

X. РАУДЕ, С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН

## О СОСТАВЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ ТУННЕЛЬНОЙ СМОЛЫ

Настоящее исследование представляет собой продолжение и дополнение наших ранее опубликованных работ [1-3].

Олефины, выделенные из суммарной туннельной смолы методом жидкостно-адсорбционной хроматографии, ректифицировались на узкие фракции (табл. 1). Как показывают данные жидкостно-адсорбционной хроматографии, олефины составляют 26,7% туннельной смолы, кипящей в пределах 200—300°С. Наибольший интерес представляет определение содержания олефинов с прямой алкильной цепью. Присутствующие во фракциях изомерные *n*-олефины можно определить суммарно путем гидрирования их в соответствующие нормальные парафины. Другим способом определения содержания нормальных углеводородов является их селективная адсорбция на молекулярных ситах СаА, использованная нами ранее для определения нормальных парафинов туннельной смолы [4].

Таблица 1

Результаты ректификации олефинов туннельной смолы и физико-химические показатели полученных фракций

Номер фракции	Пределы кипения, °С	Содержание фракции на концентрат олефинов, вес. %	Показатель преломления $n_D^{20}$	Удельный вес $d_4^{20}$	Бромное число	Молекулярный вес	Данные элементарного анализа, %	
							H	C
1-6	До 189	18,6	—	—	—	—	—	—
7	189-204	3,4	1,4400	0,7875	95,1	—	—	—
8	204-209	3,7	1,4456	0,7998	108,0	162	13,93	86,04
9	209-224	3,7	1,4512	0,8063	112,7	—	—	—
10	224-224	3,4	1,4495	0,8043	100,0	—	—	—
11	224-236	3,5	1,4543	0,8119	102,2	—	—	—
12	236-239	3,6	1,4588	0,8307	96,0	—	—	—
13	239-240	3,5	1,4549	0,8141	92,2	—	—	—
14	240-265	4,0	1,4629	0,8342	104,4	200	13,60	86,38
15	265-268	3,9	1,4590	0,8279	92,2	—	—	—
16	268-271	3,7	1,4657	0,8414	93,5	—	—	—
17	271-274	3,8	1,4613	0,8282	86,7	218	13,68	86,28
18	274-284	3,8	1,4666	0,8460	88,9	—	—	—
19	284-294	3,7	1,4666	0,8424	86,0	235	—	—
20	294-309	3,9	—	0,8488	94,3	—	—	—
Остаток ректификации		24,5						
Потери		5,3						
Всего		100,0						

