

Л. ЛАХЕ, О. ЭЙЗЕН

МЕТОДИКА АНАЛИЗА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ СМОЛЫ, ЭКСТРАГИРОВАННОЙ ИЗ СЛАНЦЕВОГО КОКСА

Высококипящие фракции сланцевой смолы изучены с точки зрения их углеводородного группового состава и содержания кислородных соединений методом адсорбционной хроматографии на колонках [1-3].

Проведены также определения составных частей топлива — карбоидов, мальтенов, асфальтенов [4].

Химически однотипные соединения, например многоядерные ароматические углеводороды, разделяются по числу ядер методом тонкослойной хроматографии [5, 6]. При групповом анализе рекомендуется трудоемкий метод адсорбционной хроматографии на колонках заменять тонкослойной хроматографией [7].

В настоящей работе анализ смеси по групповому составу проведен в тонких слоях окиси алюминия и силикагеля. Для определения высококипящей ароматики с конденсированными ядрами наряду с газо-жидкостной применялась и газо-адсорбционная хроматография. Существующие специфические и неспецифические силы адсорбции между анализируемым веществом и адсорбентом обуславливают иной характер разделения веществ [8].

Целью настоящей работы является анализ углеводородных соединений, остающихся в коксе цеха коксования сланцеперерабатывающего комбината им. В. И. Ленина (г. Кохтла-Ярве), главным образом определение высококипящей ароматики.

Экспериментальная часть

Различные соединения в твердых продуктах термического разложения природных топлив определяются методом экстракции [9-11].

В настоящей работе пробы кокса экстрагировались пиридином, бензолом или толуолом в экстракторе Сокслет. Как показывают данные табл. 1, в опытах с пиридином сухого экстракта было получено 0,25%, с бензолом — 0,15%. Так как интерес представляла главным образом углеводородная часть соединений, то в дальнейшем пробы экстрагировались бензолом.

Количество вещества в экстракте пробы суммарного кокса не отражает состава отдельных зон куба с разным температурным режимом. Поэтому пробы отбирались из трех частей куба по 20 кг:

Таблица 1
Данные экстракции суммарного кокса

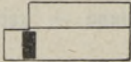
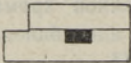
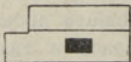
Растворитель	Проба кокса, г	Сухой экстракт	
		г	вес. %
Пиридин	126,41	0,321	0,25
„	140,85	0,421	0,30
„	300,00	0,642	0,21
Бензол	156,49	0,247	0,16
„	33,01	0,044	0,13
Толуол	50,02	0,066	0,13

около дверей (I), из поверхностного слоя (II) и середины коксового пирога (III), из которых для экстракции была взята средняя проба. Данные экстракции бензолом приведены в табл. 2. Наибольшее количество экстрагирующего вещества — 4,32% содержится в сравнительно низкотемпературной части куба — около дверей (экстракт I). Минимальное количество экстрагирующего вещества содержится в поверхностном слое кокса (экстракт II), откуда испарение веществ в ходе коксования самое интенсивное.

Полученные экстракты были проанализированы для определения их группового состава в тонких слоях окиси алюминия или силикагеля в таких же условиях, как и в опубликованной нами ранее работе [12].

Таблица 2

Данные экстракции бензолом кокса, взятого из отдельных зон куба коксования

Номер пробы	Место взятия пробы в кубе	Экстрагируемый кокс, г	Бензол, мл	Сухой экстракт	
				г	вес. %
I		750	6×1000	32,38	4,32
II		700	3×1000	0,72	0,095
III		745	3×1000	1,57	0,29

Тонкослойные фракции отмечали по их флуоресценции и анализировали газохроматографически. Распределение чистых эталонных веществ в тонком слое по их групповому составу показано на рис. 1. Как видно из рисунка, кислородсодержащие соединения остаются на обоих адсорбентах на стартовой линии и в примыкающей к ней фракции.

Подвижность ароматических соединений на двух адсорбентах значительно различается. Если на силикагеле ароматические соединения (двухъядерная ароматика; рис. 1А) остаются во фракции с $R_f = 0,37$, то на окиси алюминия (рис. 1Б) участок пластинки от $R_f = 0,04$ до $R_f = 0,68$ остается пустым и основная часть ароматических углеводородов содержится во фракции с $R_f = 0,83$. Подобное распределение веществ дает возможность однократным разделением определить и многоядерную ароматику, имеющую значения R_f , соответствующие пустой части пластинки (значения R_f для антрацена 0,62, для пирена 0,68, для 1,2-бензпирена 0,38 [12]).

