

УДК 543.544.41+662.74

ЛИЛЬЯ ЛАХЕ, О. ЭЙЗЕН

О СОСТАВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ГЕНЕРАТОРНОЙ СМОЛЫ

В настоящей работе приводится анализ ароматических углеводородов генераторной смолы эстонского сланца с пределами кипения 191—301°С, проведенный газохроматографическими и каталитическими методами [1—7]. Групповой состав фракций генераторной смолы в ряде работ определялся хроматографическими методами [8—13]. Предлагается также газохроматографический анализ [14].

Экспериментальная часть

Ароматические углеводороды были выделены из генераторной смолы хроматографированием на силикагеле ШСК в колонках методом элюирования. Полученный концентрат ректифицировали в вакууме. Кривая ректификации и физические показатели фракций представлены на рис. 1 и в табл. 1. Более детально (для определения индивидуального состава)

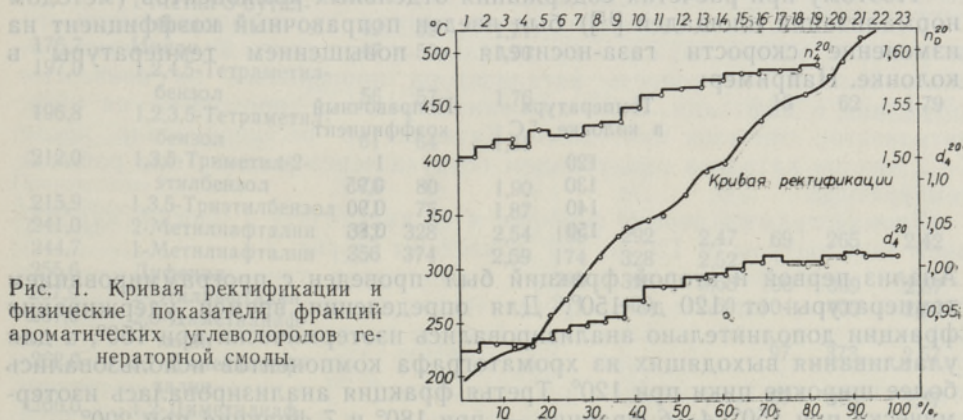


Рис. 1. Кривая ректификации и физические показатели фракций ароматических углеводородов генераторной смолы.

были исследованы фракции 1—7, которые были проанализированы на газохроматографе «Хром-3» изотермически и с программированием температуры со скоростью повышения температуры 3° в минуту. Для анализа использовалась колонка длиной 6 м, заполненная 15% полиэтиленгликоля 20 000 на хромосорбе W (45—60 меш); скорость газа-носителя гелия, измеренная ротаметром, 30—35 мл/мин. При программировании температуры скорость газа-носителя уменьшалась, несмотря на то, что давление на входе в колонку повышалось.

Таблица 1

Физические показатели фракции ароматических углеводородов генераторной смолы

Фракция	Пределы кипения при пониженном давлении, °C	Давление, мм рт. ст.	Пределы кипения при нормальном давлении, °C	Показатель преломления n_D^{20}	Удельный вес d_4^{20}	Содержание серы, вес. %	Количество фракции, вес. %
1	40,0—57,2	1,8	191,0—216,6	1,505	0,907	2,139	4,0
2	57,2—73,0	2,0	216,6—237,0	1,516	0,917	1,999	4,2
3	73,0—81,9	2,5	237,0—243,9	1,521	0,914	1,779	4,3
4	81,9—91,0	2,5	243,9—257,1	1,514	0,913	1,969	4,0
5	91,0—99,0	1,8	257,1—278,5	1,528	0,921	1,894	4,3
6	99,0—106,7	1,9	278,5—288,3	1,523	0,928	1,931	4,0
7	106,7—115,5	1,9	288,3—301,3	1,523	0,923	1,771	4,2
8	115,5—124,0	1,9	301,3—313,9	1,534	0,939	1,664	4,2
9	124,0—135,0	2,5	313,9—321,2	1,536	0,946	1,723	4,4
10	135,0—145,2	2,5	321,2—336,1	2,549	0,964	1,734	4,4
11	145,2—153,8	2,5	336,1—348,6	1,560	0,981	1,731	4,8
12	153,8—162,0	1,6	348,6—376,0	1,565	0,981	1,669	4,4
13	162,0—172,0	2,0	376,0—383,0	1,566	0,991	1,632	4,4
14	172,0—179,0	2,0	383,0—393,3	1,572	0,994	1,567	4,5
15	179,0—189,2	2,0	393,3—408,4	1,578	1,003	1,451	4,4
16	189,2—198,5	2,0	408,4—422,1	1,579	1,008	1,196	4,5
17	198,5—209,0	2,0	422,1—437,6	1,580	1,013	1,187	4,6
18	209,0—216,0	2,0	437,6—447,9	1,580	1,008	1,172	4,6
19	216,0—231,5	2,0	447,9—470,7	1,583	1,007	1,108	4,7
20	231,5—243,0	2,0	470,7—487,7	—	1,012	1,115	4,8
21	243,0—253,0	2,0	487,7—502,4	—	1,014	1,049	4,8
22	253,0—262,1	1,8	502,4—520,4	—	1,011	0,954	4,7
23	262,1—280	1,8	520—545	—	1,013	0,899	2,8
Итого							100,0

