

Т. ПУРРЕ, АННЕ ОРАВ, СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН,
ЭЛЬГА ХАЛЛИК

О СОСТАВЕ ДИСТИЛЛЯТОВ ЗАМЕДЛЕННОГО КОКСОВАНИЯ ВЫСШИХ ФРАКЦИЙ СМОЛ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ПРИБАЛТИЙСКИХ СЛАНЦЕВ

СООБЩЕНИЕ 2. СОСТАВ ПАРАФИНО-ОЛЕФИНОВОЙ ЧАСТИ ФРАКЦИИ 150—250° С

В статье приведены результаты исследования состава обесфеноленной фракции 150—250° дистиллятов, полученных при переработке остатка перегонки сланцевой генераторной смолы на лабораторной установке замедленного коксования [1].

Экспериментальная часть

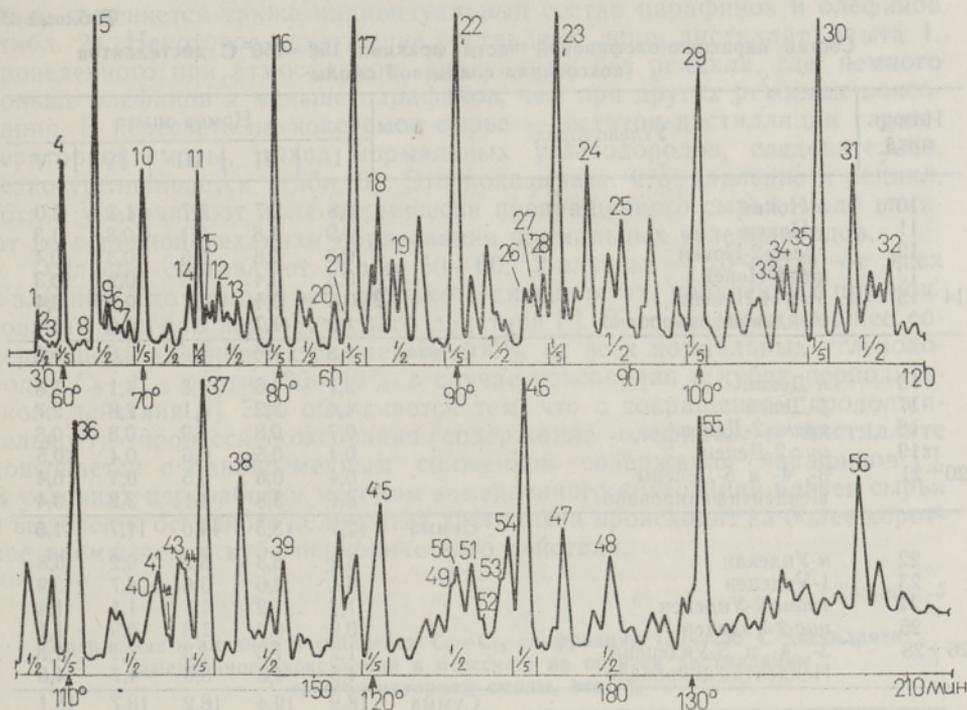
Фракция 150—250°, обесфеноленная 10%-ным водным раствором гидроокиси натрия, была разделена жидкостно-адсорбционной хроматографией на силикагеле КСМ (фракция 0,25—0,09 мм) на парафино-олефиновые и ароматические углеводороды и нейтральные кислородные соединения. В качестве элюента применялись последовательно петролейный эфир, бензол и этиловый спирт. Данные о выходе и групповом составе приведены в табл. 1.

Таблица 1

Выход и групповой состав обесфеноленной фракции
150—250° С дистиллятов коксования

| Показатели | Номер и условия опыта коксования* | | | | |
|--|-----------------------------------|-----------|------------|-------------|------------|
| | I 0/1 | II 3/1 | III 6/1 | IV 3/1,3 | V 3/1,5 |
| Выход от дистиллята коксования, вес. % | 7,4 | 12,8 | 18,4 | 26,6 | 37,0 |
| Выход от коксуемого сырья, вес. % | 5,5 | 8,0 | 10,2 | 14,0 | 17,1 |
| Групповой состав, вес %: | | | | | |
| парафино-олефиновые углеводороды | 52,9 | 50,2 | 52,0 | 49,0 | 50,3 |
| ароматические углеводороды | 38,7 | 39,7 | 38,6 | 40,5 | 38,9 |
| нейтральные кислородные соединения | 8,4 | 10,1 | 9,4 | 10,5 | 10,8 |

* В числителе дано давление в реакторах (в *ати*), в знаменателе коэффициент рециркуляции.