Следует отметить, что при таком разделении сложной смеси в тонком слое ароматические углеводороды содержат примеси в виде олефинов-парафинов (см. рис. 1). Значения R_f олефинов близки к соответствующим значениям парафинов [7].

Парафино-нафтеновая фракция находится на силикагеле в конце пластинки и отделена от ароматической пустой частью пластинки. На окиси алюминия эта фракция примыкает к ароматике и содержит более подвижные соединения последней, например дифенилметан.

Состав описанных выше тонкослойных фракций анализировали газохроматографически на колонке длиной 3 м при 180 и 200°. Неподвиж-

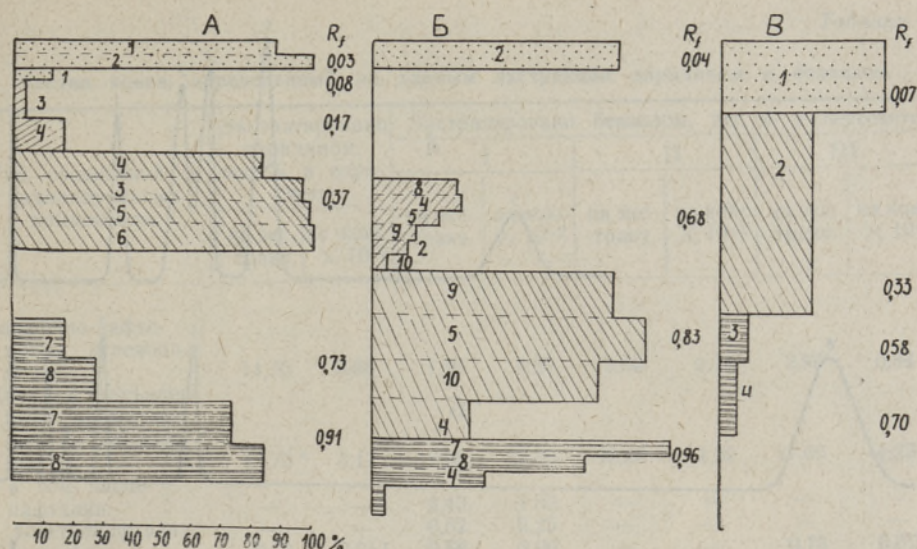


Рис. 1. Анализ группового состава сланцевой смолы тонкослойной хроматографией:

чистых веществ — А — на силикагеле, Б — на окиси алюминия (1 — ацетофенон; 2 — 2,3-диметилфенол; 3 — дифенил; 4 — дифенилметан; 5 — аценафтен; 6 — 1,5-диметилнафталин; 7 — тетрадекан; 8 — дициклогексил; 9 — 3-метилдифенил; 10 — 2,3-диметилнафталин) и экстракта пиридина — В.

ная фаза — 20% Реоплекс-400 на диатомите, газ-носитель — гелий со скоростью 60 мл/мин, детектор — катарометр.

Тонкослойные фракции бензольных вытяжек кокса анализировались на двух колонках: 1) газо-адсорбционной, длиной 1,8 м, на специальном силикагеле при 180 и 200°; 2) газо-жидкостной, длиной 3,4 м, на 5% SE-301 на хромосорбе G, при 200°. Скорость потока гелия в обоих случаях 40 мл/мин.

Адсорбентом в газо-адсорбционной колонке служил специально обработанный водяным паром макропористый силикагель АТ-7 [8] (размер зерен 0,25—0,50 мм, диаметр пор 500 Å, объем пор 1,3 мл/г и удельная поверхность 88 м²/г). Адсорбент с такой сравнительно низкой удельной поверхностью годен и для анализа соединений, адсорбирующихся специфически и дающих координационные связи. Однако на промышленном необработанном силикагеле (удельная поверхность 175 м²/г) получают узкие пики лишь для неспецифически адсорбирующихся веществ.

Ароматические соединения, разделенные главным образом по числу ядер, выходят из силикагелевой колонки сравнительно быстро (рис. 2). Кетоны и другие кислородсодержащие соединения, ввиду их специфической адсорбции, задерживаются.

С точки зрения высокотемпературной газовой хроматографии преимуществом газо-адсорбционной колонки является отсутствие жидкой фазы, так как последняя частично улетучивается из наполнителя. Поэтому спектры конденсатов компонентов, выходящих из колонки, часто искажены. Напротив, спектры компонентов из силикагелевой колонки имеют четкие характерные максимумы. Процентный состав фракций уточнялся методом газо-жидкостной хроматографии.

