

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ СМОЛЫ БРАЗИЛЬСКОГО ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА

О. ЭЙЗЕН, К. ХЕЛЬП,
кандидаты технических наук

В начале 1961 г. на Сланцеперерабатывающем комбинате им. В. И. Ленниа г. Кохтла-Ярве Эстонской ССР были проведены промышленные испытания по газификации бразильского горючего сланца с целью определения технической возможности производства высококалорийного газа на базе бразильского сланца.

Переработка бразильского сланца осуществлялась в опытно-промышленных камерных печах по технологической схеме, принятой для эстонского горючего сланца. Температура в обогревательных простенках камеры выдерживалась около 1285°С, причем фактическая температура переработки сланца внутри камеры в среднем не превышала 750°С. При этих испытаниях были подробно сняты все показатели технологических режимов работы камерных печей и определены характеристики вырабатываемых продуктов кроме свойств и состава смолы.

В настоящей работе приводятся данные, характеризующие химический состав смолы бразильского сланца. В качестве исходного материала для исследования служила суммарная смола, отобранная из системы конденсации. Основные данные, характеризующие исходную смолу, таковы:

удельный вес d_{20}^{20}	0,9098,
показатель преломления n_D^{20}	1,5305,
бромное число	41,
содержание фенолов, вес. %	1,5

Исходная смола была разогнана на фракции. Выход фракций и остаток дистилляции составляли, соответственно, 49,8 и 50,2%.

Выкипающие до 200° бензиновые фракции, выход которых составлял 15,5% в пересчете на суммарную смолу, были объединены и для них определялись следующие показатели:

удельный вес d_{20}^{20}	0,8415,	Пределы кипения:	
показатель преломления n_D^{20}	1,4770,	начало кипения, °С	80,
бромное число	37,	10% выкипает до	136,
содержание кислых соединений, вес. %	1,9,	50% выкипает до	159,
содержание серы, вес. %	1,08,	90% выкипает до	192,
содержание азота, вес. %	0,52.	конец кипения	214.

Химический групповой состав бензина определялся хроматографированием на силикагеле.

Групповой состав, вес. %:	
парафиновые углеводороды	11,
олефиновые углеводороды	30,
ароматические углеводороды, кислородные и сернистые соединения	59.

Основные индивидуальные углеводороды определялись посредством газохроматографии на хроматографе УХ-1 Таллинского завода измерительных приборов. При анализе парафиновых и олефиновых углеводородов применялись 3—7-метровые колонки.

наполненные дифенилформамидом на диатомите. Ароматические углеводороды были определены на β, β' -тиодипропионитриле. Рабочая температура в колонке составляла 100—150°. Скорость пропускаемого водорода равнялась 50 мл/мин. При интерпретации хроматографических пиков были использованы синтезированные в Институте химии АН ЭССР эталонные соединения. Результаты анализа приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что углеводороды, содержащиеся в бензиновых фракциях, полученных в результате газификации бразильского горючего сланца при температуре 700—750°, представлены прежде всего в виде ароматических соединений. Ввиду того, что система конденсации опытной установки не обеспечивала полного улавливания легких фракций, в бензине содержится сравнительно мало бензола и других низкокипящих соединений. В данном случае среди ароматических углеводородов доминируют в бензине толуол и ксилолы, общее количество которых составляет около 30% от суммарного бензина. Основными олефиновыми углеводородами являются н. нонены и н. децены, составляющие свыше 50% от фракции олефиновых углеводородов и около 18% от бензина. Остальные углеводороды не имеют какого-либо решающего количественного значения. Известно, что соединения с разветвленной цепью термически менее стабильны, чем нормальные [1, 2]. Поэтому при термической переработке при температуре 700—750° С большая часть изоструктурных соединений переходит в газ или ароматические соединения, в основном сохраняются только парафиновые и олефиновые углеводороды нормального строения. Аналогичное распределение углеводородов имеет место и в жидких продуктах термической переработки эстонского горючего сланца, осуществляемой в температурном интервале 700—750° [3]. Из алифатических соединений здесь также сохраняются соединения нормального строения.

