

## KIVIÖLI TUNNELAHJUDE GAASBENSIINI KERGEMATE FRAKTSIOONIDE KEEMILISEST KOOSTISEST JA OMADUSTEST

O. KIRRET,

tehniliste teaduste kandidaat

J. EISEN

R. VÁLDEK,

tehniliste teaduste kandidaat

Eesti NSV põlevkivi termilise töötlemise teel toodetavate mootorikütuste kvaliteet ei vasta enam tänapäeva nõuetele. Diiselmootori tootmisest on juba loobutud ja põlevkivibensiinigi tarvitamisest püütakse võimaluse korral loobuda naftabensiini kasuks, ning seda ajal, mil põllumajanduse mehhaniseerimine nõuab täiendavalt nii diiselmootori ja mootoripetrooleumi kui ka bensiini.

Kui diiselmootori madala kvaliteedi põhjused on osalt tehnoloogilist laadi (fenoolide mittetäielik eraldamine), osalt aga tingitud õli koostisest, siis põlevkivibensiini madal kvaliteet on tingitud mitte niipalju kõrgest väävlisisaldusest kui just bensiini ebastabiilsusest. Põlevkivibensiin ei vasta normidele induktsiooniperioodi ja vaaku poolest [1]. Niisuguse ebastabiilse bensiini kasutamine aga põhjustab mootori klappide ja silindrite kiire vaigustumise ning koksistumise, mistõttu suurenevad mootorite remondikulud. Sellele lisanduvad veel kahjud, mis tekivad mootorite suhteliselt lühema tööperioodi tõttu.

Põlevkivibensiini suureks puuduseks on ka liiga madal oktaanarv, mis kõigub 65 ümber; seetõttu ei kasutata enam seda bensiini uemate kodumaiste automarkide mootorites. Võrdluseks võib öelda, et naftabensiinidest saadud Prantsuse I sordi autobensiinide oktaanarv on 90 ja II sordil — 80 [2]. Et põlevkivibensiini kvaliteeti tõsta, selleks tuleb muuta praegust rafineerimismenetlust või koguni asendada mõne sobivama katalüütilise rafineerimismenetlusega.

Kõige vajalikumaks eeltingimuseks teadliku rafineerimismeetodi väljatöötamisel on bensiini keemilise koosseisu tundmine. Seejuures tuleb silmas pidada, et vaikude tekkimise probleem ja vaikude kogus säilitatavas põlevkivibensiinis on seoses tema olefiinsete süsivesinike sisaldusega. Sellest tingituna on käesolevas artiklis, mis kujutab ulatuslikuma uurimistöö lühikokkuvõtet, pühendatud erilist tähelepanu põlevkivibensiini olefiinsete süsivesinike uurimisele.

Uuritavaks lähteaineks võeti Kiviõli tunnelahjude gaasbensiin, mida iseloomustavad järgmised näitajad:

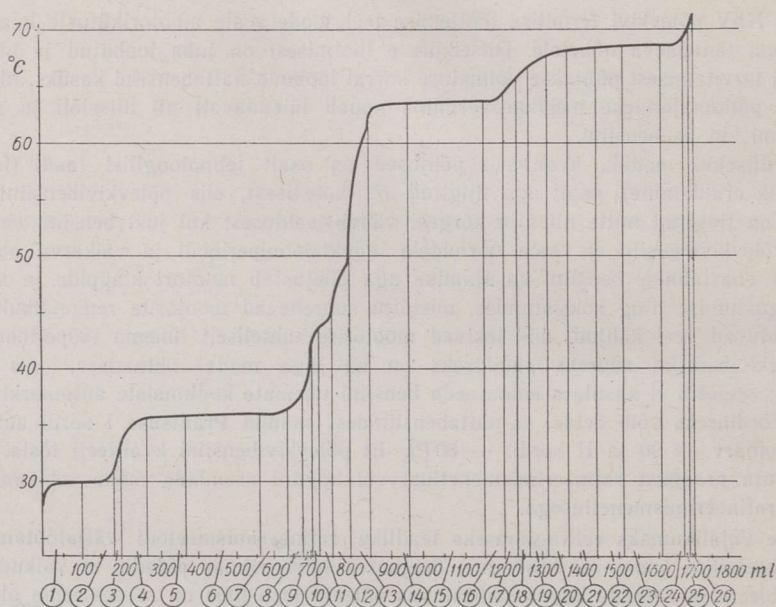
erikaal $d_4^{20}$	0,7287	fraktsiooniline koostis:	
refraktsioon $n_{20}^D$	1,4130	keemine algab	26° C juures
väävlisisaldus, %	0,53	10% keeb välja kuni	62° C „
broomarv	78	50% „ „ „	86° C „
		90% „ „ „	136° C „
		keemine lõpeb	181° C „

Analoogiliselt Kiviõli kombinaadis kasutatavale meetodile rafineeriti bensiini naatriumhüdroksüüdi ja väävelhappega ja destilleeriti seejärel neljaks fraktsiooniks, millede iseloomustus on esitatud tabelis 1.

