

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 ароматических углеводородов генераторной смолы на рис. 1 и в табл. 1. Более детально (для определения индивидуального состава)

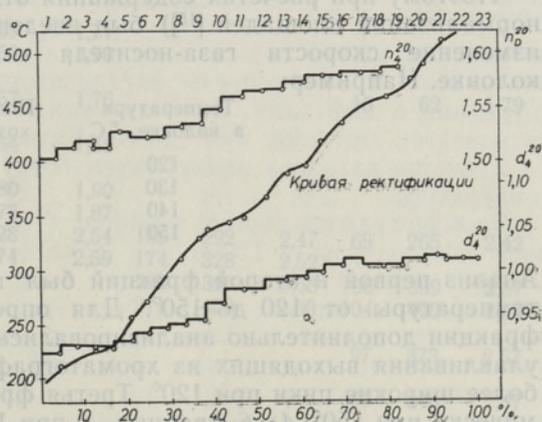


Рис. 1. Кривая ректификации и физические показатели фракций ароматических углеводородов генераторной смолы.

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 хромсорбент 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, °С | Давление, мм рт. ст. | Пределы кипения при нормальном давлении, °С | 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, °С | 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, °С | 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 | | | | | | |
| | Метилциклогекса- | | | | | | | | | |
| | нон | 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-пропил- | | | | | | | | | |
| | бензол | 39 | 41 | 1,61 | | | | | | |
| 198,4 | 1-Метил-4-пропил- | | | | | | | | | |
| | бензол | 42 | 44 | 1,65 | | | | | | |
| | 1-Метил-3-бутил- | | | | | | | | | |
| | бензол | 49 | 52 | 1,71 | | | | | | |
| 176,7 | Индан | 47 | 50 | 1,70 | | | | | | |
| 197,0 | 1,2,4,5-Тетраметил- | | | | | | | | | |
| | бензол | 56 | 57 | 1,76 | | | | 16 | 62 | 1,79 |
| 196,8 | 1,2,3,5-Тетраметил- | | | | | | | | | |
| | бензол | 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-Диметилнаф- | | | | | | | | | |
| | талин | | | | | | | 97 | 373 | 2,57 |
| 262,0 | 2,7-Диметилнаф- | | | | | | | | | |
| | талин | | | | | | | 97 | 373 | 2,57 |
| 266,0 | 1,2-Диметилнаф- | | | | | | | | | |
| | талин | | | | 287 | 542 | 2,73 | 138 | 535 | 2,73 |
| 263,51 | 1,4-Диметилнаф- | | | | | | | | | |
| | талин | | | | 278 | 525 | 2,72 | 122 | 470 | 2,67 |
| 265,5 | 1,5-Диметилнаф- | | | | | | | | | |
| | талин | | | | 240 | 452 | 2,66 | 125 | 480 | 2,68 |
| 264,0 | 1,6-Диметилнаф- | | | | | | | | | |
| | талин | | | | | | | 122 | 430 | 2,63 |
| 265,5 | 2,3-Диметилнаф- | | | | | | | | | |
| | талин | | | | | | | 123 | 474 | 2,68 |
| 270,0 | 1,8-Диметилнаф- | | | | | | | | | |
| | талин | | | | | | | 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 |

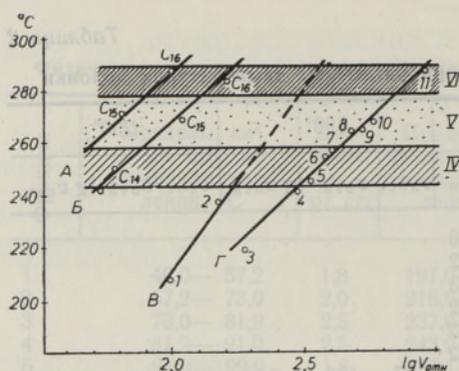


Рис. 2. Состав 4—6 фракций (обозначены IV, V и VI), определенный по зависимости логарифма относительного времени удерживания от температуры кипения компонента при 180 °С. Эталонные вещества:

A — *n*-парафины, B — олефины, B — моноциклические и Γ — 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. Катализатор 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

