

С. РАНГ, О. ЭЙЗЕН, К. КУНИНГАС, М. ВЯНИКВЕР

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ НЕАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ СМОЛЫ КАМЕРНЫХ ПЕЧЕЙ

Опубликованные до настоящего времени результаты исследования химического состава смолы камерных печей [1, 2] почти полностью раскрывают картину химического состава ароматической части его средних фракций, в то время как состав парафино-нафтеновой и олефиновой частей остается неизвестным.

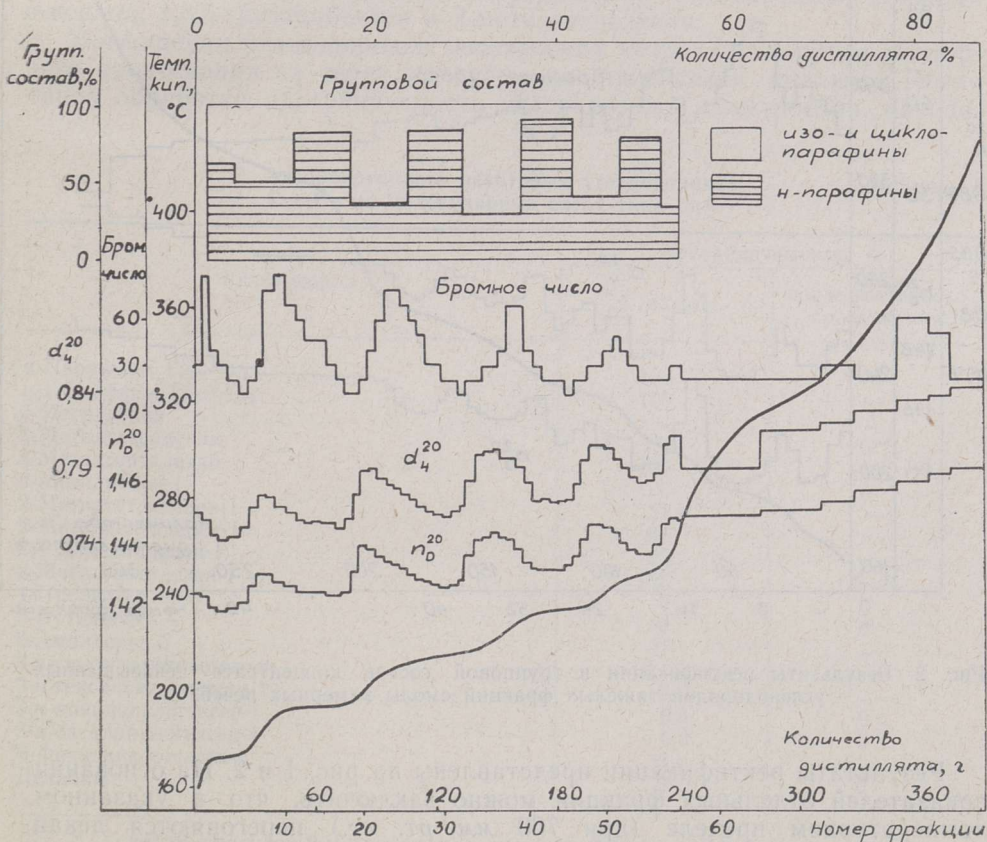


Рис. 1. Результаты ректификации и групповой состав концентрата насыщенных углеводородов тяжелых фракций смолы камерных печей.

Цель настоящей работы состояла в дополнении имеющихся данных путем определения индивидуального состава углеводородов нормального строения в указанных фракциях.

Объектом исследования служила суммарная смола камерных печей СПК им. В. И. Ленина. Данные об исходной смоле и ее предварительной обработке приведены в работе [2].

Концентраты парафиновых и олефиновых углеводородов, полученные хроматографированием на силикагеле методом вымывания (см. табл. 2 № 2—5(2)), подвергались ректификации на колонке с разделяющей способностью в 30 теоретических тарелок при давлении 5—100 мм рт. ст.