Tabel 1

Fraktsioon, °C	Fraktsiooni % lähteaine kaalust	Erikaal $d_4^{20}$	Refraktsioon $n_D^{20}$	Väävli-sisaldus, %	Broom-arv
25—70	22,1	0,6714	1,3860	0,15	122
70—95	34,7	0,7264	1,4069	0,28	80
95—130	21,6	0,7425	1,4221	0,93	72
130—160	3,5	0,7826	1,4403	4,17	57

Tabelis 1 esitatud laiapiiriliste fraktsioonide edasine täpne rektifikatsioon toimus 1,25 m pikkuses ja 12 mm läbimõõduga kolonnis, mille täidiseks olid konstantaantraadist 1,3 mm läbimõõduga rõngad. Kolonni eraldusteravuseks, mis määrati bensooli ja diklooretaani seguga, oli 50 teoretist taldrikut.



Joon. 1. Bensiini 25—70°C fraktsiooni destilleerimiskõver.

Fraktsioonide 25—70°C ja 70—95°C destillatsioonikõverad on esitatud vastavalt joonisel 1 ja 2.

Destillatsioonikõverate kujust ilmneb, et kolonn on töötanud selektiivselt. Kõveratel esineb rida horisontaalseid platoosid, mis vastavad individuaalsetele komponentidele. Piirkonnas 70—95°C tõuseb kõver väikeste astmete kaupa suhteliselt järsku kuni 90°C-ni. Joonisel 2 esitatud kõvera kujust võib järeldada, et see bensiini osa, mille keemistemperatuur on üle 70°C, sisaldab juba rohkem individuaalühendeid, mistõttu keemiskõver saavutab ühtlasema iseloomu.

Tabelis 2 ja 3 on esitatud edasisele uurimisele võetud kitsapiiriliste fraktsioonide lähem iseloomustus. Joodarv on määratud Margosches' kiirmeetodil.

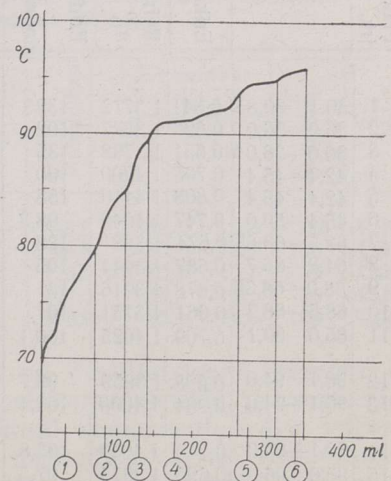
Tabel 2

## Bensiini kitsapiiriliste fraktsioonide füüsikaliskemilisi konstante

Fraktsioonide jrk. nr.	Keemispäärid, °C	Destillaadi % lähtefraktsiooni kaalust	Erikaal $d_4^{20}$	Refraktsioon $n_D^{20}$	Refraktsiooni intersept $n - \frac{d}{2}$	Joodarv
1	25,2—30,1	5,56	0,6454	1,3712	1,0495	62,2
2	30,1—30,8	4,53	0,6477	1,3721	1,0482	201,0
3	30,8—33,2	1,01	0,6496	1,3711	1,0463	169,7
4	33,2—35,6	3,97	0,6419	1,3670	1,0460	82,3
5	35,6—36,0	5,55	0,6415	1,3661	1,0453	89,8
6	36,0—36,0	10,98	0,6347	1,3658	1,0484	138,8
7	36,0—36,4	4,01	0,6531	1,3712	1,0446	142,8
8	36,4—37,8	2,34	0,6628	1,3813	1,0499	140,2
9	37,8—42,4	1,55	0,7214	1,4068	1,0461	144,1
10	42,4—43,6	1,14	0,7715	1,4321	1,0463	172,8
11	43,6—45,4	2,65	0,7667	1,4237	1,0403	172,6
12	45,4—50,0	2,84	0,7659	1,4088	1,0258	104,9
13	50,0—62,4	3,42	0,6943	1,3880	1,0408	164,6
14	62,4—63,5	5,89	0,6823	1,3892	1,0480	166,6
15	63,5—63,6	11,82	0,6852	1,3903	1,0477	182,5
16	63,6—64,0	3,08	0,6842	1,3916	1,0495	179,6
17	64,0—64,8	1,98	0,6958	1,3948	1,0469	158,0
18	64,8—66,7	2,05	0,7005	1,3959	1,0456	138,0
19	66,7—67,6	2,98	0,7027	1,3941	1,0427	109,7
20	67,6—68,0	3,21	0,6847	1,3886	1,0462	95,9
21	68,0—68,3	4,58	0,6767	1,3858	1,0474	159,4
22	68,3—68,5	3,97	0,6743	1,3831	1,0459	71,7
23	68,5—68,7	5,80	0,6710	1,3815	1,0460	38,5
24	68,7—69,1	3,55	0,6723	1,3867	1,0505	34,2
25	69,1—70,6	0,80	0,7116	1,3970	1,0412	52,5
26	70,6—71,6	0,74	0,7472	1,4150	1,0414	57,8