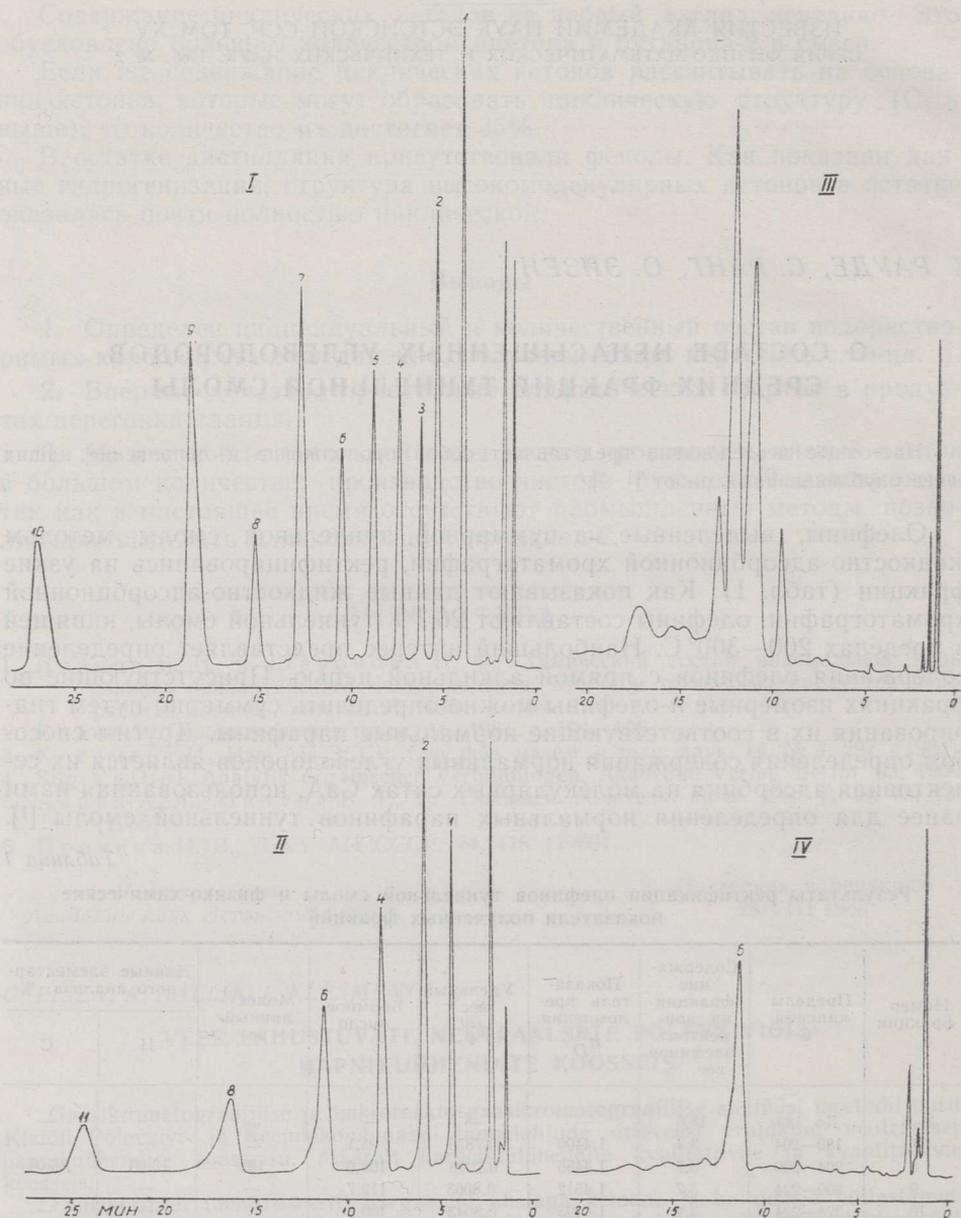


Рис. 1. Хроматограммы: I — эталонной смеси *n*-парафинов и *n*-1-олефинов; II — той же смеси после ее гидрирования; III — фракции № 11 олефинов туннельной смолы; IV — той же фракции после ее гидрирования.

Соединения: 1 — *n*-декан; 2 — *n*-ундекан; 3 — *n*-ундецен-1; 4 — *n*-додекан; 5 — *n*-додецен-1; 6 — *n*-тридекан; 7 — *n*-тридецен-1; 8 — *n*-тетрадекан; 9 — *n*-тетрадецен-1; 10 — *n*-пентадецен-1; 11 — *n*-пентадекан.

Колонка: длина 6 м, внутренний диаметр 4 мм; жидкая фаза — полиэтиленгликоль 4000 (20% от наполнителя); носитель — силецель С-22; температура колонки — 180°; газ-носитель — водород.

Гидрирование проводилось микрореакторным методом с параллельным газохроматографическим анализом. Условия, при которых проводились эти процессы, описаны ранее [1]. В этих условиях происходил пол-

Таблица 2

Содержание нормальных олефинов в туннельной смоле по данным гидрирования

Номер фракции	Содержание изомерных <i>n</i> -олефинов, %							Всего нормальных олефинов во фракции, %
	Ундецины	Додецины	Тридецины	Тетрадецины	Пентадецины	Гексадецины	Гептадецины	
7	67,8	—	—	—	—	—	—	67,8
8	2,3	59,6	—	—	—	—	—	61,9
9	—	50,6	18,1	—	—	—	—	68,7
10	—	2,2	48,6	—	—	—	—	50,8
11	—	—	69,3	—	—	—	—	69,3
12	—	—	2,6	31,6	—	—	—	34,2
13	—	—	—	66,7	—	—	—	68,1
14	—	—	—	13,0	20,5	—	—	35,7
15	—	—	—	—	48,1	—	—	48,1
16	—	—	—	—	8,9	6,3	—	15,2
17	—	—	—	—	—	45,8	—	45,8
18	—	—	—	—	—	14,2	2,6	16,8
19	—	—	—	—	—	—	19,4	19,4
Олефиновый концентрат (189—294°)	5,0	8,8	10,1	8,3	6,3	5,2	1,7	45,4
Туннельная смола (189—294°)	1,3	2,3	2,7	2,2	1,7	1,4	0,5	12,1

ный переход эталонных нормальных 1-олефинов в нормальные парафины с тем же числом С-атомов в прямой цепи. Иллюстрацией этого является рис. 1. Результаты гидрирования олефиновых фракций туннельной смолы представлены в табл. 2, где приведены данные о содержании изомерных *n*-олефинов в узких фракциях, в олефинах и смоле, кипящих в пределах 189—294°.

