

Х. РАУДЕ, О. ЭЙЗЕН

О СОСТАВЕ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

В данной работе излагаются результаты исследования насыщенных углеводородов средних фракций туннельной смолы.

Легкая, средняя и тяжелая смолы смешивались в таком отношении, в каком их получают по данным цеха туннельных печей СПК «Кивиыли». Полученная таким образом суммарная смола хроматографировалась методом промывания на силикагеле КСМ с целью выделения групп парафиновых-нафтеновых, олефиновых и ароматических углеводородов и кислородных соединений.

Результаты жидкостно-адсорбционной хроматографии суммарной смолы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты хроматографирования суммарной смолы

Групповые компоненты	Содержание на суммарную смолу, вес. %	Удельный вес d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Бромное число	Содержание серы, %	Результаты элементарного анализа, %	
						Н	С
Парафины и нафтены	4,6	0,7810	1,4363	0	0	—	—
Олефины	5,5*	0,8052	1,4520	75	0,06	13,86	85,53
Ароматические углеводороды	41,9	0,9934	1,5601	23	0,91	9,76	86,47
Кислородные соединения	45,3	—	—	68	0,40	9,12	79,68
Потеря	2,7	—	—	—	—	—	—
Всего	100,0	—	—	—	—	—	—

* Газохроматографический анализ ароматических углеводородов показал содержание в них значительного количества олефинов [1]. Следовательно, действительное содержание олефинов в суммарной смоле выше.

Исследование адсорбируемости углеводородов из искусственных смесей показало, что изо- и циклические олефины отделяются от ароматических углеводородов на силикагеле неполностью [2].

Концентрат парафиновых углеводородов ректифицировали в колонке эффективностью 15 теоретических тарелок на узкие фракции. Результаты приведены в табл. 2.