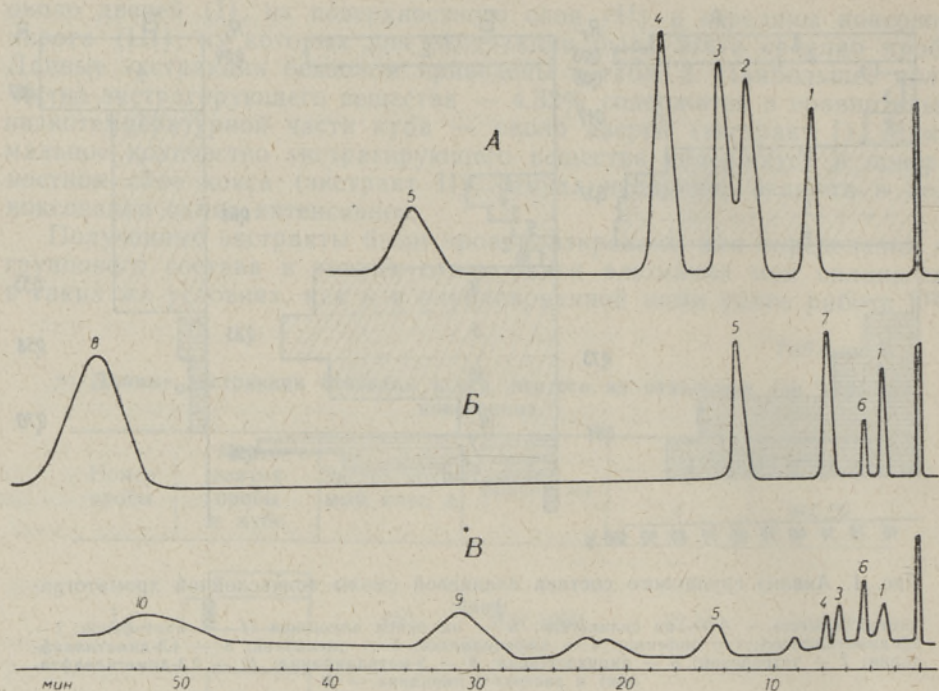


Рис. 2. Газо-адсорбционные хроматограммы чистых веществ (А — при 180°, Б — при 200°) и тонкослойной фракции 3 экстракта кокса I (см. рис. 1) (В — при 200°):

1 — нафталин; 2 — дифенил; 3 — аценафтен; 4 — дифениленоксид; 5 — фенантрен; антрацен; 6 — 1-метилнафталин; 7 — диметилнафталин; 8 — бензофуран; 9 — пирен + бразен; 10 — производное пирена.

Обсуждение результатов

Данные по определению группового состава экстрактов кокса приведены в табл. 3 и на рис. 1 и 3, а характерные максимумы ультрафиолетовых спектров идентифицированных нами углеводородов — в табл. 4.

Экстракт пиридина анализировался в тонком слое силикагеля. Как показано на рис. 1 В, парафино-нафтенная часть находится во фракциях 3 и 4, ароматические углеводороды располагаются во фракции 2. Последняя разделена на растворимые в этаноле и бензоле части, в которых определены соединения с двумя—четырьмя ядрами. Содержание более тяжелой ароматики рассчитывалось по разнице. Доказательством наличия соединений с пятью и более ядрами является ультрафиолетовый спектр фракции с началом поглощения при 420 мкм и участком постоянного значения поглощения от 380 до 385 мкм.

Из-за большого числа заместителей характерные максимумы в спектре сливаются.

Очевидно, в боковых цепях тяжелой ароматики преобладают нафтенные кольца, так как метилпроизводные для продуктов длительной термической обработки уже не характерны [2].

Для более подробного анализа ароматических соединений экстракта пиридина потребовалось большее количество исходной фракции. Кислород- и серосодержащие соединения, составляющие 54,6% от экстракта, остаются на стартовой линии.

