

О СОСТАВЕ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА ИНДАНА И ТЕТРАЛИНА ЭСТОНСКОГО СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА

О. ЭЙЗЕН,

кандидат технических наук

При термической переработке горючего сланца процессы разложения керогена протекают в конечном результате преимущественно с образованием в составе сланцевого бензина нормальных парафиновых и олефиновых углеводородов от C_5 до C_{10} [1]. Содержание ароматических углеводородов в бензиновых фракциях, получаемых при низкотемпературной обработке сланца, значительно ниже и колеблется в пределах 8—15%.

В ходе исследования химического состава сланцевой смолы количественно идентифицированы ароматические углеводороды от C_6 до C_8 [4, 5], в то время как данные об ароматических углеводородах, содержащихся в более высококипящих фракциях, носят почти без исключения качественный характер [6, 7, 8]. Вообще не проработана фракция 150—215°, в состав которой входят ароматические углеводороды C_9 — C_{11} . Некоторые из указанных углеводородов рассмотрены в работах Давтяна и Вьюновой [9, 10], посвященных исследованию соединений, образовавшихся либо в результате термического растворения сланца, либо при крекинге сланцевой смолы. Присутствие индивидуальных индановых соединений в сланцевой смоле до настоящего времени не доказано.

За последние годы проведено ряд работ, доказывающих присутствие индана и его гомологов в средних фракциях нефти [2, 3].

Автору настоящей статьи впервые удалось идентифицировать некоторые индановые углеводороды в эстонской сланцевой смоле, данные о которых излагаются ниже.

В качестве исходного материала использовалась фракция 150—210°, выделенная посредством ректификации из пропорциональной смеси газбензина, печного бензина и легкого масла, полученных в результате полукоксования сланца в туннельных печах сланцехимического комбината «Кивийли».

Помимо указанной смеси, индан был определен в бензинах камерных печей, установок с твердым теплоносителем и шахтных генераторов.

Фракция 150—210° дефенолировалась и разделялась хроматографированием на силикагеле по элюентному методу на парафиновые, олефиновые и ароматические углеводороды и кислородные соединения.

Концентраты ароматических углеводородов дистиллировались на фракции в колонке с разделяющей способностью в 40 теоретических тарелок в вакууме при остаточном давлении 100 мм рт. ст. Результаты дистилляции ароматических углеводородов и физико-химическая характеристика полученных фракций приведены на рис. 1.

Из данных рис. 1 следует, что соединения, обладающие более высоким показателем преломления, сконцентрировались во фракциях со следующими пределами кипения: 172—180, 186—189, 210—220°.

С учетом указанных в литературе [12] температур кипения, из индивидуальных соединений ряда индана во фракции 172—182° могут встречаться индан и инден, а во фракции 186—189° — 1-метилиндан и 2-метилиндан, в то время как в пределах кипения 201—207° и 210—220° число возможных соединений уже относительно высокое.

В данном случае представляется наиболее целесообразным осуществлять идентификацию и количественное определение этих соединений при помощи инфракрасной спектроскопии и газохроматографии. Точность инфракрасного спектрального ана-