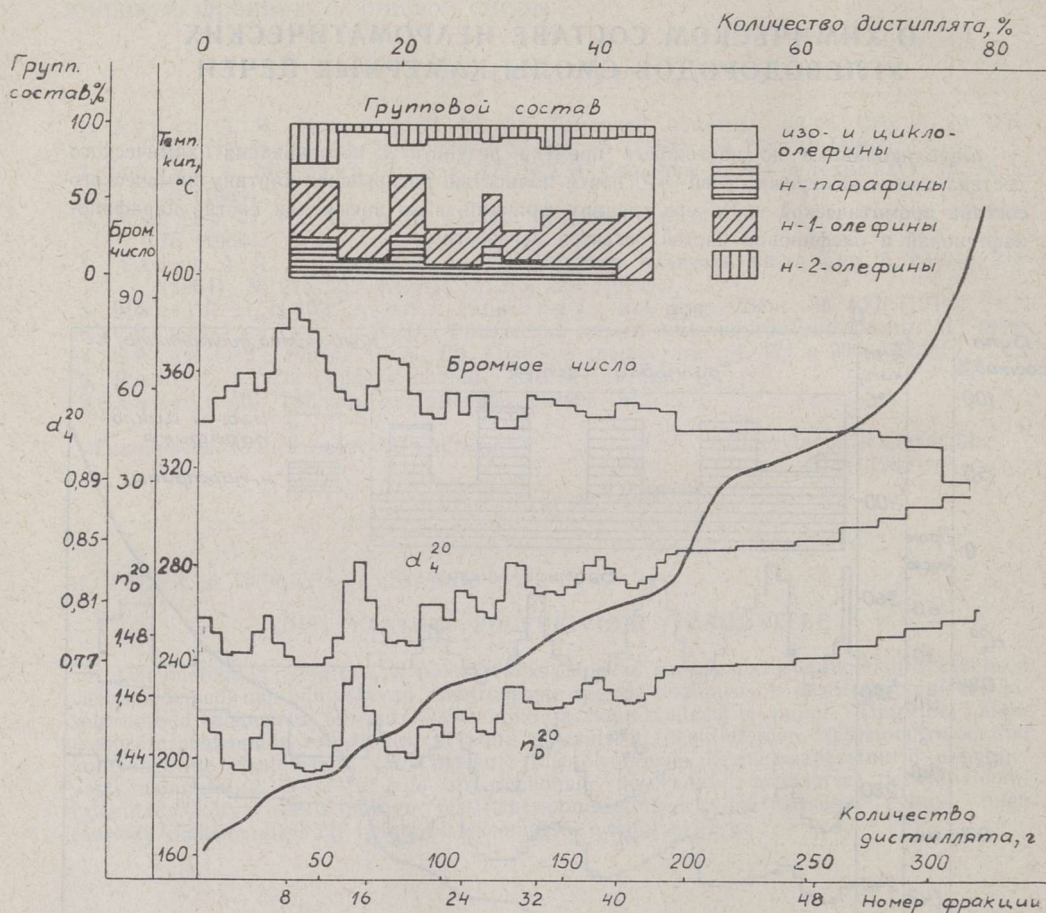


Рис. 2. Результаты ректификации и групповой состав концентрата ненасыщенных углеводородов тяжелых фракций смолы камерных печей.

Результаты ректификации представлены на рис. 1 и 2. На основании показателей отдельных фракций можно заключить, что в указанном температурном пределе (при 760 мм рт. ст.) перегоняются декан ($171 \div 174^\circ \text{C}$), ундекан ($194 \div 197^\circ$), додекан ($212 \div 217^\circ$), тридекан ($231 \div 235^\circ$), тетрадекан ($246 \div 251^\circ$), ундецены ($189 \div 195^\circ$), додецены ($210 \div 218^\circ$) и тридецены ($235 \div 237^\circ$).

