дистиллята R_1 , разделенной при помощи адсорбционно-жидкостной хроматографии: а — колонка со скваланом длиной 80 м; температура колонки 79° С; входное давление 1,49 кг/см²; б — колонка с полиэтиленгликолем 4000 длиной 40 м; температура колонки 62°; входное давление 1,32 кг/см².

фракции R_1 на сквалане и полиэтиленгликоле 4000. Углеводороды, соответствующие пикам на хроматограмме, идентифицированы при помощи индексов Ковача.

Данные о составах олефиновых фракций дистиллятов K_1 и R_1 , разделенных при помощи адсорбционно-жидкостной и тонкослойной хроматографий, приведены в табл. 5. Результаты показывают, что составы фракций R_1 , определенные разными методами, не совпадают. Во всех фракциях, полученных при помощи адсорбционно-жидкостной хроматографии (кроме фракций K_1), сумма содержания цис-2- и транс-2-изомеров составляла до 40% от всех олефинов, а количество 1-олефинов только 20% (табл. 5 и 6). Такие же результаты получены при анализе на капиллярной колонке со скваланом.

Состав фракций, разделенных в тонком слое, показал, что основными компонентами во фракциях являются 1-олефины. Это различие в содер-

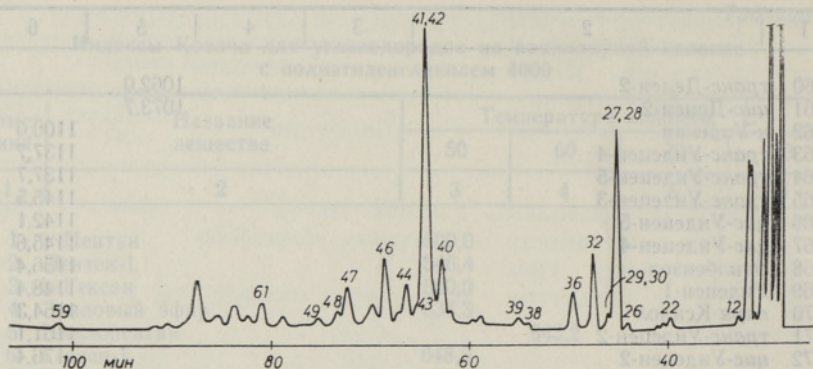


Рис. 2. Хроматограмма олефиновой фракции дистиллята R_1 , разделенной в тонком слое.

Капиллярная колонка с полиэтиленгликолем 4000 длиной 80 м; температура колонки 66°C ; входное давление $1,68 \text{ кг/см}^2$.

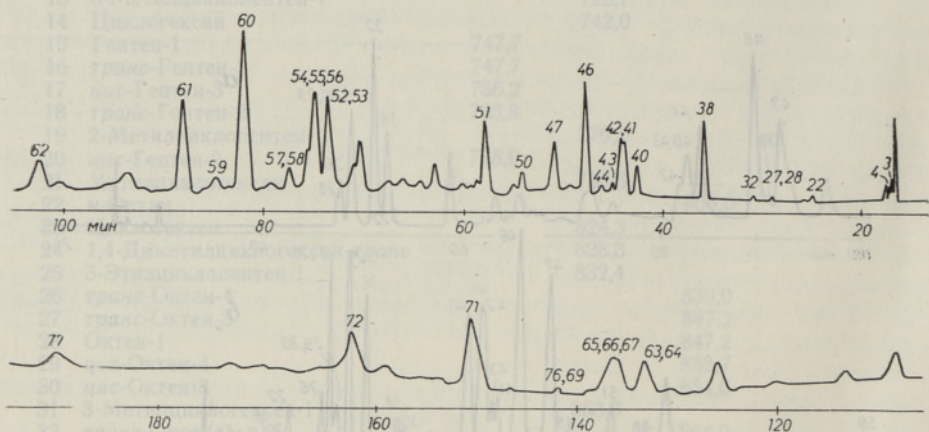


Рис. 3. Хроматограмма олефиновой фракции дистиллята R_2 , разделенной при помощи адсорбционно-жидкостной хроматографии.

Капиллярная колонка с полиэтиленгликолем 4000 длиной 40 м; температура колонки 62°C ; входное давление $1,30 \text{ кг/см}^2$.