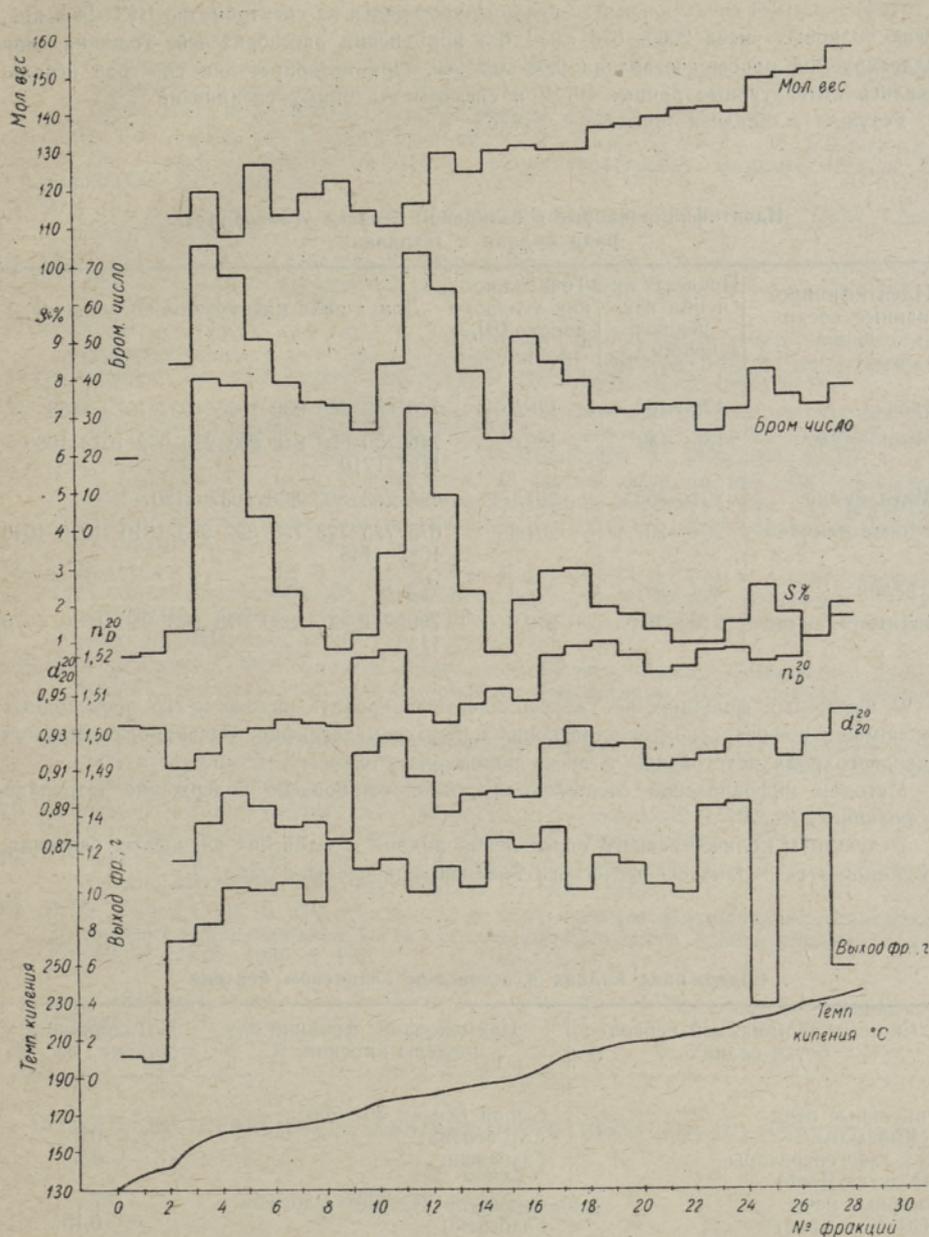


Рис. 1. Физико-химическая характеристика узких фракций ароматических углеводородов сланцевого бензина.

лиза соединений инданового ряда вполне удовлетворительна, так как спектры этих соединений имеют в пределе волновых чисел $1000-690\text{ см}^{-1}$ ряд характерных абсорбционных максимумов.

Газохроматография была проведена на хроматографе, сконструированном в Институте химии АН ЭССР. При проведении анализа применялись 3—7-метровые колонки ($\varnothing 6\text{ мм}$), наполненные полигликолем 4000 (фирма Мерк) и β, β' -тиодипропионитрилом на диатомите.

Инфракрасный спектральный анализ осуществлялся на спектрометре ИКС-14 в пределах волновых чисел 2000—675 см^{-1} без применения растворителей. Толщина слоя анализируемой пробы составляла 0,03—0,2 мм. При интерпретации спектров использовались литературные данные [11, 12] и спектры эталонных соединений.

Результаты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Идентифицированные в сланцевом бензине углеводороды
ряда индана и тетралина**

Идентифицированные соединения	Пределы кипения изученных фракций, °С	Точка кипения углеводорода [12], °С	Длина волн максимумов поглощения, см^{-1}
Индан	178—180	176,7	740 833 855 930 1025 1037 1079 1158
1-Метилиндан	186—189	189,5	716 750 800 842 863 930 952 1018 1080 1157 1210
5-Метилиндан	201—203	201,1	694 763 803 863 1037 1130
1,2-Диметилиндан	204—207	204,8	675 720 723 750 802 933 1010 1020 1040 1087 1145
Тетралин	204—207	207,4	742 804 865 898 946 1110
1,6-Диметилиндан	210—215	210,9	700 772 807 820 875 903 950 1040 1075 1133

В изучаемых фракциях не удалось идентифицировать индена и его производных при помощи инфракрасной спектроскопии и газохроматографии. Очевидно, соединения инденового ряда неустойчивы и легко полимеризуются.

Методом инфракрасной спектроскопии было установлено содержание тетралина во фракции 204—207°.

Результаты количественного определения индана в эстонских сланцевых бензинах, при помощи газохроматографического анализа, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание индана в эстонском сланцевом бензине

Система термической переработки сланца	Наименование фракции или пределы кипения, °С	Содержание индана, вес. %
Туннельные печи (Кививыли)	Сырой бензин 30—200°	0,15
	Автобензин	0,2
125-т газогенераторы (Кохтла-Ярве)	Газбензин	0,4
	Фракция 174—176° газбензина	67
Камерные печи (Кохтла-Ярве)	Газбензин	0,15
	Фракция 30—200°	
Установка с твердым теплоносителем (Кививыли)	Температура в реакторе 500°	0,4
	Фракция 30—200°	
Установка с твердым теплоносителем (Кививыли)	Температура в реакторе 530°	0,5
	Фракция 30—200°	

На основании приведенных в настоящей статье данных доказано наличие в эстонской сланцевой смоле углеводородов ряда индана и тетралина.