Узкие фракции были сгруппированы на основе равноценности их физических показателей. Содержание и состав углеводов нормальной структуры в объединенных фракциях определялись газохроматографическим методом при помощи молекулярных сит (см. [3]). В отличие от методики, описанной в [3], определение проводилось здесь на газовом хроматографе, который позволяет почти одновременно регистрировать состав как исходной, так и освобожденной от нормальных углеводов пробы. При такой методике отпадают повторный анализ и введение внутреннего стандарта, что значительно упрощает и ускоряет анализ, уменьшает количество пробы и дает более точные результаты.

В качестве неподвижной жидкой фазы использовались полиэтиленгликоль 4000, полифениловый эфир и твин 80 в количестве 25% от носителя, которым служил диатомитовый кирпич фракции 0,20—0,25 мм или хромосорб W 45—60 меш. Длина колонки 3—6 м и внутренний диаметр 4 мм. Газохроматографический анализ проводился при температуре 180—200°. Температура адсорбера 230—280°. Фракции, кипящие выше 280°, анализировались при 200° на 1-метровой колонке с полифениловым эфиром.

Активация и регенерация молекулярных сит типа СаА партии Ц-202-249 Горьковской опытной базы проводилась при 350—450° в токе сухого гелия, аналогично [3].

При контрольных анализах внутренними стандартами служили о-ксилол, 1,3,5-триэтилбензол и 2-метилтетрадекан.

Поглощение углеводов изостроения устранялось путем повторного пропускания их через адсорбер до проведения анализа. После такой обработки адсорбируемость углеводов изостроения, опреде-

Адсорбируемость некоторых углеводов
C₈—C₁₉ на молекулярных ситах типа СаА *

Таблица 1

Углеводород	Адсорбируемость, %	
	в начале	после повторного пропускания
n-Парафины C ₁₀ —C ₁₈	100	—
n-1-Олефины C ₁₀ —C ₁₉	100	—
2-Метилдекан	10	—
2-Метилтетрадекан	28	0**
2-Метилгептадекан	100	0
2-Метилнонен-1	0	0
2-Метилтетрадецен-1	31,4	—
2-Метилпентадецен-1	87	—
2,4-Диметилдецен-1	25	—
2-Метилгептадецен-1	100	0—2
4-Пропилгептен-3	0	0
5-Бутилнонен-4	0	0
6-Амилдецен-5	15	—
3-втор-бутилциклогексен-1	14,9	—
3-н-гексилциклогексен-1	9,1	—
3-н-нонилциклогексен-1	6,5	0
3-н-октилциклогексен-1	6,2	0
3-Фенилциклогексен-1	9,1	—
Декалин	0	0

* Условия анализа: 3-метровая колонка при 200° с полифениловым эфиром на хромосорбе W; молекулярные сита СаА Ц-202-249; фракция 0,25—0,5 мм; температура 250—280°; He — 40 мл/мин.

** Нулем обозначена адсорбируемость ниже 1%.

ленная анализом бинарных смесей (см. [3]), оказалась незначительной (табл. 1).

Таблица 2

Содержание углеводородов нормального строения
в искусственных смесях (в процентах)*

Углеводород	Номер смеси								
	1			2			3		
	Введено	Найдено	Относительная ошибка	Введено	Найдено	Относительная ошибка	Введено	Найдено	Относительная ошибка
Додекан	4,6	5,2	13,0	—	—	—	—	—	—
Тридекан	—	—	—	10,4	10,2	1,9	—	—	—
Пентадекан	—	—	—	—	—	—	28,3	30,1	6,4
2-Метилдекан	37,5	39,1	4,3	30,9	33,6	9,4	—	—	—
2-Метилтетрадекан	—	—	—	—	—	—	29,2	30,5	4,3
Декалин	57,8	55,8	3,5	58,4	56,0	4,1	—	—	—
1,3,5-Триэтилбензол	—	—	—	—	—	—	39,7	39,3	1,0
Примеси	0,1	—	—	0,3	—	—	2,8	—	—
Всего нормальных парафинов	4,6	5,2	13,0	10,4	10,2	1,9	28,3	30,1	6,4