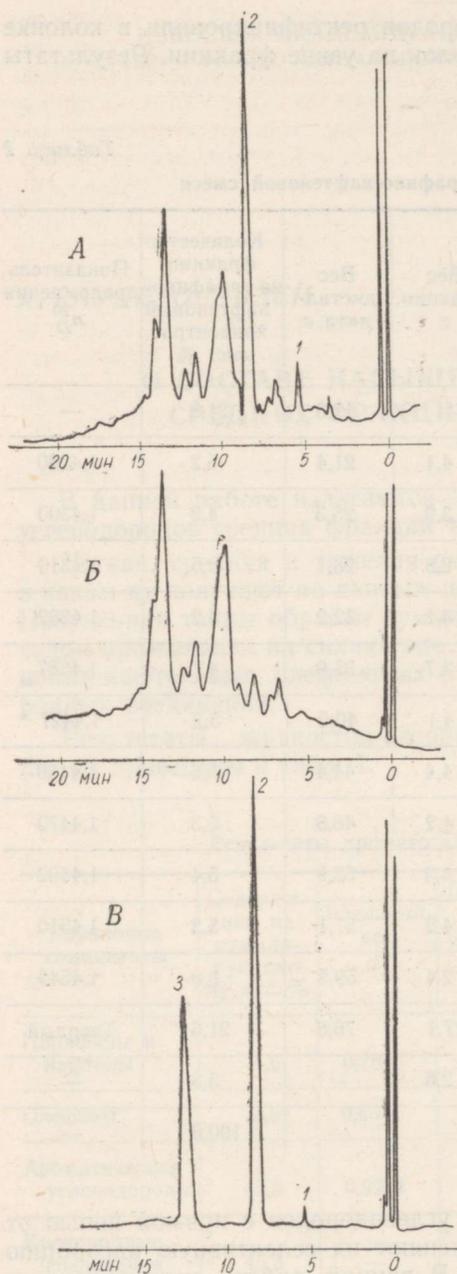
Таблица 2

Результаты ректификации парафино-нафтеновой смеси

№ фракции	Пределы кипения при нормальном давлении, °С	Пределы кипения при пониженном давлении, °С	Давление, мм рт. ст.	Вес фракции, г	Вес дистиллята, г	Количество фракции на парафино-нафтеный концентрат, вес. %	Показатель преломления n_D^{20}
1—5	До 170	—	760	—	17,3	21,8	—
6	170—195	75—86	17	4,1	21,4	5,2	1,4280
7	195—210	86—98	17	3,9	25,3	4,9	1,4300
8	210—216	98—103	17	2,8	28,1	3,5	1,4310
9	216—233	до 104	9	4,1	32,2	5,2	1,4382
10	233—243	104—113	9	3,7	35,9	4,7	1,4387
11	243—253	113—122	9	4,1	40,0	5,2	1,4427
12	253—268	122—134	9	4,4	44,4	5,6	1,4460
13	268—280	134—145	9	4,2	48,6	5,3	1,4470
14	280—293	145—155	9	4,3	52,9	5,4	1,4492
15	293—305	155—165	9	4,2	57,1	5,3	1,4510
16	305—313	165—171	9	2,4	59,5	3,0	1,4549
Остаток	—	—	—	17,1	76,6	21,6	Твердый
Потеря	—	—	—	2,6	—	3,3	—
Всего	—	—	—	—	—	100,0	—

В настоящее время для отделения углеводородов с прямой цепью от углеводородов другой структуры применяют их селективную адсорбцию на синтетических цеолитах 5А [3—10]. В данной работе использовалась адсорбция на молекулярных ситах типа СаА вместе с газохроматографическим анализом для определения кипящих выше 200°С нормальных парафинов сланцевой смолы.

Гранулированные молекулярные сита типа СаА измельчали и выделяли фракцию с размером зерен 10—15 меш. Молекулярные сита активировали в вакууме при 300°. Фракции парафинов-нафтенов обрабатывали молекулярными ситами в кипящем растворе изооктана в течение четырех часов. Весовое соотношение анализируемой смеси парафинов и активированных молекулярных сит составляло 1:20. Неадсорбированные парафины вместе с изооктаном отделяли от цеолита фильтрованием.



Молекулярные сита промывали 2—3 раза горячим изооктаном. Изопарафины и нафтены получали путем тщательного удаления изооктана в микродистилляционной установке. Содержание изооктана в остатке определяли газохроматографическим путем.

Поскольку десорбция нормальных парафинов под действием легкокипящего *n*-парафина требует довольно много времени, было решено вычислять соотношение нормальных и изо- и циклических парафинов во фракции на основе не адсорбируемой на молекулярных ситах части.

Для проверки полноты адсорбции *n*-парафинов на молекулярных ситах, на приборе УХ-1 были проанализированы как исходные фракции, так и остатки после обработки молекулярными ситами. Условия проведения газохроматографического анализа были следующие: длина колонки — 6 м, внутренний диаметр — 4 мм, твердый носитель — силоцель С-22, жидкая фаза — полиэтиленгликоль 4000 (20% от наполнителя), температура колонки — 180°, газ-носитель — водород.

Содержащиеся в исходных фракциях *n*-алканы идентифицировались по их относительным временам удерживания при помощи эталонных

Рис. 1. Газохроматограммы: А — исходной фракции парафинов 10; Б — фракции 10 после обработки молекулярными ситами типа СаА; В — адсорбированных на молекулярных ситах *n*-парафинов фракций 10 и 11, полученных последующим экстрагированием *n*-гексаном. Пики: 1 — *n*-додекан; 2 — *n*-тридекан; 3 — *n*-тетрадекан.

Чувствительность прибора при регистрации пика 2 на газохроматограмме А уменьшена в 5 раз.

смесей. Обработка молекулярными ситами типа СаА вызывает на газохроматограммах исчезновение пиков, соответствующих нормальным парафинам. Для иллюстрации этого положения на рис. 1 (А и Б) представлены газохроматограммы фракции 10 до и после соприкосновения с молекулярными ситами. На рисунке 1В приведена газохроматограмма нормальных парафинов фракций 10 и 11, адсорбированных на молекулярных ситах и вновь полученных путем вытеснения *n*-гексаном.