жании 1-олефинов объясняется их изомеризацией в процессе разделения дистиллятов методом адсорбционно-жидкостной хроматографии на силикагеле.

Подробнее вопрос изомеризации олефинов будет рассматриваться в работе [19]. Для проверки соответствия состава фракций, полученных в тонком слое, составам фракций в начальных дистиллятах, сравнивались дистилляты K_1 и R_1 . В табл. 5 приведены результаты этого сравнения, которые в целом совпадают.

Следовательно, можно сказать, что в олефиновой части дистиллятов (K_1 , R_1 , K_2 , R_2) коксования сланцевой смолы содержится n -олефинов от C_7 до C_{11} ; 1-олефины составляют около 60 и 2-олефины — 20—30% от состава всех олефинов. При этом *транс*-2-изомеров в пробах было примерно в два раза больше, чем *цис*-2-изомеров.

Сравнение составов олефиновых дистиллятов, полученных при двух разных режимах коксования (K_1 , R_1), показало, что никакого качественного различия в этих пробах нет. В то же время в дистилляте R_1 обнаружено больше олефинов с высокими температурами кипения.

Дистанция К. 2	Оформление в виде		Нормальная форма	Итого
	Оформление в виде			
	Связан	197.000		
в-Летин	—	0,03	2,47	
Летин-1	2,28	2,03	0,04	
Летин-1-а	0,48			
Летин-2		0,16	0,30	
Летин-2-а	1,82	0,70	0,24	
Летин-2-б	0,52	0,32	0,22	
в-Остан	4,91	0,51	28,92	
Остан-1		0,54	0,67	
Остан-2	2,22	10,24	0,68	
Остан-3	21,55			
Остан-4		0,22	4,70	
Остан-5			1,00	
Остан-6	0,44	0,19	1,00	
Остан-7	2,88	2,81	1,83	
в-Пован	2,40	4,02	18,30	
Пован-1	4,71	5,15	5,45	
Пован-2	2,78	26,38	8,04	
Пован-3	21,00			
Пован-4		1,12	0,37	
Пован-5		1,38	1,14	
Пован-6	5,22	2,82	1,10	
Пован-7	2,00	4,00	0,00	
в-Деван	2,00	1,00	0,70	
Деван-1	—	—	—	
Деван-2	—	—	1,85	
Деван-3	—	—	1,52	
Деван-4	—	—	0,34	
Деван-5	—	—	1,20	
Деван-6	—	—	0,85	
Деван-7	—	—	2,10	
Деван-8	—	—	—	
Деван-9	—	—	—	
Деван-10	—	—	—	
Деван-11	—	—	—	
Деван-12	—	—	—	
Деван-13	—	—	—	
Деван-14	—	—	—	
Деван-15	—	—	—	
Деван-16	—	—	—	
Деван-17	—	—	—	
Деван-18	—	—	—	
Деван-19	—	—	—	
Деван-20	—	—	—	
Деван-21	—	—	—	
Деван-22	—	—	—	
Деван-23	—	—	—	
Деван-24	—	—	—	
Деван-25	—	—	—	
Деван-26	—	—	—	
Деван-27	—	—	—	
Деван-28	—	—	—	
Деван-29	—	—	—	
Деван-30	—	—	—	
Деван-31	—	—	—	
Деван-32	—	—	—	
Деван-33	—	—	—	
Деван-34	—	—	—	
Деван-35	—	—	—	
Деван-36	—	—	—	
Деван-37	—	—	—	
Деван-38	—	—	—	
Деван-39	—	—	—	
Деван-40	—	—	—	
Деван-41	—	—	—	
Деван-42	—	—	—	
Деван-43	—	—	—	
Деван-44	—	—	—	
Деван-45	—	—	—	
Деван-46	—	—	—	
Деван-47	—	—	—	
Деван-48	—	—	—	
Деван-49	—	—	—	
Деван-50	—	—	—	
Деван-51	—	—	—	
Деван-52	—	—	—	
Деван-53	—	—	—	
Деван-54	—	—	—	
Деван-55	—	—	—	
Деван-56	—	—	—	
Деван-57	—	—	—	
Деван-58	—	—	—	
Деван-59	—	—	—	
Деван-60	—	—	—	
Деван-61	—	—	—	
Деван-62	—	—	—	
Деван-63	—	—	—	
Деван-64	—	—	—	
Деван-65	—	—	—	
Деван-66	—	—	—	
Деван-67	—	—	—	
Деван-68	—	—	—	
Деван-69	—	—	—	
Деван-70	—	—	—	
Деван-71	—	—	—	
Деван-72	—	—	—	
Деван-73	—	—	—	
Деван-74	—	—	—	
Деван-75	—	—	—	
Деван-76	—	—	—	
Деван-77	—	—	—	
Деван-78	—	—	—	
Деван-79	—	—	—	
Деван-80	—	—	—	
Деван-81	—	—	—	
Деван-82	—	—	—	
Деван-83	—	—	—	
Деван-84	—	—	—	
Деван-85	—	—	—	
Деван-86	—	—	—	
Деван-87	—	—	—	
Деван-88	—	—	—	
Деван-89	—	—	—	
Деван-90	—	—	—	
Деван-91	—	—	—	
Деван-92	—	—	—	
Деван-93	—	—	—	
Деван-94	—	—	—	
Деван-95	—	—	—	
Деван-96	—	—	—	
Деван-97	—	—	—	
Деван-98	—	—	—	
Деван-99	—	—	—	
Деван-100	—	—	—	