Углеводород	Номер смеси					
	4			5		
	Введено	Найдено	Относительная ошибка	Введено	Найдено	Относительная ошибка
Пентадецен-1	66,5	72,5	9,0	36,1	41,0	14,1
2-Метилпентадецен-1	4,1	2,8	31,7	6,8	5,8	17,2
3-Нонициклогексен-1	11,0	8,4	23,6	14,6	13,7	6,1
1,3,5-Триэтилбензол	16,2	16,2	0,0	38,3	39,5	3,1
Примеси	2,2	—	—	4,2	—	—
Всего нормальных олефинов	66,5	72,5	9,0	36,1	41,0	14,1

* Смеси № 1 и 2 анализировались при 150° на 3-метровой колонке с полифенилэфиром, смеси № 3, 4 и 5 — при 200°; температура микроадсорбера 270°; He — 40 мл/мин.

Точность метода проверялась анализом искусственных смесей, составленных из нормальных углеводородов C_{10} — C_{15} и некоторых изо- и циклических соединений* (табл. 2). Из этой таблицы видно, что относительная ошибка при анализе колеблется в пределах 2—14%.

На рис. 3 и 4 представлены хроматограммы некоторых фракций.

Результаты анализа фракции 160—275° смолы камерных печей приведены в табл. 3 и 4.

Из табл. 3 и 4 видно, что основными компонентами в неароматической части фракции 160—270° камерной смолы являются нормальные парафины и олефины.

Нормальные парафины C_{10} — C_{15} составляют 56,6% концентрата насыщенных углеводородов, 2-метилпарафины — 9,9%. По данным дегидрирования, концентрат содержит 10% циклогексановых углеводородов;

* Изо- и циклические соединения синтезированы научными сотрудниками сектора физико-химических исследований И. Пыдер и В. Каск.

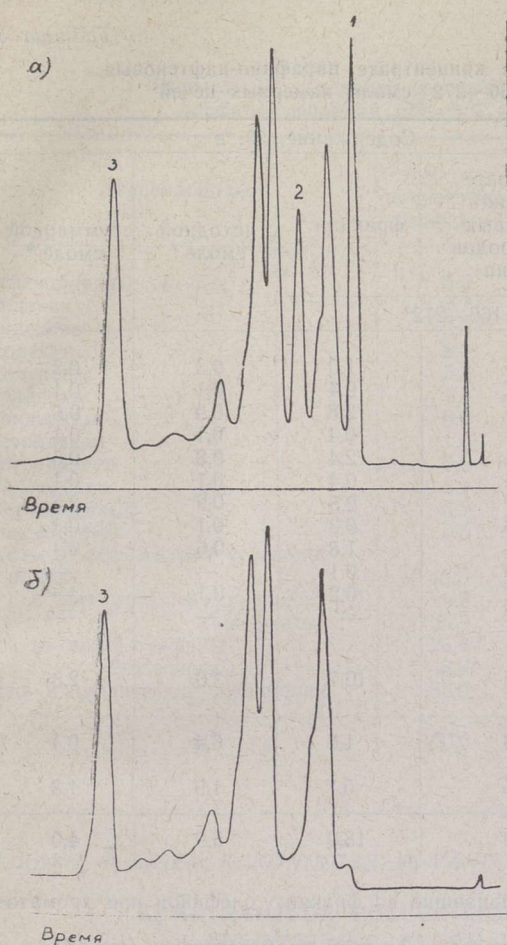


Рис. 3 Хроматограмма насыщенных углеводородов фракции 217—231° смолы камерных печей: а — исходная фракция; б — фракция, пропущенная через микроадсорбер. 1 — *n*-додекан; 2 — *n*-тридекан; 3 — 1,3,5-триэтилбензол (внутренний стандарт).