Таблица 3

Состав кокса, определенный по данным экстракции пиридином и бензолом

Тип соединений и индивидуальные компоненты	Экстрагировано пиридином, вес. % в пересчете		Экстрагировано бензолом, вес. % в пересчете					
			I		II		III	
	на экс-тракт	на кокс $\times 10^{-2}$	на экс-тракт	на кокс $\times 10^{-2}$	на экс-тракт	на кокс $\times 10^{-2}$	на экс-тракт	на кокс $\times 10^{-2}$
Парафино-нафтовые углеводороды	14,70	3,68	1,80	8,00	3,60	0,34	2,90	0,84
Двух- и трехъядерные ароматические углеводороды, в том числе:	12,70 *	3,17	12,00	52,00	12,20	1,22	17,00	4,93
нафталин	—	—	0,43	1,85	—	—	—	—
1-метилнафталин	—	—	0,52	2,25	—	—	—	—
аценафтен	0,68	0,017	0,67	2,90	—	—	0,78	0,07
дифениленоксид	4,70	1,17	0,43	1,85	—	—	5,63	0,56
антрацен	6,20	1,55	1,26	5,44	—	—	1,68	0,17
фенантрен								
Четырехъядерные ароматические углеводороды, в том числе:	—	—	17,0	74	9,40	0,94	12,70	3,67
пирен	1,13	0,28	4,05	17,50	—	—	0,82	0,08
бразан	—	—	3,02	13,05	—	—	—	—
производные пирена								
Соединения типа бензпирена, в том числе:	—	—	10,10	43,00	9,70	0,97	11,10	3,22
3,4-бензпирен	—	—	0,045	0,19	—	—	—	—
Соединения с пятью и более ядрами	18,00	4,50	12,90	56,00	25,00	2,50	13,10	3,77
Кислород- и серусодержащие соединения	54,60	13,70	46,20	199,00	40,10	3,83	43,20	16,85

* Содержит четырехъядерную ароматику.

Вытяжки бензола анализировались в тонком слое окиси алюминия (рис. 3 I, II и III). Фракция 2 экстракта I наносилась вторично на тонкий слой (рис. 3 I/2). Как показывает тонкослойный анализ, парафино-нафтеновая часть находится на конце пластинки со значением $R_f = 0,95 - 0,91$ и содержит некоторые примеси 2—3-ядерной ароматики. Основная часть последней сосредоточена во фракции 5 с $R_f = 0,69 - 0,61$. Трехъядерная ароматика при анализе смол со-

Таблица 4

Спектральная характеристика ароматических соединений в ультрафиолете

Идентифицированные соединения	Характерные максимумы спектров, мик						
Нафталин	319	311	301	297	285	275	
1-Метилнафталин	322	314	291	282	271		
Аценафтен	320	306	300				
Дифениленоксид	292	280	250				
Антрацен	375	355	338	322	253		
Фенантрен	345	338	330	292	281	274	
Пирен	333	318	305	292	275	262	
Бразан	350	331	272	260	250		
3,4-Бензпирен	403	385	364				

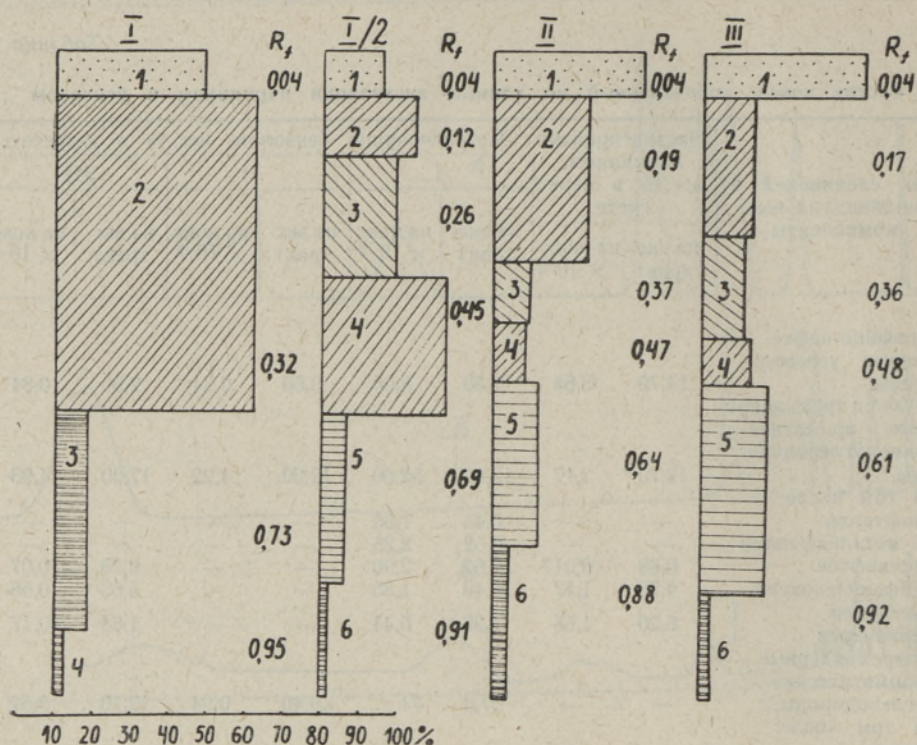


Рис. 3. Распределение экстрактов бензола (I, II и III) по групповому составу в тонком слое окиси алюминия:
1—6 — фракции.