Руженио...

Таблица 6

Состав олефиновой части дистиллятов коксования K_2 и R_2

Вещество	Фракция K_2 , %	Фракция R_2 , %
<i>n</i> -Нонан	3,32	2,41
<i>транс</i> -Нонен-4	0,41	0,98
<i>транс</i> -Нонен-3 + нонен-1	} 1,74	2,18+1,65
<i>цис</i> -Нонен-4		
<i>цис</i> -Нонен-3	0,17	0,26
<i>транс</i> -Нонен-2	2,38	4,38
<i>цис</i> -Нонен-2	1,45	2,08
<hr/>		
<i>n</i> -Декан	11,52	3,46
<i>транс</i> -Децен-4 + <i>транс</i> -децен-5	4,78	5,94
<i>транс</i> -Децен-3	} 6,56	} 6,34
<i>цис</i> -Децен-4 + <i>цис</i> -децен-5		
Децен-1	1,84	2,29
<i>цис</i> -Децен-3	1,30	1,11
<i>транс</i> -Децен-2	10,74	10,79
<i>цис</i> -Децен-2	8,52	6,85
<hr/>		
<i>n</i> -Ундекан	5,06	2,41
<i>транс</i> -Ундецен-4 + <i>транс</i> -ундецен-5	1,12	2,91
<i>транс</i> -Ундецен-3	2,29	} 5,25
<i>цис</i> -Ундецен-4 + <i>цис</i> -ундецен-5	0,63	
Ундецен-1	1,39	} 0,41
<i>цис</i> -Ундецен-3	0,74	
<i>транс</i> -Ундецен-2	2,32	8,28
<i>цис</i> -Ундецен-2	3,22	4,65
<i>n</i> -Додекан	2,31	2,16
<hr/>		
Сумма <i>n</i> -парафинов	22,20	10,44
Сумма <i>n</i> -олефинов	51,60	66,65
Сумма других углеводородов	26,20	22,91
<hr/>		
	100,00	100,00

На хроматограммах олефиновых фракций дистиллятов K_1 и R_1 было идентифицировано 26 и 30 пиков соответственно из 30 и 40 возможных. *n*-Олефины составляли во фракциях 75—80, *n*-парафины 4—6 и другие углеводороды 12—20%. Из последних были идентифицированы цикланы и циклены. Неидентифицированные пики принадлежат, очевидно, *изо*-парафинам и *изо*-олефинам, которые не удалось установить из-за отсутствия эталонных веществ. На хроматограмме тяжелых олефиновых фракций (рис. 3) было идентифицировано 35 *n*-парафинов и *n*-олефинов.

Определение состава начальной фракции дистиллята показало, что основную часть дистиллятов составляли *n*-парафины: *n*-парафины 50, *n*-олефины 30%. Сравнивая эти результаты с составом бензиновой фракции туннельных печей, выкипающей до 150°, видно, что в ней основными являются *n*-олефины: *n*-парафинов 20,09 и *n*-олефинов 35,49% [20]. Парафиновая часть дистиллятов K_1 и R_1 состояла в основном из *n*-нонана и *n*-октана.