Колонка 6 м, полигликоль 4000, 200°, He — 50 мл/мин.

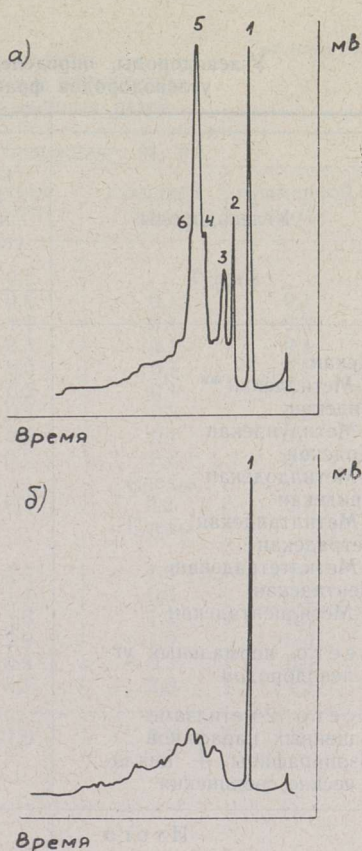


Рис. 4. Хроматограмма ненасыщенных углеводородов фракции 218—235° смолы камерных печей: а — исходная фракция; б — фракция, пропущенная через микроадсорбер. 1 — *o*-ксилол (внутренний стандарт); 2 — *n*-додекан; 3 — *n*-додецен-1; 4 — *n*-тридекан; 5, 6 — изомеры тридецена. Колонка 3 м, полифениловый эфир, 200°, He — 40 мл/мин.

оставшаяся неидентифицированная часть (23,5%) состоит, главным образом, из производных циклопентана и изопарафинов.

Нормальные олефины составляют 35,2% концентрата олефиновых углеводородов. Среди них преобладают 1-олефины, количество которых составляет 26%. Таким образом, олефиновые углеводороды содержат значительно больше циклических углеводородов, чем соответствующая насыщенная часть, что подтверждается и результатами гидрирования и значениями физико-химических констант.

Исследованная фракция камерной смолы содержит больше парафинонафтеновых углеводородов (18%), чем олефиновых (11%). Соответствующие фракции смолы туннельных печей содержат олефиновых углеводородов вдвое больше, чем насыщенных. Это обстоятельство объясняется особенностью термического разложения органического вещества сланца в названных двух установках.

Таблица 3

Углеводороды, определенные в концентрате парафино-нафтяных углеводородов фракций 160—272° смолы камерных печей

Углеводороды	Содержание, %, в			
	концентрате парафино- нафтяных углеводородов фракции	фракции *	исходной смоле *	суммарной смоле *
	160—272°			
Дека	5,5	1,0	0,3	0,2
2-Метилдекан **	2,7	0,4	0,1	0,1
Ундекан	14,4	2,8	0,9	0,6
2-Метилундекан	2,4	0,4	0,1	0,1
Додекан	12,4	2,4	0,8	0,5
2-Метилдодекан	2,4	0,4	0,1	0,1
Тридекан	13,7	2,5	0,9	0,6
2-Метилтридекан	1,8	0,3	0,1	0,1
Тетрадекан	9,4	1,8	0,6	0,4
2-Метилтетрадекан	0,4	0,1	—	—
Пентадекан	1,2	0,2	0,1	—
2-Метилпентадекан	0,2	—	—	—
Всего нормальных углеводородов	56,6	10,7	3,6	2,3
Всего 2-метилзамещенных парафинов	9,9	1,6	0,4	0,4
Изопарафины + циклические соединения	33,5	5,7	1,9	1,3
Итого	100,0	18,0	5,9	4,0

* Учитываются также парафины, попавшие во фракцию олефинов при хроматографировании.