Данные о содержании нормальных и изо- и циклических парафинов в исследованных фракциях по молекулярно-ситовому анализу приведены в

табл. 3. Газохроматографический анализ показал, что часть *n*-гептадекана и *n*-октадекана не адсорбировалась на молекулярных ситах и, следовательно, содержание *n*-парафинов во фракциях 15 и 16 выше, чем следует из табл. 3. Там же представлены газохроматографически доказанные *n*-парафины (в случае нескольких *n*-парафинов главный компонент набран в разрядку). Температура кипения относится к главному компоненту.

Таблица 3

Содержание нормальных и изо- и циклических парафинов в средних фракциях смолы туннельных печей

№ фракции	Содержание изо- и циклических парафинов во фракции, вес. %	Содержание <i>n</i> -парафинов во фракции, вес. %	Содержащиеся во фракции <i>n</i> -парафины	Температура кипения <i>n</i> -парафинов, °С
7	27,2	72,8	<i>n</i> -Ундекан <i>n</i> -Додекан	195,8
8	27,4	72,6	<i>n</i> -Ундекан <i>n</i> -Додекан	216,2
9	43,8	56,2	<i>n</i> -Додекан <i>n</i> -Тридекан	
10	42,9	57,1	<i>n</i> -Додекан <i>n</i> -Тридекан	235,5
11	55,2	44,8	<i>n</i> -Тридекан <i>n</i> -Тетрадекан	253,6
12	67,5	32,5	<i>n</i> -Тетрадекан <i>n</i> -Пентадекан	270,6
13	64,8	35,2	<i>n</i> -Пентадекан <i>n</i> -Гексадекан	
14*	—	—	<i>n</i> -Гексадекан	287,1
15	71,8	28,2	<i>n</i> -Гептадекан	302,7
16	90,2	9,8	<i>n</i> -Гептадекан <i>n</i> -Октадекан	317,5
Остаток ректификации	86,5	13,5	<i>n</i> -Нонадекан <i>n</i> -Эйкозан <i>n</i> -Хенэйкозан	

* Данные о содержании нормальных и других парафиновых углеводородов во фракции 14 получены путем газохроматографического анализа и приведены ниже.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что доля изо- и циклических соединений в кипящей выше 200° парафиновой части постоянно возрастает по мере повышения температуры кипения фракций.

Количество индивидуальных *n*-парафинов C₁₁—C₁₆ по данным газохроматографического анализа представлено в табл. 4.

Из разветвленных структур в исследуемых фракциях возможно наличие 2-метилпарафинов. В качестве эталонов в настоящей работе применялись 2-метилоктан и 2-метилдекан. Поскольку идентификация всех 2-метилпарафинов путем сравнения их относительных времен удерживания с теми же величинами эталонных веществ была невозможна, пользовались графическим способом идентификации [11, 12].

На рис. 2 сплошной линией (I) изображена зависимость между числом C-атомов в молекуле *n*-парафинов и логарифмом их относительного

Таблица 4

Содержание индивидуальных *n*-парафинов в туннельной смоле

<i>n</i> -Парафин	Содержание <i>n</i> -парафина в пересчете на 200—300° парафино-нафтеновую часть, %	Содержание <i>n</i> -парафина в пересчете на 200—300° смолу, %
<i>n</i> -Ундекан	7,2	0,7
<i>n</i> -Додекан	9,9	1,0
<i>n</i> -Тридекан	11,1	1,2
<i>n</i> -Тетрадекан	8,3	0,9
<i>n</i> -Пентадекан	10,6	1,1
<i>n</i> -Гексадекан	7,9	0,8
Всего	55,0	5,7

времени удерживания (*n*-декан принят за 100). Точки, соответствующие 2-метилоктану и 2-метилдекану располагаются так, что при их соединении образуется линия, параллельная прямой *n*-алканов. Эту пунктирную линию (II) экстраполировали в сторону больших чисел С-атомов. Нижняя пунктирная линия (III) соответствует *n*-1-алкенам.