Поэтому при расчетах содержания отдельных компонентов (методом нормализации площадей [15]) был введен поправочный коэффициент на изменение скорости газа-носителя с повышением температуры в колонке. Например:

Температура в колонке, °C	Поправочный коэффициент
120	1
130	0,95
140	0,90
150	0,86

Анализ первой и второй фракций был проведен с программированием температуры от 120 до 150°. Для определения времен удерживания фракции дополнительно анализировались изотермически при 150°, а для улавливания выходящих из хроматографа компонентов использовались более широкие пики при 120°. Третья фракция анализировалась изотермически при 150°, 4—6 фракции — при 180° и 7 фракция при 200°.

Времена удерживания имеющихся эталонных веществ представлены в табл. 2. Зависимость логарифма относительных времен удерживания от температуры кипения компонентов приведена на рис. 2. Как из рис. 2 видно, парафиновые, олефиновые, моно- и бициклические ароматические углеводороды стоят довольно отдельными группами. Совпадение времен удерживания имело место при олефиновых и циклоолефиновых, алкилбензольных и индановых углеводородах. По температурам кипения фракций и по относительным временам удерживания для данной колонки можно в первом приближении судить о структуре компонента.

Таблица 2

Времена удерживания эталонных веществ при различных температурах колонки

Температура кипения, °C	Соединение	150°			180°			200°		
		$v_{абс.}$	$v_{отн.}$	$\lg v_{отн.}$	$v_{абс.}$	$v_{отн.}$	$\lg v_{отн.}$	$v_{абс.}$	$v_{отн.}$	$\lg v_{отн.}$
146,9	Нонен	6	6,3	0,80						
170,6	Децен	10	10,5	1,02						
192,7	Ундецен	16	16,9	1,23						
213,4	Додецен	25	26,3	1,42						
232,8	Тридецен	40	42,1	1,62						
251,1	Тетрадецен	63	66,3	1,82						
	Гексадецен				65	123	2,09			
216,0	Додекан	17	18,3	1,26						
235,4	Тридекан	28	29,5	1,47						
253,5	Тетрадекан	43	45,6	1,66						
270,6	Пентадекан	68	71,5	1,85	34	64	1,81			
185,0	Декалин-транс	22	23,2	1,36	15	28	1,45			
193,6	Декалин-цис	30	31,5	1,50	20	38	1,58	10	38	1,59
207,6	Тетралин	95	100	2,00	53	100	2,00	26	100	2,00
	2-Этилтетралин	183	193	2,29	95	180	2,25			
	Пропилтетралин	198	208	2,32	109	206	2,31			
	Гептилтетралин				265	505	2,70			
218,0	Нафталин	215	226	2,38	101	190	2,28	49	189	2,28
202,3	Ацетофенон	141	148	2,17						
226,0	Ди-н-амилкетон	87	91	1,96						
	Метилциклогексаксон	43	45	1,66						
237,5	Циклогексилбензол	156	164	2,21	78	147	2,17			
234,0	Дициклогексил	65	69	1,84						
164,7	Мезитилен	27	28	1,45						
184,8	1-Метил-2-пропилбензол	39	41	1,61						
198,4	1-Метил-4-пропилбензол	42	44	1,65						
	1-Метил-3-бутилбензол	49	52	1,71						
176,7	Индан	47	50	1,70						
197,0	1,2,4,5-Тетраметилбензол	56	57	1,76				16	62	1,79
196,8	1,2,3,5-Тетраметилбензол	61	64	1,81						
212,0	1,3,5-Триметил-2-этилбензол	76	80	1,90						
215,9	1,3,5-Триэтилбензол	71	75	1,87						
241,0	2-Метилнафталин	312	328	2,54	155	292	2,47	69	265	2,42
244,7	1-Метилнафталин	356	374	2,59	174	328	2,52			
255,6	Дифенил				210	396	2,58	96	369	2,57
257,9	2-Этилнафталин				211	400	2,60	104	400	2,60
261,0	2,6-Диметилнафталин							97	373	2,57
262,0	2,7-Диметилнафталин							97	373	2,57
266,0	1,2-Диметилнафталин				287	542	2,73	138	535	2,73
263,51	1,4-Диметилнафталин				278	525	2,72	122	470	2,67
265,5	1,5-Диметилнафталин				240	452	2,66	125	480	2,68
264,0	1,6-Диметилнафталин							122	430	2,63
265,5	2,3-Диметилнафталин							123	474	2,68
270,0	1,8-Диметилнафталин							153	590	2,77
295,0	Флуорен							287	1100	3,04
277,5	Аценафтен							165	635	2,80
287,0	Дифениленоксид				520	980	2,99			
	Октагидроантрацен							189	726	2,86