** 2-Метилпарафины определялись методом газовой хроматографии (см. [4]).

Более высокое содержание циклоолефиновых углеводородов в смоле камерных печей по сравнению со смолой туннельных печей можно рассматривать как ступень, предшествующую образованию ароматических углеводородов в смоле камерных печей.

Среди высших парафинов и олефинов, кипящих выше 270°, определены *n*-парафины C₁₆—C₂₀ в количестве 0,5% и *n*-олефины C₁₆—C₂₀, общее количество которых в смоле камерных печей составляет 0,2%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзен О., Арумеев Э., Эйзен Ю., Рауде Х., Пыдер И., Киррет О., Лахе Л., Вяниквер М., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 13, № 2, 135 (1964).
2. Эйзен О., Арро И., Рауде Х., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, № 4, 439 (1963).
3. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 15, № 2, 245 (1966).
4. Рауде Х., Эйзен О., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, 14, № 4, 614 (1965).

Таблица 4

Нормальные углеводороды, определенные в концентрате
олефинов фракции 160—275° смолы камерных печей

Углеводороды	Содержание, %, в			
	концентрате олефинов	фракции 160—275°	исходной смоле	суммарной смоле
Углеводороды C ₉ —C ₁₀	0,6	0,1	Следы	
Ундекан	3,7	0,4	0,1	0,1
Ундецены	10,0	1,1	0,4	0,3
Додекан	2,6	0,3	0,1	0,1
Додецены	5,3	0,5	0,1	0,1
Тридекан	1,8	0,2	0,1	0,1
Тридецены	6,0	0,7	0,3	0,2
Тетрадекан	1,6	0,2	0,1	0,1
Тетрадецены	6,6	0,7	0,3	0,2
Пентадекан	0,1		Следы	
Пентадецены	6,2	0,7	0,2	0,1
Гексадецены	0,5		Следы	
Всего нормальных углеводородов	45,0	4,9	1,6	1,1
в том числе <i>n</i> -парафинов	9,8	1,1	0,3	0,2
<i>n</i> -олефинов	35,2	3,8	1,3	0,9
из них 1-олефины	26,4	2,9	1,0	0,6
2-олефины	8,8	0,9	0,3	0,3
Изо- и циклические соединения	55,0	6,1	2,0	1,3
Итого	100,0	11,0	3,9	2,4

S. RANG, O. EISEN, K. KUNINGAS, M. VÄNIKVER

KAMBERAHJUDE PÕLEVKIVIOLI MITTEAROMAATSETE SÜSIVESINIKE KEEMILISEST KOOSTISEST

Silikageelil kromatografeerides eraldati kamberahjutõrvast mittearomaatsed süsivesinikud ja rektifitseeriti kitsasteks fraktsioonideks. Normaalse süsivesinike individuaalne koostis fraktsioonides määrati gaasikromatograafilisel meetodil molekulaarsõeltega (mark CaA). Identifitseeriti *n*-парафиинид ja *n*-олефиинид C₁₀—C₂₀ ning 2-metüülпарафиинид C₁₁—C₁₆.

S. RANG, O. EISEN, K. KUNINGAS, M. VÄNIKVER

ÜBER DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG NICHTAROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE DES IN KAMMERÖFEN GEWONNENEN BRENNSCHIEFERTEERS

Durch Chromatographie auf Silikagel wurden aus dem Brennschieferteer die nicht-aromatischen Kohlenwasserstoffe getrennt. Das gewonnene Konzentrat wurde zu engen Fraktionen rektifiziert. Die individuelle Zusammensetzung von normalen Kohlenwasserstoffen wurde durch Gaschromatographie mit Hilfe der Molekularsiebe Typ CaA bestimmt.

Es wurden normale Paraffine und Olefine C₁₀—C₂₀ sowie 2-Methylparaffine C₁₁—C₁₆ identifiziert.