При этом следует обратить внимание на то, что по сравнению с инданом тетралин встречается в меньшем количестве. Это согласуется с данными более ранних исследований [13], показывающими, что и в случае нефтяных углеводородов в средних фракциях сланцевой смолы преобладают пятичленные циклы.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Г. Эйзен, Э. Х. Арумеев, Ю. И. Эйзен, Экспресс-метод газохроматографического определения индивидуального состава сланцевого бензина. Бюлл. научн.-техн. информации. Горючие сланцы, Таллин, 1962, 2, 42.
2. А. В. Топчиев, И. А. Мусаев, А. Н. Кислинский, Г. Д. Гальперн, Сб. Состав и свойства нефтей и бензино-керосиновых фракций. Изд-во АН СССР, М., 1957, 253.
3. В. J. Maig, Sh. P. Davidson, N. C. Kronskop, F. D. Rossini, Anal. Chem., 1958, 30, 1814.
4. О. Г. Эйзен, С. А. Ранг, О химическом составе ароматических углеводородов и сернистых соединений сланцевого бензина. Химия и технология топлив и масел, 1961, 6, 6, 29.
5. И. Х. Арро, О. Г. Эйзен, О спектрально-аналитическом определении легких ароматических углеводородов в продуктах перегонки эстонского горючего сланца, Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-матем. наук, 1960, 3, 187.
6. Л. Н. Гуляева, Н. И. Пышкина, Исследование химического состава фракции 180—330° камерной смолы. Сб. ВНИИПС. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Гостоптехиздат, Л., 1956, вып. 5, 217.
7. Л. Н. Гуляева, Н. И. Пышкина, О составе фракции 180—330° генераторной и туннельной смол сланцев прибалтийского месторождения. Сб. ВНИИПС. Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки. Гостоптехиздат, Л., 1955, вып. 4, 145.
8. Е. И. Томина, К. Б. Чернышева, Е. М. Дементьева, Спектрографический анализ некоторых ароматических углеводородов сланцевой смолы. ВНИИПС. Химия и технология продуктов переработки сланцев. Гостоптехиздат, Л., 1954, вып. 2, 145.
9. Н. А. Давтян, Исследование химического состава бензина термического растворения эстонского сланца. Автореферат диссертации. Ин-т горючих ископаемых, М., 1952.
10. Н. Г. Вьюнова, Исследование состава легкой фракции продукта крекинга средней нейтральной фракции дегтя прибалтийских сланцев. Автореферат диссертации. Ин-т горючих ископаемых, М., 1952.
11. Catalog of Infrared Spectral Data. American Petroleum Institute. Research Project 44. Carnegie Institute of Technology. Pittsburgh, Pennsylvania, 1959.
12. I. Entel, C. Ruof, H. C. Howard, Preparation and properties of some methylated indans. Analytical Chemistry, 1953, 25, 9, 1303—1310.
13. В. А. Ланин, М. В. Пронина, А. В. Карнаева, Исследование химического состава углеводородной части средней фракции дегтя прибалтийского сланца. Тр. ИГИ, М., 1955, 5, 127.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
8. IV 1963

INDAAN- JA TETRALIINREA SÜSIVESINIKUD EESTI PÕLEVKIVIBENSIINIS

O. Eisen,
tehnikateaduste kandidaat

Resümee

Eesti põlevkivibensiinis eraldati silikageelil kromatografeerimisega aromaatsed süsivesinikud. Nende kontsentraat rektifitseeriti kitsasteks fraktsioonideks, milles esmakordselt identifitseeriti infrapunase spektraalanalüüsiga indaan, 1-metüülindaan, 5-metüülindaan, tetraliin ja 1,6-dimetüülindaan. Gaasikromatograafiliselt määrati indaani kogus mitmesugustes põlevkivi vedelproduktides.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Keemia Instituut

Saabus toimetusse
8. IV 1963

**BESTIMMUNG VON INDAN- UND TETRALIN-KOHLLENWASSERSTOFFEN
IM ESTNISCHEN BRENNSCHIEFERBENZIN**

O. Eisen

Zusammenfassung

Aus dem Brennschieferbenzin wurden die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Chromatographie auf Silikagel getrennt. Das Konzentrat der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde zu engen Fraktionen rektifiziert. Mit Hilfe von Ultrarotspektroskopie wurden in der Benzinfraction 150—215° C der Tunnelöfen von Kiviõli zum ersten mal Indan, 1-Methylindan, 5-Methylindan, Tetralin und 1,6-Dimethylindan qualitativ identifiziert. Gaschromatographische Bestimmung von Indan wurde bei einigen Brennschieferbenzinen durchgeführt.

*Institut für Chemie
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR*

Eingegangen
am 8. April 1963