Хроматограмма парафино-олефиновой части фракции 150—250°С дистиллята коксования сланцевой смолы.

1 — 1-гептен, 2 — *транс*-2-гептен, 3 — *цис*-2-гептен, 4 — *n*-октан, 5 — 1-октен и *транс*-3-октены, 6 — *транс*-2-октен, 7 — *цис*-2-октен, 8 — *транс*-4-октен, 9 — *цис*-3- и *цис*-4-октены. Обозначения других пиков приведены в табл. 2.

Индивидуальный состав парафино-олефиновой части определялся методом капиллярной газовой хроматографии на приборе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором в условиях ступенчатого программирования температуры от 50 до 130°. Использовалась колонка длиной 80 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Неподвижная жидкая фаза — полиэтиленгликоль 4000. Газом-носителем служил азот со скоростью 0,5—1,0 мл/мин, деление газовых потоков на входе в колонку ~ 1 : 200.

Качественная расшифровка хроматограмм осуществлялась добавлением к исследуемой смеси индивидуальных соединений или их смесей, в том числе и *n*-парафинов C₉—C₁₅. Количественная расшифровка проводилась методом внутренней нормализации без применения поправочных коэффициентов. Площади пиков рассчитывались путем умножения высоты пика на его ширину на половине высоты.

Данные по индивидуальному составу парафино-олефиновой части приведены в табл. 2, а хроматограмма пробы на рисунке.

Обсуждение результатов

Из табл. 1 видно, что с повышением давления и увеличением коэффициента рециркуляции в процессе коксования содержание фракции 150—250° в дистилляте резко повышается. Содержание же парафино-олефиновой части в этой фракции остается при этом практически постоянным.

Таблица 2

Состав парафино-олефиновой части фракции 150—250° С дистиллятов
коксования сланцевой смолы