В ароматической части обнаружены *мета*- и *орто*-ксилолы, а также этилбензол и изопропилбензол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schwartz R. D., Mathews R. G., Brasseaux D. J., J. Gas Chromatogr., **5**, No. 5, 251 (1967).
2. Schwartz R. D., Brasseaux D. J., Anal. Chem., **35**, No. 10, 1374 (1963).
3. Брянская Э. К., Захаренко В. А., Петров Ал. А., Нефтехимия, **6**, № 6, 904 (1966).
4. Брянская Э. К., Соболев Е. Л., Журба А. С., Чередниченко Т. И., Химия и техн. топлив и масел, **15**, № 6, 4 (1969).
5. Васильева В. Ф., Химия и техн. топлив и масел, **15**, № 8, 59 (1969).
6. Jakobs E. S., Anal. Chem., **38**, No. 1, 43 (1966).
7. Sanders W. N. S., Maynard J. B., Anal. Chem., **40**, No. 3, 527 (1968).
8. Ewen D. J. Mc., Anal. Chem., **38**, No. 8, 1047 (1966).
9. Para L. J., Dinsel D. L., Harris W. C., J. Gas Chromatogr., **6**, No. 5, 270 (1968).
10. Polgar A. G., Holst J. J., Groennings S., Anal. Chem., **34**, No. 10, 1226 (1962).
11. Blouri B., Fauvet J. E., Rumpf P., Bull. Soc. chim. France, No. 8—9, 1855 (1963).
12. Bendel E., Hübner H., Meltzow W., Lorentz A., J. Chromatogr., **38**, No. 3, 388 (1968).
13. Dunning R. W., Leonard J. A., Chromatographia, **2**, No. 7, 293 (1969).
14. Sojak L., Bučinska A., J. Chromatogr., **51**, No. 1, 75 (1970).
15. Chapman L. R., Kuemmel D. E., Anal. Chem., **37**, No. 12, 1598 (1965).
16. Eisen O., Rang S., Eisen J., ENSV TA Toimet., Keem. Geol., **16**, No. 1, 77 (1967).
17. Eisen J., Rang S., Eisen O., ENSV TA Toimet., Keem. Geol., **17**, No. 1, 84 (1968).
18. Ettre L. S., Open tubular columns in gas chromatography, Plenum Press, N. Y., 1965.
19. Эйзен О., Орав А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол. (в печати).
20. Эйзен О., Ранг С. А., Химия и технология топлив и масел, **12**, 37 (1963).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28/XII 1970

ANNE ORAV, O. EISEN

NORMAALSETE OLEFIINIDE MÄÄRAMINE PÕLEVKIVIÕLI KOKSISTAMISE DESTILLAATIDES KAPILLAAR-GAASIKROMATOGRAAFIA ABIL

Määrati *n*-olefiinide sisaldus põlevkiviõli destillaatides, mis olid saadud kahte erinevat koksistamisrežiimi kasutades.

Kasutati 80 m pikkust polüetüleenglükooliga 4000 kaetud kapillaarkolonni.

Leiti, et olefiinide fraktsiooni põhikomponendi moodustavad 1-olefiinid (60%). 20—30% olefiinidest olid *trans*-2 ja *cis*-2 isomeerid, kusjuures *trans*-2 isomeeri oli destillaatides poole rohkem kui *cis*-2 isomeeri.

n-paraafiinid moodustasid destillaatide koostisest 50, *n*-olefiinid 30%.

ANNE ORAV, O. EISEN

THE DETERMINATION OF NORMAL OLEFINS IN THE DISTILLATES OF COKING OF SHALE OIL BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

The composition of normal olefins in the distillates of coking of shale oils has been determined, using 80 m capillary column coated with polyethylene glycol 4000.

50 *n*-paraffins and *n*-olefins have been identified by means of Kovats' indexes.

The main components in the olefinic fractions were 1-olefins (60%), *trans*-2-olefins and *cis*-2-olefins (20—30%).

In the distillates, *n*-paraffins formed 50 per cent and *n*-olefins — 30 per cent.