В отличие от нормальных парафинов [1], определение нормальных олефинов при помощи молекулярных сит проводилось на газовом хроматографе [4], что значительно ускорило анализ. Температура колонки, содержащей активированные молекулярные сита СаА, поддерживалась в пределах 250—280° в зависимости от температуры кипения исследуемых фракций. Для газохроматографического анализа применялись следующие колонки: длина — 3 или 1,5 м, внутренний диаметр — 4 мм, жидкая фаза — полифениловый эфир (20% от наполнителя), твердый носитель — хромосорб W (45—60 меш). Температура колонок в ходе анализов — 180 и 200°. Газ-носитель — гелий при скорости 40 или 50 мл/мин. В качестве внутренних стандартов применялись 1, 3, 5-триэтилбензол или *o*-ксилол.

Результаты определения нормальных олефинов методом адсорбции на молекулярных ситах СаА представлены в табл. 3.

Из приведенных в этой таблице данных видно, что нормальные соединения составляют больше половины фракций 7—13, кипящих при относительно низких температурах (до 240°), а также фракций 15 и 17. Во фракциях 14 и 16 нормальных соединений меньше — 36,2 и 19,8% соответственно. Фракции, кипящие выше 275° (18—20), состоят, по-видимому, большей частью из разветвленных и циклических соединений.

На рис. 2 изображены хроматограммы искусственной смеси олефиновых и ароматических углеводородов до (I) и после прохождения через молекулярные сита СаА (II). Кроме того, здесь показаны некоторые хроматограммы олефиновых фракций туннельной смолы.