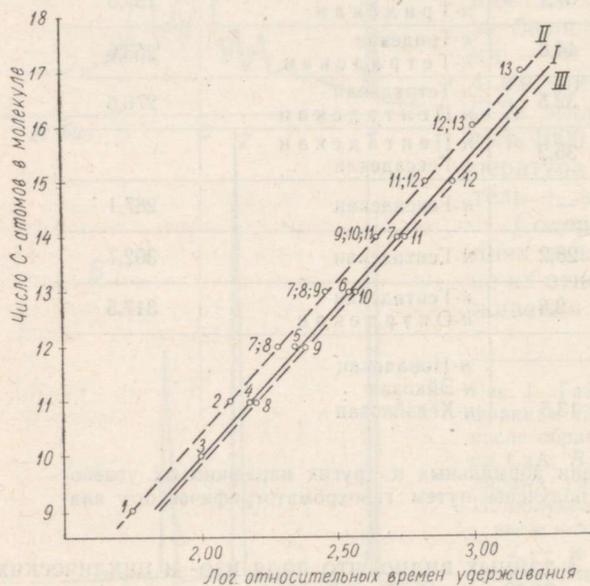


Рис. 2. Зависимость между числом С-атомов и логарифмом относительных времен удерживания: I — *n*-алканы; II — 2-метилалканы; III — *n*-1-алкены. Номера 7—13 обозначены фракции парафинов, в которых обнаружен соответствующий 2-метилпарафин.

близительные количества 2-метилпарафинов вычисляли по газохроматограммам изо- и циклических парафинов. Результаты вычислений представлены в табл. 5.

Для определения соединений с шестичленными циклами пользовались методом микроаналитического дегидрирования с последующим газо-

На основании газохроматограмм изо- и циклических парафинов, полученных после обработки исходных фракций молекулярными ситами, нашли относительные времена удерживания всех компонентов (*n*-декан = 100). При вычислении числа С-атомов в молекуле этих соединений исходили из *n*-парафинов. Поскольку 2-метилдекан выходит из колонки до *n*-ундекана, неизвестные пики между *n*-деканом и *n*-ундеканом считали принадлежащими соединениями с 11 С-атомами в молекуле. Аналогичным приближением пользовались и для пиков, выходящих между другими *n*-парафинами. При помощи пунктирной линии (II) находили пик, соответствующий каждому 2-метилпарафину в исследованной области. При-

Таблица 5

Содержание 2-метилпарафинов и соединений с шестичленными циклами в парафиновой части туннельной смолы

№ фракции	Идентифицированные 2-метилпарафины	Содержание 2-метилпарафина, %, в пересчете на		Содержание циклогексановых углеводов, %	
		изо- и циклическую часть	всю фракцию	в изо- и циклической части парафиновых фракций	на всю фракцию
7	2-Метилундекан 2-Метилдодекан	33,1	9,0	21,5	5,8
8	2-Метилундекан 2-Метилдодекан	—	13,2	25,3	6,9
9	2-Метилдодекан 2-Метилтридекан	19,0	8,6	17,6	7,7
10	2-Метилтридекан	—	8,8	28,8	12,4
11	2-Метилтридекан 2-Метилтетрадекан	23,2	12,9	12,0	6,6
12	2-Метилтетрадекан 2-Метилпентадекан	31,9	21,5	28,9	19,5
13	2-Метилпентадекан 2-Метилгексадекан	39,8	25,8	25,3	16,4

хроматографическим анализом [13]. Полуметровая колонка, содержащая 2 мл катализатора дегидрирования (5% Pd на силикагеле ШСК), предшествовала газохроматографической колонке. Свободный объем реактора дегидрирования наполняли измельченным стеклом. Дегидрирование проводили при температуре 340°. Условия газохроматографического анализа описаны выше.

Опыты, проведенные с чистыми веществами, показали, что в избранных условиях циклогексановые углеводороды почти полностью переходят в соответствующие ароматические соединения.