| Номер пика | Углеводород | Номер опыта | | | | |
|------------|----------------------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
| | | I | II | III | IV | V |
| 10* | <i>n</i> -Нонан | 1,8 | 2,7 | 3,7 | 1,3 | 2,0 |
| 11 | 1-Нонен | 1,9 | 1,8 | 2,1 | 0,8 | 1,3 |
| 12 | <i>транс</i> -2-Нонен | 0,3 | 0,6 | 0,5 | 0,3 | 0,4 |
| 13 | <i>цис</i> -2-Нонен | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,2 | 0,3 |
| 14 ÷ 15 | 3- и 4-Нонены | 0,5 | 0,4 | 0,7 | 0,2 | 0,4 |
| | Неидентифицировано | 1,0 | 1,7 | 2,1 | 1,0 | 1,4 |
| | Сумма | 5,8 | 7,6 | 9,6 | 3,8 | 5,8 |
| 16 | <i>n</i> -Декал | 3,7 | 4,6 | 4,8 | 4,1 | 3,8 |
| 17 | 1-Децен | 4,4 | 3,2 | 3,1 | 2,8 | 2,7 |
| 18 | <i>транс</i> -2-Децен | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 0,8 | 0,8 |
| 19 | <i>цис</i> -2-Децен | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,4 | 0,5 |
| 20 ÷ 21 | 3-, 4- и 5-Децены | 0,4 | 0,6 | 0,5 | 0,4 | 0,4 |
| | Неидентифицировано | 3,1 | 3,8 | 4,1 | 3,2 | 3,4 |
| | Сумма | 12,7 | 13,5 | 14,0 | 11,7 | 11,6 |
| 22 | <i>n</i> -Ундекан | 5,1 | 6,3 | 6,2 | 6,2 | 5,8 |
| 23 | 1-Ундецен | 6,1 | 4,6 | 3,6 | 4,7 | 3,9 |
| 24 | <i>транс</i> -2-Ундецен | 1,1 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 1,4 |
| 25 | <i>цис</i> -2-Ундецен | 0,9 | 0,9 | 1,0 | 0,9 | 1,1 |
| 26 ÷ 28 | 3-, 4- и 5-Ундецены | 1,2 | 1,6 | 1,3 | 1,1 | 1,3 |
| | Неидентифицировано | 4,5 | 4,8 | 5,0 | 4,7 | 4,6 |
| | Сумма | 18,9 | 19,4 | 18,2 | 18,7 | 18,1 |
| 29 | <i>n</i> -Додекан | 5,7 | 6,7 | 6,9 | 7,2 | 6,8 |
| 30 | 1-Додецен | 5,9 | 4,4 | 3,7 | 5,0 | 4,0 |
| 31 | <i>транс</i> -2-Додецен | 1,0 | 1,1 | 1,2 | 1,2 | 1,3 |
| 32 | <i>цис</i> -2-Додецен | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,6 |
| 33 ÷ 35 | 3-, 4-, 5- и 6-Додецены | 2,2 | 1,6 | 1,7 | 2,0 | 1,7 |
| | Неидентифицировано | 4,8 | 5,0 | 5,2 | 5,6 | 5,0 |
| | Сумма | 20,1 | 19,3 | 19,2 | 21,6 | 19,4 |
| 36 | <i>n</i> -Тридекан | 5,8 | 7,3 | 7,0 | 7,2 | 7,7 |
| 37 | 1-Тридецен | 6,2 | 4,7 | 3,8 | 5,7 | 4,4 |
| 38 | <i>транс</i> -2-Тридецен | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 1,3 | 1,4 |
| 39 | <i>цис</i> -2-Тридецен | 0,7 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,6 |
| 40 ÷ 44 | 3-, 4-, 5- и 6-Тридецены | 2,1 | 2,0 | 1,8 | 2,3 | 2,3 |
| | Неидентифицировано | 4,5 | 4,2 | 4,3 | 4,7 | 4,2 |
| | Сумма | 20,5 | 19,9 | 18,6 | 21,9 | 20,6 |
| 45 | <i>n</i> -Тетрадекан | 3,9 | 4,3 | 4,9 | 4,8 | 4,9 |
| 46 | 1-Тетрадецен | 5,6 | 3,9 | 3,5 | 4,5 | 4,0 |
| 47 | <i>транс</i> -2-Тетрадецен | 0,8 | 0,2 | 0,7 | 0,9 | 0,9 |
| 48 | <i>цис</i> -2-Тетрадецен | 0,9 | 0,6 | 0,6 | 0,7 | 0,6 |
| 49 ÷ 54 | 3-, 4-, 5-, 6- и 7-Тетрадецены | 2,7 | 2,8 | 2,5 | 3,1 | 3,0 |
| | Неидентифицировано | 2,4 | 2,1 | 2,7 | 3,0 | 3,2 |
| | Сумма | 16,3 | 13,9 | 14,9 | 17,0 | 16,6 |
| 55 | <i>n</i> -Пентадекан | 1,8 | 2,3 | 2,5 | 1,9 | 3,0 |
| 56 | 1-Пентадецен | 0,9 | 0,7 | 0,7 | 0,6 | 0,8 |
| | Неидентифицировано | 3,0 | 3,4 | 2,3 | 2,8 | 4,1 |
| | Сумма | 5,7 | 6,4 | 5,5 | 5,3 | 7,9 |
| | Всего <i>n</i> -алканов | 27,8 | 34,2 | 36,0 | 32,7 | 34,0 |
| | Всего 1-алкенов | 31,0 | 23,3 | 20,5 | 24,1 | 21,1 |
| | Всего 2-алкенов | 8,8 | 8,5 | 9,3 | 9,1 | 9,9 |
| | Всего 3-, 4-, 5-, 6- и 7-алкенов | 9,1 | 9,0 | 8,5 | 9,1 | 9,1 |
| | Всего <i>n</i> -алкенов | 48,9 | 40,8 | 38,3 | 42,3 | 40,1 |
| | Неидентифицировано | 23,3 | 25,0 | 25,7 | 25,0 | 25,9 |
| | Итого | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 |

* Незначительные количества (1—5%) *n*-углеводородов C₇—C₈ (пики 1 ÷ 9) в расчетах не учтены.

Мало изменяется также индивидуальный состав парафинов и олефинов (табл. 2). Некоторое исключение составляет лишь дистиллят опыта I, проведенного при атмосферном давлении и без рецикла, где немного больше олефинов и меньше парафинов, чем при других режимах коксования. В пересчете на коксуемое сырье — остаток дистилляции газогенераторной смолы, выход нормальных углеводородов, следовательно, резко увеличивается (табл. 3). Это показывает, что давление и рецикл, хотя и увеличивают долю термически превращенного сырья, мало влияют на основной механизм образования нормальных углеводородов.