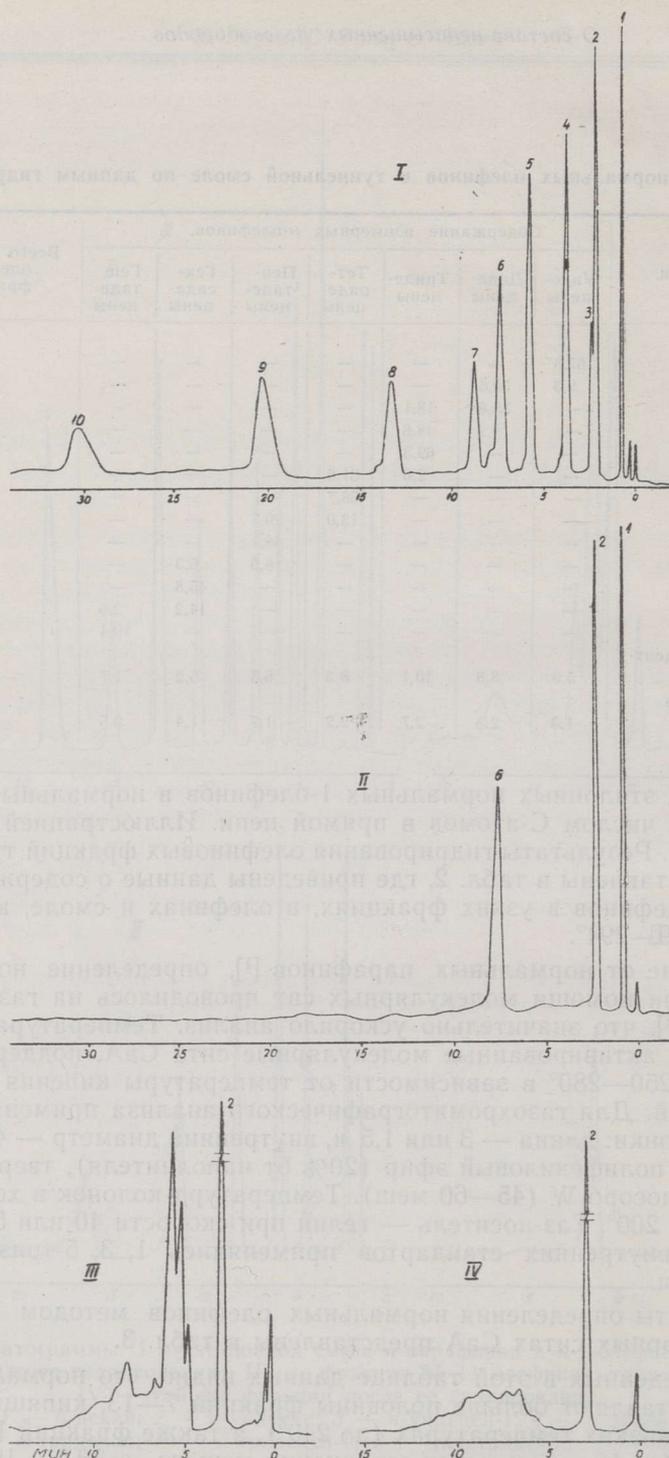


Рис. 2. Хроматограммы: I — эталонной смеси *n*-1-олефинов и ароматических углеводов; II — той же смеси после прохождения ее через молекулярные сита CaA; III — олефиновой фракции № 9 туннельной смолы; IV — той же фракции после прохождения ее через молекулярные сита CaA.

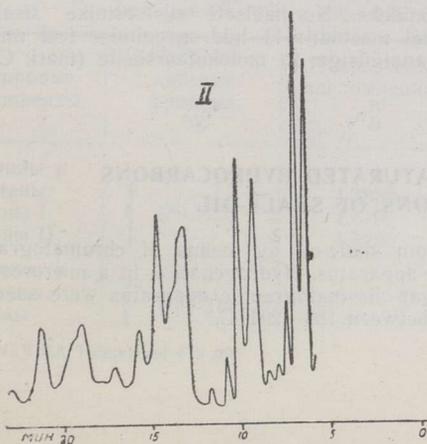
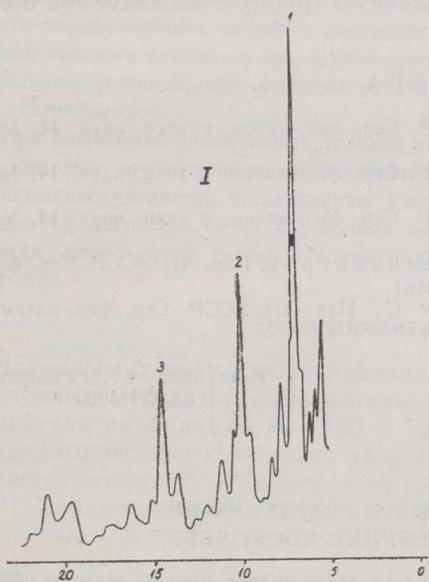
Соединения: 1 — бензол; 2 — *o*-ксилол; 3 — *n*-ундецен-1; 4 — *n*-додецен-1; 5 — *n*-тридецен-1; 6 — 1, 3, 5-триэтилбензол; 7 — *n*-тетрадецен-1; 8 — *n*-пентадецен-1; 9 — *n*-гексадецен-1; 10 — *n*-гептадецен-1.

Колонка: длина 3 м, внутренний диаметр 4 мм; жидкая фаза — полифениловый эфир (20% от наполнителя); носитель — хромосорб W; температура колонки — 180–200°; газ-носитель — гелий.

Содержание нормальных соединений в олефиновых фракциях туннельной смолы по данным адсорбции на молекулярных ситах СаА

Номер фракции	Пределы кипения, °С	Длина полифениловой газохроматографической колонки и температура анализа		
		3 м — 180°	3 м — 200°	1,5 м — 200°
		Содержание нормальных олефинов во фракции, %		
7	189—204	64,6	—	—
8	204—209	61,5	—	—
9	209—224	69,0	—	—
10	224—224	65,3	—	—
11	224—236	83,0	—	—
12	236—239	—	51,3	—
13	239—240	65,4	63,7	—
14	240—265	—	36,2	—
15	265—268	—	60,8	—
16	268—271	—	19,8	—
17	271—274	—	57,4	58,1
18	274—284	—	—	29,0
19	284—294	—	—	11,8
20	294—309	—	—	11,0

Наибольший интерес представляет вопрос о содержании *n*-1-олефинов. Специальные исследования [5] показали, что под влиянием необработанного силикагеля КСМ происходит почти полная изомеризация 1-олефинов. То же подтвердилось в ходе анализа *n*-олефинов туннельной смолы. Газохроматографический анализ суммарных олефинов, отделенных от других углеводородов методом промывания на обработанном силикагеле КСМ, показал содержание в них значительного количества *n*-1-олефинов. На рис. 3



изображены часть хроматограммы олефинового концентрата, полученного на обработанном силикагеле (I), и хроматограмма олефинов туннельной смолы, отделенных промыванием на необработанном силикагеле марки КСМ (II). На второй хроматограмме отсутствуют высокие пики *n*-1-олефинов. Результаты исследования узких фракций олефинов подтвердили вышесказанное.