Tabelis 2 esitatud andmetest nähtub, et tegemist on peamiselt küllastamata ühenditega. Võib märkida, et fraktsioonide molekulkaalu kasvuga ei kaasne erikaalu ega refraktsiooni sujuvat tõusu, vaid siin võib täheldada terve rea miinimume ja maksimume, mis on tingitud põlevkivibensiini üksikute komponentide kontsentreerumisest vastavas piirkonnas.

Tabelis 3 esitatud andmetest näeme, et fraktsioonide keemispääride tõustes langeb nii erikaal kui ka refraktsioon. Sealjuures fraktsioonid 1 ja 2 on tunduvalt erinevad järgnevatest raskematest fraktsioonidest. Ka nende joodarv ja järelikult olefiinsete ühendite sisaldus on suhteliselt suurem. Võttes arvesse puhaste süsivesinike füüsikaliskemilisi konstante, tuleb järeldada, et fraktsioonides 1 ja 2, s. o. keemispäärikonnas 70—85°C, esinevatest süsivesini-



Joon. 2. Bensiini 70—95°C fraktsiooni destilleerimiskõver.

kest moodustavad peasa tsüklilised mono-olefiinid ning osalt ka tsüklilised diolefiinid. Kõrgemates fraktsioonides, keemispirkonnas 85—95°C, astuvad tsükliliste olefiinide asemele alifaatsed olefiinid segus parafiinsete süsivesinikega.

Tabel 3

## Bensiini fraktsioonide füüsikalise-keemilisi konstante

Fraktsioonide jrk. nr.	Keemispriid, °C	Destillaadi % läh-tefraktsiooni kaalust	Erikaal $d_4^{20}$	Refraktsioon $n_D^{20}$	Refraktsiooni intersept $\frac{d}{n - \frac{1}{2}}$	Joodarv
1	70,2—80,3	6,55	0,7906	1,4302	1,0356	182
2	80,3—85,0	3,64	0,7732	1,4250	1,0384	168
3	85,0—90,1	3,06	0,7123	1,4025	1,0404	127
4	90,1—94,0	10,06	0,7118	1,4036	1,0477	149
5	94,0—95,0	3,86	0,7036	1,4005	1,0487	79
6	95,0—96,0	3,59	0,7064	1,3998	1,0466	114,5

Et eraldada kitsapiirilistest fraktsioonidest üksikuid individuaalkomponente, kromatograferiti tabelis 2 ja 3 esitatud fraktsioonid. Kromatograafiliseks analüüsiks kasutati silikogeeli ИСМ, mida kuivatati 150°C juures 4 tundi. Silikogeeli suhe bensiiniga oli 7—8:1. Desorbeerunud bensiin koguti 1- ja 2-milliliitristesse püknomeetritesse ja määrati fraktsioonide erikaalud, refraktsioonid, dispersioonid ning arutati kõigil juhtudel refraktsiooni intersept ja eridispersioon. Osale tüüpilisematele fraktsioonidele määrati molekulkaalud ja tehti elementaaranalüüs.

Kromatograafilise analüüsi, elementaaranalüüsi ja molekulkaalu abil määrati kitsastes fraktsioonides tabelis 4 esitatud individuaalsed ühendid.