держит немного четырехъядерной, что вызывает уменьшение значения R_f данной фракции по сравнению с чистыми веществами.

Четырехъядерная ароматика находится во фракции 4 с $R_f=0,48$ (трифенил имеет $R_f=0,45$).

Соединения типа бензпирена находятся во фракции 3 с $R_f=0,26-0,36$.

Смолистые соединения, более тяжелые, чем пятиядерная ароматика, остаются во второй фракции. Кислород- и серосодержащие соединения находятся на стартовой линии и на окиси алюминия. Содержание серы, определенное в экстракте I по методу Гроте, составляет 0,52% от экстракта.

Процентный состав тонкослойных фракций по отдельным классам соединений приведен в табл. 3. По данным таблицы, в пробе кокса I содержится 2,25% соединений ароматического характера, из них углеводородов типа бензпирена — 19,1% и более тяжелой ароматики — 24,8%. Из канцерогенных соединений после двукратной очистки бензпиреновой фракции был идентифицирован спектрофотометрическим методом 3,4-бензпирен, который составлял 0,045% от экстракта I и в пересчете на кокс I — 0,0019%.

Из более легких индивидуальных соединений определены нафталин, метилнафталин, аценафтен, антрацен, фенантрен, пирен и соединения с эфирной связью в ароматической молекуле — дифениленоксид и бразан.

Как показывают приведенные выше данные, количество экстрагирующихся из кокса соединений ароматического характера зависит от температуры в отдельных зонах куба коксования и составляет от 4,32% до полученного нами минимального значения — 0,1%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хюссе Ю. Ю., Химическая характеристика высших фракций генераторной смолы прибалтийского сланца, Тарту, 1949.
2. Эйзен О. Г., Тр. ТПИ, Сер. А, № 63, 82 (1955).
3. Гуляева Л. И., Пышкина Н. И., Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, Тр. ВНИИПС, вып. 4, 137 (1955).
4. Иоонас Р. Э., Лезпер Р. А., Серебрянников Н. Д., Эйги К. Р., Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 15, 217 (1966).
5. Argo I., ENSV TA Toimet., Füüs.-Mat. ja Tehn. Tead. Seeria, 13, nr. 1, 23 (1964).
6. Эйзен О., Рауде Х., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 4, 631 (1965).
7. Клесмент И., Касберг А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 1, 98 (1966).
8. Nikitin Ju. S., Gas-Chromatographie, Berlin, 1968, S. 391.
9. Franck H. G., Brennstoff-Chemie, 36, Nr. 1/2, 12 (1955).
10. Halleux, A., Delavarenne S., Tschamler H., Nature, 190, No. 4774, 437 (1961).
11. Ruiter E. de, Erdöl und Kohle, 18, Nr. 8, 625 (1965).
12. Лахе Л., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, № 1, 30 (1968).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/VII 1968

L. LAHE, O. EISEN

PÕLEVKIVIKOKSIST EKSTRAHEERITUD TÕRVA ANALÜÜSI METOODIKA JA KEEMILINE KOOSTIS

Tõrva grupikoostis määrati õhukese kihi kromatograafia ja gaasikromatograafia abil. Leiti, et koks sisaldab 2,25% aroomaatseid ühendeid, millest 19,1% on benseenitüüpi, 24,8% aga enam kui 5-tuumaline aroomaatika. Koks sisaldab 0,0019% 3,4-benseenitüüpi.

L. LAHE, O. EISEN

**METHODIK DER ANALYSE UND CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG
DES AUS KOKS EXTRAHIERTEN TEERES**

Es wurde mittels Dünnschicht- und Gaschromatographie die Gruppenzusammensetzung des aus Koks extrahierten schweren Teeres untersucht. Man hat gefunden, daß der Koks 2,25% aromatische Kohlenwasserstoffe enthält, von denen 19,1% Benzpyren-Strukturen und 24,8% mehr als fünfkernige Strukturen aufweisen. Sein Gehalt an 3,4-Benzpyren ist 0,0019%.