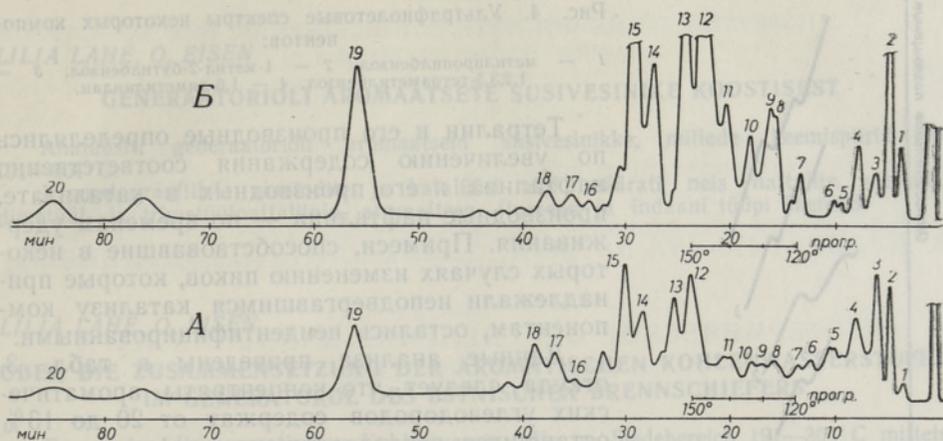


Рис. 3. Хроматограммы первой фракции (А) и ее катализата (Б) с программированием температуры от 120 до 150 °С. Идентифицированные пики:

1—8 — олефины, 9 — 1-метил-4-пропилбензол, 10 — 1-метил-2-пропилбензол, 11 — 1-метиллиндан, 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-диметиллиндан, 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° С

| 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 | 4,9 | | |
| 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-диметиллиндан (рис. 4).

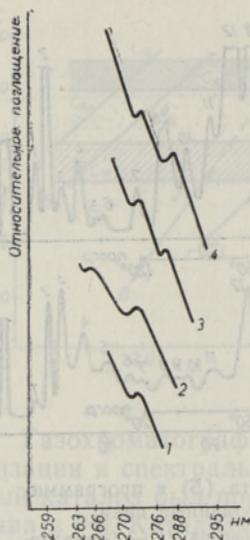


Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры некоторых компонентов:

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 кислородсодержащие 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., Кунигас 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

GENERAATORIOLI AROMAATSETE SUSIVESINIKE KOOSTISEST

Analüüsiti generaatoriõli aroomaatseid süsivesinikke, millede keemisiirid on 191—301°C.

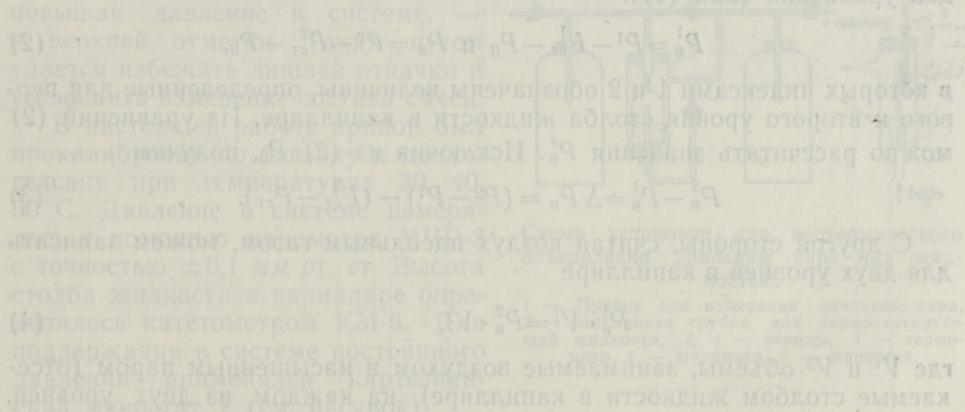
Kromatograafiliste meetodite ja katalüüsi abil määrati neis naftaliin, metüül-, dimetüül- ja trimetüül-naftaliinid, atsenafteen, fluoreen ja indaani tüüpi ühendid.

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 Fluoreen festgestellt.

Введение. В работе описаны методы определения состава ароматических углеводородов в генераторном масле. Для этого использовались методы хроматографии и катализа. Были определены индан, нафталин, метил-, диметил- и триметилнафталины, аценафтен, флуорен и инданы. Результаты измерений приведены в табл. 1 и 2. Состав смесей, изготовленных по весу, анализированных в литературе, сопоставляется с данными, приведенными в литературе. Состав смесей, изготовленных по весу, анализированных в литературе, сопоставляется с данными, приведенными в литературе.



В табл. 1 и 2 результаты измерений давления паров чистых веществ и бинарных смесей соответствующих парциальных давлений, приведенных в литературе. Состав смесей, изготовленных по весу, анализированных в литературе, сопоставляется с данными, приведенными в литературе.