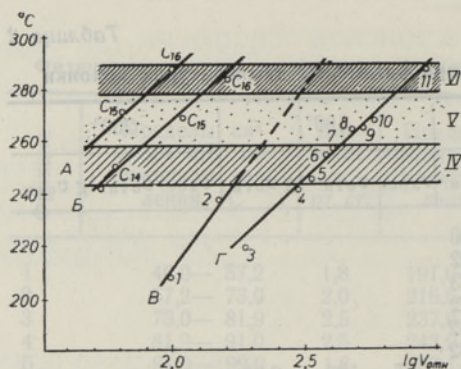


Рис. 2. Состав 4—6 фракций (обозначены IV, V и VI), определенный по зависимости логарифма относительного времени удерживания от температуры кипения компонента при 180 °С. Эталонные вещества:

А — *n*-парафины, Б — олефины, В — моноциклические и Г — бициклические ароматические углеводороды; 1 — тетралин, 2 — циклогексилбензол, 3 — нафталин, 4 — 2-метилнафталин, 5 — 1-метилнафталин, 6 — дифенил, 7 — 2-этилнафталин, 8 — 1,5-диметилнафталин, 9 — 1,4-диметилнафталин, 10 — 1,2-диметилнафталин, 11 — дифениленоксид.

Газохроматографический анализ был дополнен данными дегидрогенизации и спектрального анализа в ультрафиолете. Дегидрогенизационный катализ был проведен в микрореакторе, конструкция которого описана в [16]. Катализатором служили: 5% Pt на окиси алюминия [16], 5% Pt на силикагеле ШСК и 0,65% Pt на силикагеле ШСК в атмосфере водорода при температуре катализа 350°. Приготовление катализатора описано С. Ранг и О. Эйзенем [17]. Количество пробы, вводимой в реактор, составляло 10 мкл. Катализат конденсировался в приемнике с бензолом, помещенном в охлаждающую смесь — сухой лед—ацетон.

Обсуждение результатов

Сравнение отдельных носителей катализатора показало, что применение окиси алюминия не целесообразно, так как ароматические углеводороды сильно адсорбировались на нем и катализат выделялся повторным элюированием бензолом.

Содержание Pt в катализаторе не влияло на первоначальную его активность, однако катализатор с малым содержанием Pt дезактивировался быстрее. Активность катализатора проверялась по конверсии тетралина в нафталин. Если названная реакция проходила на 85%, катализатор считался пригодным. Катализатор регенерировали после 1—2 циклов катализа продуванием воздуха через реактор при рабочей температуре.

Хромограммы первой фракции и ее катализата с программированием температуры от 120 до 150° приведены на рис. 3.

При идентификации отдельных компонентов учитывались времена удерживания, данные дегидрогенизации и спектрального анализа. *n*-Алканы в данных условиях катализу не подвергались — реакции их разложения протекали лишь при 400° [18]. Циклогексаны, тетралины и декалины дегидрировались довольно легко [6, 19], а инданы — частично, превращаясь в 2-замещенные алкилбензолы, и в большинстве случаев оставались неизменными [7, 20]. Олефиновые углеводороды в атмосфере водорода гидрировались в парафиновые.