1-Алкены составляют около 50—60, 2-алкены — 20—30% от всех *n*-алкенов. Это столько же, сколько в дистиллятах, полученных при коксовании в кубах периодического действия [2]. В то же время общее содержание *n*-алкенов составляет 50—60% от всех нормальных углеводородов C_9 — C_{15} против 30—40% в случае коксования в кубах периодического действия [3]. Это объясняется тем, что с сокращением продолжительности процесса коксования содержание олефинов в дистилляте повышается с одновременным снижением содержания парафинов [3]. В условиях переработки методом замедленного коксования нагрев сырья и выделение основного количества дистиллята происходит за более короткое время, чем в кубе периодического действия.

Таблица 3

Содержание *n*-алканов и *n*-алкенов C_9 — C_{15} во фракции 150—250° С дистиллята замедленного коксования в пересчете на остаток дистилляции газогенераторной смолы, вес. %

| Группы соединений | Номер опыта | | | | |
|--|-------------|------|------|------|------|
| | I | II | III | IV | V |
| <i>n</i> -Алканы | 0,80 | 1,35 | 1,88 | 2,23 | 2,92 |
| <i>n</i> -Алкены | 1,38 | 1,62 | 2,02 | 2,86 | 3,44 |
| 1-Алкены | 0,87 | 0,92 | 1,09 | 1,64 | 1,80 |
| 2-Алкены | 0,25 | 0,34 | 0,48 | 0,61 | 0,85 |
| Содержание <i>n</i> -алкенов в нормальных углеводородах, % | 63 | 55 | 52 | 56 | 54 |

Таким образом, по содержанию *n*-алкенов C_9 — C_{15} (в том числе и 1-алкенов), представляющих интерес как химическое сырье, дистилляты непрерывного коксования сланцевой смолы более ценны, чем дистилляты коксования в кубах периодического действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пурре Т., Лилле Ю., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22 (1972).
2. Орав А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 120 (1971).
3. Клесмент И., Риккен Ю., Эйзен О., Пурре Т., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 3 (1972).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/X 1972

Целью настоящей работы было изучение индивидуального состава углеводородной части смолы дистиллятового остатка коксованной Тоолсе, состав которой ранее вообще не изучался. В данном сообщении приводятся результаты исследования индивидуального состава газовой бензины в фракциях, выкипающих до 120°.

T. PURRE, ANNE ORAV, SILVIA RANG, O. EISEN, ELGA HALLIK

EESTI PÕLEVKIVIOLI RASKETE FRAKTSIOONIDE AEGLASEL
KOKSISTAMISEL SAADUD DESTILLAATIDE KOOSTISEST

2. Fraktsiooni 150—250° C parafiinse-olefiinse osa koostis

Põlevkiviõli koksistamisel saadud destillaatide parafiinse-olefiinse osa koostist uuriti 80-meetrise kapillaarkoloni abil. Statsionaarseks vedelaks faasiks oli polüetüleen-glükool 4000. Leiti, et *n*-alkeenide hulgast moodustavad 1-alkeenid 50—60 ja 2-alkeenid 20—30%. *n*-Alkeenide hulk destillaadis aga moodustab 50—60% *n*-süsivesinike C₉—C₁₅ üldisest kogusest.

Selgus, et keemilise toorainena on põlevkiviõli pideva koksistamise destillaadid väärtuslikumad kui kuubis perioodilisel koksistamisel saadud destillaadid.

T. PURRE, ANNE ORAV, SILVIA RANG, O. EISEN, ELGA HALLIK

COMPOSITION OF DISTILLATES OBTAINED BY DELAYED COKING
OF HIGHER FRACTIONS OF SHALE OIL

2. Composition of paraffins-olefins in fraction 150—250° C

The composition of paraffins-olefins in distillate fraction 150—250° C was investigated by GIC on a capillary column (80 m × 0.25 mm) coated with polyethylene glycol 4000. *n*-Alkenes, amounting to 50 per cent of the total C₉—C₁₅ normal hydrocarbons, are mostly represented by 1-alkenes (50—60%) and 2-alkenes (20—30%).

Due to a higher content of *n*-alkenes, the distillate appears as a chemical intermediate superior to the distillates of batch coking.