Для определения содержания циклогексеновых углеводородов в исследуемых фракциях пользовались методом микрореакторного дегидрирования вместе с газохроматографическим анализом, по ранее описанной методике [1]. Результаты дегидрирования узких фракций 7—14 (пределы кипения от 189 до 265°), приведены в табл. 4.

Из представленных в табл. 4 данных видно, что содержание циклогексеновых углеводородов в исследованных фракциях составляет от 5,7 до 23,3% всей фракции. Кипящая в пределах 189—265° часть оле-

Рис. 3. Часть хроматограммы олефинов туннельной смолы: I — отделенных на обработанном силикагеле КСМ; II — отделенных на необработанном силикагеле КСМ. Соединения: 1 — *n*-додецен-1; 2 — *n*-тридецен-1; 3 — *n*-тетрадецен-1.

Колонка и условия хроматографирования те же, что на рис. 1.

Таблица 4  
 Результаты дегидрирования олефинов  
 фракций туннельной смолы

Номер фракции	Содержание циклогексеновых углеводородов, %	
	во фракции	в олефинах (189—265°)
7	11,8	1,4
8	8,6	1,1
9	7,6	1,0
10	9,6	1,2
11	5,7	0,7
12	19,5	2,4
13	11,6	1,4
14	23,3	3,2
	Всего	12,4

фиров туннельной смолы состоит на 12,4% из циклогексенов. Сравнение данных в табл. 2 и 3 показывает, что определение нормальных олефинов методом гидрирования и адсорбции на молекулярных ситах СаА дает, в основном, близкие результаты, особенно во фракциях 7—9, 13 и 14. В остальных случаях адсорбция на молекулярных ситах дает несколько завышенные результаты по сравнению с гидрированием в микрореакторе. По данным гидрирования нормальных олефинов в нормальные парафины, неразветвленные олефины составляют 45,5% всех олефинов туннельной смолы, отделенных хроматографированием на силикагеле и кипящих в пределах 189—294°. По данным адсорбции на молекулярных ситах СаА, содержание нормальных олефинов равно 51,5%. Хотя применение двух методов определения и дает несколько различные результаты, можно все же с уверенностью сказать, что олефины с нормальной алкильной цепью представляют собой главную группу в исследуемой области олефинов туннельной смолы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рауде Х., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 4, 614—622 (1965).
2. Эйзен О., Рауде Х., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 4, 623—630 (1965).
3. Эйзен О., Рауде Х., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **14**, № 4, 631—634 (1965).
4. Ранг С., Эйзен О., Кунигас К., Вяниквер М., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **15**, № 3 (в печати).
5. Эйзен О., Кудрявцева Л., Ранг С., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 4, 275—284 (1964).

Институт химии  
 Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
 23/XII 1965

H. RAUDE, S. RANG, O. EISEN

#### TUNNELAHJUOLI KESKMISTE FRAKTSIOONIDE KÜLLASTUMATA SÜSIVESINIKE KOOSTISEST

Küllastumata süsivesinikud eraldati tunnelahjuolist silikageelil kromatografeerimise teel ning rektifitseeriti kitsasteks fraktsioonideks. Normaalseste süsivesinike sisaldus 189—294°C keevas piirkonnas määrati kahel meetodil: 1) hüdrogeenimise teel mikroreaktorimeetodil koos gaasikromatograafilise analüüsiga, 2) molekulaarsõelte (mark СаА) abil gaasikromatograafilisel meetodil.

H. RAUDE, S. RANG, O. EISEN

#### THE COMPOSITION OF UNSATURATED HYDROCARBONS IN MIDDLE FRACTIONS OF SHALE-OIL

Unsaturated hydrocarbons, separated from shale-oil by means of chromatography with silica, were fractionated in a distillation apparatus. Hydrogenation in a microreactor and sorption in СаА molecular sieves in a gas-chromatographic apparatus were used to determine normal olefins in fractions boiling between 189—294°C.