При идентификации компонентов в ароматических концентратах учитывалось, что олефиновые углеводороды выходят в данных условиях первыми (пики 1—6, рис. 3), потом следуют алкилбензолы и инданы, а затем тетралины, нафталин и другие, согласно температурам кипения. По количеству пиков, принадлежащих *n*-парафинам, можно судить об олефинах, содержащихся во фракциях. Частичное разложение инданов и кислородных соединений, подвергающихся катализу, обуславливало

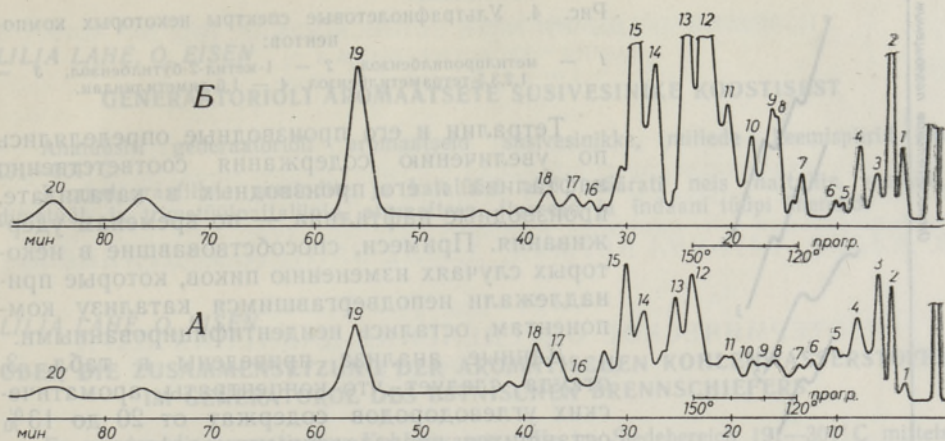


Рис. 3. Хроматограммы первой фракции (А) и ее катализата (Б) с программированием температуры от 120 до 150°C. Идентифицированные пики:

1—8 — олефины, 9 — 1-метил-4-пропилбензол, 10 — 1-метил-2-пропилбензол, 11 — 1-метилиндан, 12 — 1-метил-2-бутилбензол, 13 — 1,2,4,5-тетраметилбензол, 14 — 1,2,3,5-тетраметилбензол, 15 — 1,3,5-триметил-2-этилбензол, 16 — тетралин, 17 — 2-метилтетралин, 18 — 1,6-диметилиндан, 19 — нафталин, 20 — 2-метилнафталин.

увеличение содержания 2-замещенных алкилбензолов (как, 1-метил-2-бутилбензол, 1,3,5-триметил-2-этилбензол; табл. 3) в катализате. Для определения алкилбензолов были дополнительно сняты их спектры в ультрафиолете (рис. 4).

Таблица 3

Состав фракций ароматических углеводородов генераторной смолы с пределами кипения 191—301°C

Тип соединения или индивидуальный компонент	Фракции и пределы кипения						
	1	2	3	4	5	6	7
	191—217°	217—237°	237—244°	244—257°	257—279°	279—288°	288—301°
Олефиновые углеводороды	19,9	16,0	14,5	18,6	10,4	16,9	13,1
Производные индана	22,7	18,1	25,4	38,5	32,4	44,2	41,2
Алкилбензолы	39,4	29,7	31,4	13,7	13,9	7,8	4,3
Тетралин	1,3	3,5	0,6				
Метилтетралин	2,6	7,2	6,6				
Этилтетралин			0,8	0,1			
Диметилтетралины (триметилтетралины)				8,3	2,9	5,2	4,2
Нафталин	7,5	14,9	1,9				
Метилнафталины	0,3	1,0	15,5	5,2			
Этилнафталин				2,6	4,9		
Диметилнафталины				1,3	17,1	14,6	10,1
Дифенил				2,2	4,2	2,8	4,2
Аценафтен					0,5	3,7	5,5
Флуорен							1,1
Триметилнафталины						0,7	6,8
Не идентифицировано	6,3	9,6	5,1	9,5	13,7	4,1	9,5
Итого	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

К инданами была причислена часть соединений, которые не подвергались катализу и времена удерживания которых соответствовали названным структурам. Спектрально доказан 1,6-диметилиндан (рис. 4).

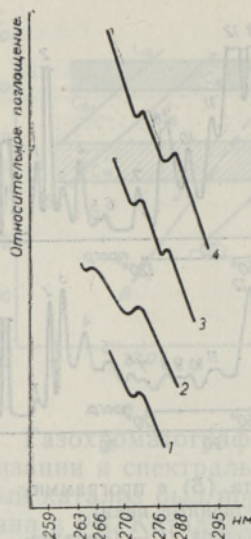


Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры некоторых компонентов:

1 — метилпропилбензол, 2 — 1-метил-2-бутилбензол, 3 — 1,2,3,5-тетраметилбензол, 4 — 1,6-диметилиндан.