Tabel 4

## Bensiini (keemispriididega 25—70°C ja 70—95°C) kromatograafiliselt eraldatud süsivesinike füüsikalise-keemilised konstandid

Fraktsiooni jrk. nr.	Keemispriid, °C	Erikaal $d_4^{20}$	Refraktsioon $n_D^{20}$	Eridispersioon $\frac{n_F - n_C}{d}$	Refraktsiooni intersept	Molekulkaal	Elementaar-koostis, %		Määratud komponendid	Valem
							C	H		
1	30,1—30,8	0,641	1,3712	132	1,0507	69,9	85,9	14,00	penteen-1	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
2	36,0—36,0	0,626	1,3577	102	1,0445	72,4	83,6	16,80	n-pentaan	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>
3	36,0—36,0	0,651	1,3798	135	1,0545	70,4	86,1	14,50	penteen-2	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
4	42,4—45,4	0,766	1,4200	100	1,0366	—	88,0	11,80	tsüklopenteen	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>
5	42,4—45,4	0,808	1,4410	155	1,0371	—	90,7	9,04	tsüklopentadien	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
6	45,4—50,0	0,747	1,4040	98,3	1,0305	—	85,4	14,52	tsüklopentaan	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>
7	63,5—63,65	0,674	1,3881	128	1,0513	84,4	86,0	14,35	hekseen-1	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
8	64,8—66,7	0,687	1,3944	105	1,0510	—	85,5	14,52	hekseen-3	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
9	68,0—68,35	0,678	1,3916	131	1,0526	84,0	85,7	14,22	hekseen-2	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>
10	68,5—68,7	0,661	1,3751	101	1,0447	86,4	84,5	15,97	n-heksaan	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
11	85,0—90,1	0,709	1,4025	100,1	1,0634	97,9	85,91	14,12	2,3-dimetüülpen-teen-1	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
12	90,1—94,0	0,698	1,3959	93,7	1,0468	100,0	84,02	16,04	3-etüülpentaan	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
13	90,1—94,0	0,704	1,4005	100,4	1,0485	97,9	85,70	14,33	5-metüülhekseen-2	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
14	90,1—94,0	0,710	1,4059	103,8	1,0508	97,5	85,53	14,50	2-etüülpenteen-1	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
15	95,0—96,0	0,696	1,3975	97,5	1,0497	98,0	85,59	14,42	hepteen-1	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
16	95,0—96,0	0,708	1,4030	103,4	1,0493	97,9	85,54	14,49	hepteen-3	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>

Seega oli katseandmete analüüsimisel aluseks kromatografeeritud fraktsioonide füüsikalised konstandid ja nende andmete võrdlemine kirjanduse andmetega.

Temperatuuripiirkonnas 30—96° C identifitseeriti 16 süsivesinikku, milledest suurem osa on olefiinid. Normaalse ahelaga süsivesinikud näivad olevat suhteliselt ülekaalus, võrreldes isoühenditega.

Tabel 5

Benziini (keemispääriiga 95—130° C) küllastatud süsivesinike fraktsioonide füüsikalised-keemilised konstandid

Fraktsiooni järk, nr.	Keemispääriid, °C	Erikaal $d_4^{20}$	Refrakt-sioon $n_D^{20}$	Refrakt-siooni intersept	Molekulkaal	Elementaar-koostis, %		Valem
						C	H	
1	87,7—87,8	0,693	1,3923	1,0458	100,1	83,70	16,35	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
2	92,8—93,3	0,699	1,3947	1,0447	98,3	85,36	14,69	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> *
3	102,5—109,8	0,727	1,4062	1,0423	113,9	93,98	16,10	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
4	114,8—115,8	0,725	1,4058	1,0434	114,4	83,95	16,15	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
5	115,8—117,0	0,719	1,4058	1,0434	114,4	84,12	15,89	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
6	119,3—119,5	0,719	1,4052	1,0459	113,8	84,18	15,84	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
7	125,0—125,0	0,717	1,4028	1,0444	127,9	84,35	15,67	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>

\* Tsükiline ühend.

Benziini fraktsiooni 95—130° C uurimisel kasutati teistsugust uurimis-metoodikat kui kahe kergema fraktsiooni puhul. Kergete fraktsioonide uurimisel enne fraktsioneeriti ja alles siis kromatografeeriti fraktsioonid. Benziini madalad fraktsioonid sisaldavad suhteliselt vähe individuaalseid komponente, mistõttu neid komponente on võimalik destillatsiooni teel lahutada ja hiljem adsorptsioonanalüüsi abil puhastada.