Для определения содержания в туннельной смоле нафтенных с шестичленными циклами использовали ту часть парафиновых фракций, которая осталась после обработки их молекулярными ситами. Изменение, происходившее с фракциями изо- и циклических парафинов в указанных условиях дегидрирования, фиксировалось газохроматографически как исчезновение или уменьшение некоторых пиков в парафиновой части и появление пиков ароматических углеводородов. Для иллюстрации этого на рис. 3 приведены газохроматограммы изо- и циклических парафинов фракции 10 до и после дегидрирования.

Количество соединений циклогексанового ряда в парафиновых фракциях представлено в табл. 5. Ароматические соединения, полученные путем дегидрирования, отдельно не идентифицировались. Установлено, что большинство из них представляет собой одноядерные ароматические углеводороды.

Методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле было установлено, что парафиновые и нафтенные углеводороды состав-

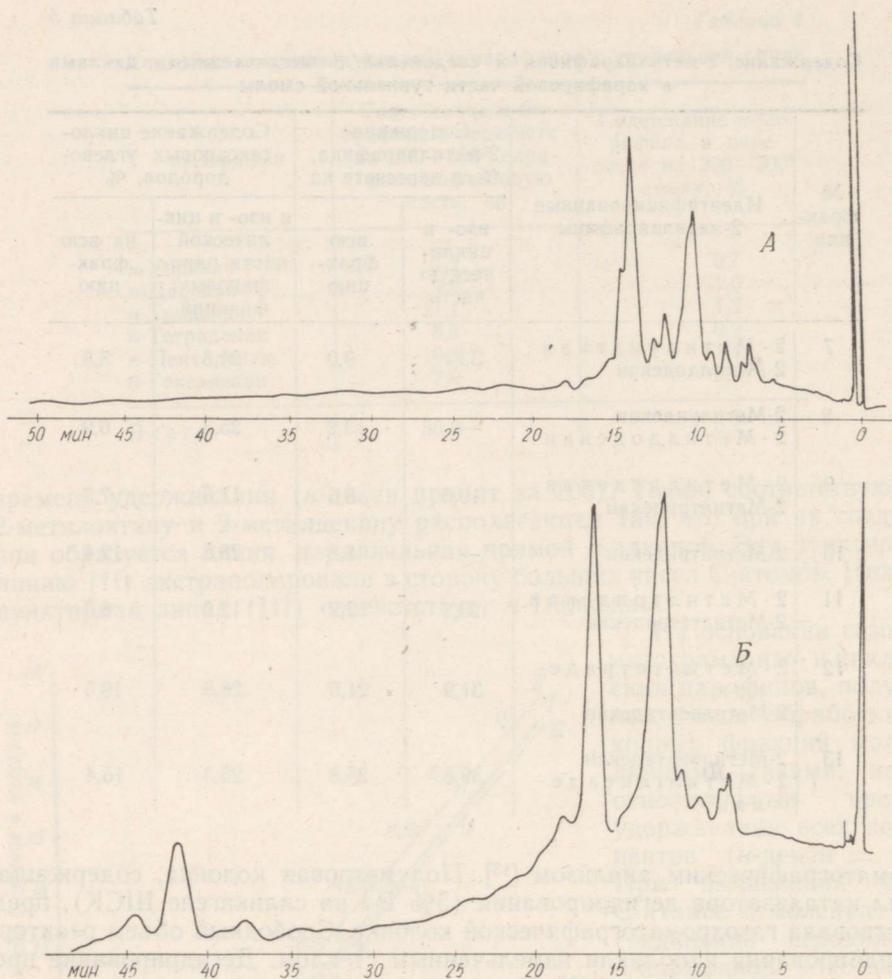


Рис. 3. Газохроматограммы изо- и циклических парафинов фракции 10 до (А) и после (Б) дегидрирования.