Тетралин и его производные определялись по увеличению содержания соответственно нафталина и его производных в катализате, производные нафталина — по временам удерживания. Примеси, способствовавшие в некоторых случаях изменению пиков, которые принадлежали неподвергавшимся катализу компонентам, остались неидентифицированными.

Данные анализа приведены в табл. 3, откуда следует, что концентраты ароматических углеводородов содержат от 20 до 13% оставшихся неразделенными олефинов.

Среди ароматических структур значительное место занимают соединения с индановыми кольцами, число которых увеличивается с повышением температуры кипения фракций.

Если содержание алкилбензолов в пределах 191—244° составляет около 40—30%, то для фракции выше 244° алкилбензолы уже менее характерны.

Производные нафталина изучены более детально.

Неидентифицированными остались фракции (4,1—13,7%; табл. 3), содержащие главным образом не отделенные от ароматики кислород-содержащие соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Martin R. L., Winters J. C., *Analyt. Chem.*, **35**, Nr. 12, 1930 (1963).
2. Willis Donald E. S., *J. Chromatogr.*, **30**, Nr. 1, 86 (1967).
3. Schwartz R. D., Mathews P. G., Brasseaux D. J., *Advances in Gas Chromatography*, Evanston, Illinois, 1967, p. 85.
4. Chang Ta-Chuang Lo, Karr Clarence Jr., *Analyt. chim. acta*, **21**, No. 5, 474—490 (1959).
5. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А. и др., Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом, М., 1959, с. 77.
6. Ранг С., Эйзен О., Салусте С., Рейман И., *Изв. АН ЭССР, Хим. Геол.*, **17**, № 3, 236—241 (1968).
7. Allam M. T., Gerritsen A. W., *J. Inst. Petrol.*, **53**, No. 518, 94—99 (1967).
8. Хюссе Ю. Ю., Химическая характеристика высших фракций генераторной смолы прибалтийского сланца, Тарту, 1949.
9. Эйзен О. Г., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, вып. 2, сер. А, № 63, 82 (1955).
10. Эйзен О. Г., Горючие сланцы. Химия и технология, вып. 4, 213—229 (1961).
11. Эйзен О. Г., Арро И. Х., Химия и технология топлив и масел, № 11, 39 (1957).
12. Ефимов В. М., Пийк Э. Э., Соо М. О., Вахер Д. Х., Добыча и переработка горючих сланцев, вып. 18, 37—44 (1969).
13. Арумеев Э. Х., Пийк Э. Э., Тр. н.-и. ин-та по добыче и переработке сланцев Эст. ССР, вып. 14, 217—224 (1965).
14. Дембовская Е. А., Химия и технология топлив и масел, № 9, 60—62 (1966).
15. Ногаре С. Д., Джувет Р. С., Газо-жидкостная хроматография, Л., 1966, с. 278.
16. Nigam I. C., *J. Chromatogr.*, **24**, Nr. 1, 188—192 (1966).
17. Ранг С., Эйзен О., Кунингас К., *Изв. АН ЭССР, Хим. Геол.*, **17**, № 3, 217—223 (1968).
18. Ранг С., Эйзен О., *Изв. АН ЭССР, Хим. Геол.*, **17**, № 4, 341—345 (1968).
19. Эйзен О., *Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук*, **12**, № 4, 434—437 (1963).
20. Салусте С., Клесмент И., Эйзен О., *Изв. АН ЭССР, Сер. физ.-матем. и техн. наук*, **14**, № 4, 605—613 (1965).

LILJA LAHE, O. EISEN

Analüüsiti generaatoriõli aromaatsid süsivesinikke, millede keemispriid on 191–301° C.

Kromatograafiliste meetodite ja katalüüsi abil määrati neis naftaliin, metüül-, dimetüül- ja trimetüül-naftaliinid, atsenafteen, fluoreen ja indaani tüüpi ühendid.

LILJA LAHE, O. EISEN

ÜBER DIE ZUSAMMENSETZUNG DER AROMATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFE IM GENERATORÖL DES ESTNISCHEN BRENNSCHIEFERS

Es wurden die aromatischen Kohlenwasserstoffe im Siedebereich 191–301°C mittels chromatographischer Methoden und Katalyse analysiert. Von aromatischen Strukturen wurden Indane, Naphthaline, Methyl- und Dimethylnaphthaline, Acenaphthen und Fluorene festgestellt.