Характеристика дистиллированных средних и тяжелых фракций приведена в табл. 2.

Групповой состав фракций (см. табл. 2) был определен хроматографированием на силикагеле. Хроматографическое разделение осуществлялось по элюентному методу. Соотношение смолы и силикагеля составляло 1:10, в качестве элюента применялись петролейный эфир, бензол и ацетон или этиловый спирт. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что тяжелые фракции жидких продуктов, полученных в результате газификации бразильского сланца, состоят

Таблица 1

Химический состав бразильского сланцевого бензина

Идентифицированные соединения	Содержание, вес. %	
	в группе углеводородов	в суммарном бензине
Предельные углеводороды		
C ₇	2,2	0,2
C ₈	9,8	1,1
C ₉	23,2	2,5
C ₁₀	29,3	3,1
C ₁₁	20,6	2,2
C ₁₂	8,9	1,0
C ₁₃	3,0	0,3
C ₁₄	2,0	0,2
C ₁₅	0,5	0,05
Прочие	0,5	0,05
Всего	100,0	10,7
Олефиновые углеводороды		
C ₆	0,6	0,2
C ₇	3,4	1,0
C ₈	10,0	3,0
C ₉	25,4	7,6
C ₁₀	28,1	8,4
C ₁₁	9,4	2,8
C ₁₂	3,9	1,2
Прочие	19,2	5,7
Всего	100,0	29,9
Ароматические углеводороды		
Бензол	4,5	2,4
Толуол	18,8	10,1
Этилбензол	5,7	3,1
Пропилбензол	1,7	0,9
м + п-Ксилол	17,1	9,2
о-Ксилол	19,5	11,5
1,3 + 1,4-Метилэтилбензол	1,9	1,0
1,2-Метилэтилбензол	3,7	2,0
1,3,5-Триметилбензол	2,6	1,4
1,2,4-Триметилбензол	8,5	4,6
1,2,3-Триметилбензол	5,6	3,0
Индан	3,2	1,7
Неидентифицированы	7,2	3,9
Всего	100,0	53,8
Сернистые соединения		3,6
Кислородные соединения		2,0
Всего		100,0

Таблица 2

Характеристика фракций бразильской сланцевой смолы

№ фракции	Пределы кипения фракций при давлении 760 мм рт. ст.	Удельный вес d_{20}^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Бромное число	Молекулярный вес	Содержание фенолов, %	Элементарный состав, %				Выход фракций на исходную суммарную смолу, %
							C	H	S	O + N	
3	160—183	0,8324	1,4771	43	113	1,4	86,80	11,60	0,41	1,19	4,7
4	183—192	0,8583	1,4873	43	123	3,3	87,22	11,34	0,38	1,06	3,9
5	192—212	0,8881	1,5050	40	141	4,1	88,00	11,00	0,57	0,43	4,9
6	212—225	0,8946	1,5165	35	145	3,1	88,20	10,51	0,87	0,51	5,0
7	225—247	0,9034	1,5172	31	146	2,4	87,90	10,63	0,83	0,64	5,0
8	247—266	0,9042	1,5160	29	172	1,4	87,60	10,88	0,87	0,65	5,0
9	266—290	0,9021	1,5145	29	183	1,7	87,05	11,18	0,50	1,27	5,4
10	281—310	0,9072	1,5175	26	200	2,2	86,80	11,22	0,57	1,41	4,8
11	293—343	0,9162	1,5205	26	205	2,1	87,20	11,17	0,55	1,08	4,2

в основном из ароматических углеводородов. Содержание их в отдельных фракциях превышает 50%, максимальная же концентрация имеет место во фракции 212—225° и достигает 66,5%. В ходе хроматографирования из фракции ароматических соединений выпадал кристаллический нафталин, который идентифицировался по его ультрафиолетовому спектру.