ляют 10,5% всей сланцевой смолы, кипящей в интервале температур от 200 до 300°. Принадлежность исследованных фракций 7—14 к тому же температурному интервалу дает возможность оценить содержание нормальных, изо- и циклических парафинов в пересчете на смолу, кипящую в пределах 200—300°. В табл. 6 приведены итоги анализа парафиновых фракций, полученные обработкой молекулярными ситами типа СаА, микроаналитической дегидрогенизацией и газохроматографическим анализом. Соединения с нормальной структурой составляют 51,2, а соединения с разветвленной и циклической структурой — 48,8%. Из последних 2-метилпарафины составляют 15,2, шестичленные нафтены — 11,2 и другие разветвленные и содержащие пятичленные циклы соединения — 22,4%.

В парафиновой части, кипящей выше 300°, были идентифицированы *n*-гептадекан во фракциях 15 и 16 и *n*-октадекан во фракции 16. В остатке ректификации парафинового концентрата обнаружены *n*-октадекан, *n*-эйкозан и *n*-хенэйкозан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзен О., Рауде Х., См. настоящий номер журнала, стр. 623.
2. Киррет О., Эйзен О., Кудрявцева Л., Ранг С., Изв. АН ЭССР. Сер. физ.-матем. и техн. наук, **13**, № 4, 267—274 (1964).
3. Schwartz R. D., Brasseaux D. J., Anal. Chem., **29**, No. 7, 1022 (1957).
4. Nelson K. M., Grimes M. D., Heinrich B. J., Anal. Chem., **29**, No. 7, 1026 (1957).
5. Whitham B. T., Nature, **182**, No. 4632, 391—392 (1958).
6. O'Connor J. G., Norris M. S., Anal. Chem., **32**, No. 6, 701—706 (1960).
7. Hall R. M. S., Chem. Ind. (London), No. 4, 1829 (1961).
8. Adlar E. R., Whitham B. T., Nature, **192**, No. 4806, 966 (1961).
9. Bombaugh K. J., Nature, **197**, No. 4872, 1102 (1963).
10. Burgess C. G. V., Duffett R. H., Minkoff G. J., Taylor R. G., J. Appl. Chem., **14**, No. 8, 350—360 (1964).
11. Lewis R. L., Chem. Ind. (London), No. 33, 1049—1050 (1959).
12. Ta-Chuang Lo Chang, Carr C., Anal. Chim. Acta, **26**, No. 5, 410—418 (1962).
13. Клесмент И. Р., Ранг С. А., Эйзен О. Г., Нефтехимия, **3**, № 6, 864—870 (1963).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
1/VI 1965

H. RAUDE, O. EISEN

PÕLEVKIVIÖLI KESKMISTE FRAKTSIOONIDE KÜLLASTATUD SÜSIVESINIKE KOOSTISEST

Tunnelahjude summaarsest õlist eraldati küllastatud süsivesinikud silikageelil kromatograferimisega ning rektifitseeriti kitsasteks fraktsioonideks. Üle 200° C keevate küllastatud süsivesinike keemilise koostise uurimiseks kasutati selektiivset adsorptsiooni CaA-tüüpi molekulaarsõeltel, gaaskromatograafilist analüüsi ning dehüdreerimist mikroreaktorimeetodil. Identifitseeriti n-parafiinid C₁₁—C₂₁ ning määrati C₁₁—C₁₇ parafiinide sisaldus põlevkiviõlis. Tehti kindlaks 2-metüülparafiinide ning kuueliikmelisi tsükleid sisaldavate ühendite hulk uuritud piirkonnas.

H. RAUDE, O. EISEN

ANALYSIS OF SATURATED HYDROCARBONS ISOLATED FROM SHALE OIL

The saturated hydrocarbon portion separated from summary shale oil by means of liquid-solid chromatography with silica was fractionated in a distillation apparatus. Selective sorption in CaA molecular sieves, gas-liquid chromatography and dehydrogenation in a microreactor were used to determine the chemical composition of saturated hydrocarbons boiling above 200° C. C₁₁—C₂₁ n-paraffins were identified, and the quantity of C₁₁—C₁₇ n-paraffins was determined. The amounts of 2-methylalkanes and naphthenes with six-member rings were also estimated.