Концентрат ароматических углеводородов фракций 281—310° и 293—343° разбавляли гексаном и охлаждали до -75° , в результате чего из него выпадала кристаллическая часть, которую впоследствии отде-

Таблица 3

Групповой состав бразильской сланцевой смолы

№ фракции	Пределы кипения	Групповой состав, вес. %			
		Парафиновые и нафтеновые углеводороды	Олефиновые углеводороды	Ароматические углеводороды	Азотистые и кислородные соединения
3	160—183	17,6	18,7	43,7	20,0
4	183—192	16,8	15,9	51,8	15,5
5	192—212	16,5	10,8	53,4	19,3
6	212—225	15,4	11,4	66,5	6,7
7	225—247	16,6	9,7	54,4	19,3
8	247—266	18,7	10,6	55,5	15,2
9	266—290	21,8	12,6	51,1	14,5
10	281—310	24,6	13,8	50,0	11,6
11	293—343	22,7	10,3	44,9	22,1

ляли фильтрованием при низкой температуре. Для кристаллов были определены ультрафиолетовые спектры. Во фракциях 281—310° встречаются соединения типа дифенила; во фракции 293—343° было доказано присутствие фенантрена и антрацена. Во фракциях 225—266° встречаются метилнафталины и ряд диметилнафталинов.

Если для фракций эстонской сланцевой смолы характерно с ростом пределов кипения постоянное уменьшение содержания парафиновых, нафтеновых и oleфиновых углеводородов, то с бразильским сланцем нам представляется противоположная картина — содержание парафиновых углеводородов возрастает в сторону вышекипящих фракций. Содержание же oleфиновых углеводородов, в температурном пределе 192—343°, остается почти постоянным, составляя около 10%.

Для более подробной характеристики концентрата oleфиновых углеводородов, полученных посредством хроматографического разделения (табл. 2), концентрат подвергался инфра-

красному спектральному анализу, который осуществлялся на двухлучевом спектрофотометре ИКС-14 в пределах волновых чисел 2000—680 см^{-1} . Результаты спектрально-аналитического исследования показывают, что как в бензиновых, так и в тяжелых фракциях олефиновые углеводороды представлены в основном в виде соединений типа $-\text{CH}=\text{CH}-$ (транс), о чем свидетельствует сильный максимум в пределе 965 см^{-1} .

Наличие интенсивного максимума в пределе 724 см^{-1} указывает на присутствие длинных алифатических цепей.

Можно полагать, что средние и тяжелые фракции высокотемпературной смолы бразильского сланца содержат в основном олефиновые углеводороды нормального строения, имеющие при этом двойную связь в большинстве случаев в середине, а не на концах цепи.

Кислородные и азотистые соединения представляют собой жидкости темнокоричневого цвета с характерным запахом и составляют 15—20% от суммарной смолы.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. N. Sachanen, Conversion of Petroleum. Reinhold Co. New York, 1948, 496—501.
2. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, C. M. Good, Ind. Eng. Chem., 1949, **41**, 2573.
3. И. Р. Клесмент, Э. Х. Арумеев, Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-матем. наук, 1959, 3, 180—185.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
28. V 1963

BRASIILIA PÕLEVKIVIOLI KEEMILISEST KOOSSEISUST

O. Eisen,
tehnikateaduste kandidaat
K. Help

Resümee

Kohtla-Järve kamberahjudes brasiilia põlevkivi gaasistamiskatsetel saadud tõrva koosseis määrati kromatograafilistel meetoditel.

Brasiilia põlevkivibensiini individuaalne koosseis määrati gaasikromatograafilisel meetodil. Keskmiste ja raskete fraktsioonide kohta esitatakse grupikoosseisu andmed.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
28. V 1963

ÜBER DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DES BRASILIANISCHEN BRENNSCHIEFERTEERS

O. Eisen, K. Help

Zusammenfassung

Vorliegende Arbeit bringt die physikalisch-chemische Charakteristik des in den Kammeröfen von Kohtla-Järve bei Gasifizierungsversuchen gewonnenen brasilianischen Brennschieferteers nebst Angaben über seine Gruppenzusammensetzung.

Die individuelle Zusammensetzung der Benzinfraktionen wurde mit Hilfe der Gaschromatographie, eine Gruppenzusammensetzung der Fraktionen, die den Bereich über 200° umfassen, auf chromatographischem Wege bestimmt.

Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen
am 28. Mai 1963