Tabel 6

Benziini (keemispääriiga 95—130° C) küllastamata süsivesinike fraktsioonide füüsikalised-keemilised konstandid

Fraktsiooni järk, nr.	Keemispääriid, °C	Erikaal $d_4^{20}$	Refrakt-sioon $n_D^{20}$	Refrakt-siooni intersept	Molekulkaal	Elementaar-koostis, %		Broomarv	Valem
						C	H		
1	80,7—84,0	0,710	1,3995	1,0463	98,8	84,8	15,2	125	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
2	86,4—86,9	0,710	1,4021	1,0471	98,5	86,7	13,3	126	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>
3	101,1—106,0	0,745	1,4178	1,0456	110,0	86,3	13,7	99	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
4	109,9—111,0	0,744	1,4178	1,0458	107,2	85,9	14,1	96	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>
5	114,5—116,9	0,742	1,4172	1,0462	115,0	85,4	14,6	100	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>

Benziini keskmises ja raskemas osas on destillatsiooni individuaal-komponentide eraldamine raskendatud, sest komponentide ja isomeeride arv kasvab järsku ja seega esineb üksikuid komponente väga väheses koguses. Seda tuli arvestada ka analüüsi meetodika valikul. Kromatografeerimise teel eraldati benziini grupilise koostise komponendid, mida uuriti edasi vastavale grupile kohandatud meetodiga. Kromatografeerimine enne

destillatsioonini on osalt õigustatud ka sellega, et siis väheneb aseptroopsete segude tekkimise võimalus.

Kromatograafilise analüüsi andmetel sisaldab fraktsioon 95—130° C naftenset-parafiinset osa 20%, tsüklilisi olefiine koos alifaatsete olefiinidega 30—35% ja diolefiine 15—20%. Ülejäänud osa bensini oli polümeeriseerunud. Seetõttu ei olnud võimalik teha järeldusi aromaatsete süsivesinike sisalduse kohta.

Tabelis 5 on esitatud mõningad andmed parafiinsete ja naftensete süsivesinike kromatograferitud ja destilleeritud fraktsioonide kohta. Samasugused andmed olefiinsete süsivesinike kohta on esitatud tabelis 6.

Parafiinsete süsivesinike grupi lähemal analüüsimisel selgus, et see fraktsioon sisaldab peamiselt süsivesinikke  $C_7H_{16}$ ,  $C_7H_{14}$ ,  $C_8H_{18}$  ja  $C_9H_{20}$ . Konstantide võrdlemisel kirjanduse andmetega võib oletada tsüklaanide olemasolu.

Olefiinsetest süsivesinikest võib märkida hepteenide ja okteenide olemasolu.

\*

Ülaltooduga on antud ülevaade Kiviõli tunnelahjudest saadud gaasbensini kergemate fraktsioonide keemilise koostise ja omaduste kohta. Kuna uuritavat gaasbensini rafineeriti tööstuslikul menetsel, siis võib siin kasutatud analüüsimeetodit ja saadud andmeid rakendada ka turustatava põlvkivi-autobensini kergema osa koostise analüüsimisel ja hindamisel.

#### KIRJANDUS

1. М. Корв, Пõлвкивибензини каталüütiline töõtlemine, Kandidaadidissertatsioon, ENSV TA Keemia Instituut, Tallinn, 1956.
2. А. Д. Петров, Н. И. Шуйкин, В гостях у химиков Франции, Вестник АН СССР, № 10, 1956.

*Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Energeetika Instituut*

Saabus toimetusse  
20. I 1959

#### О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ И СВОЙСТВАХ ЛЕГКИХ ФРАКЦИИ СЛАНЦЕВОГО ГАЗБЕНЗИНА ТУННЕЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ «КИВИЫЛИ»

О. Г. Киррет,

кандидат технических наук

Ю. И. Эйзен

Р. Г. Вальдек,

кандидат технических наук

#### Резюме

В целях определения индивидуального углеводородного состава бензина был применен метод хроматографического адсорбционного анализа и узкофракционная дистилляция, причем для каждой отдельной фракции устанавливались физико-химические показатели и элементарный состав.

В легких фракциях сланцевого газбензина (в пределах кипения 25—70 и 70—95° C) были обнаружены следующие индивидуальные углеводороды: пентен-1, н-пентан, пентен-2, циклопентен, циклопентадиен, циклопентан, гексен-1, гексен-3, гексен-2, н-гексан, 2,3-диметилпентен-1, 5-метилгексен-2, 2-этилпентен-1, 3-этилпентан, гептен-1 и гептен-3.

С помощью хроматографического анализа было выяснено, что фракция 95—130° C содержит нафтен-парафиновой части 20%, циклических олефинов и алифатических олефинов 30—35% и диолефинов 15—20%; по остальной части данные отсутствуют. В узких фракциях предельных углеводородов (в пределах кипения от 90 до 130° C) установлены следующие углеводороды:  $C_7H_{16}$ ,  $C_7H_{14}$  (циклическое соединение),  $C_8H_{18}$  и  $C_9H_{20}$ . В узких фракциях непредельных углеводородов встречаются углеводороды  $C_7H_{14}$  и  $C_8H_{16}$ .

Институт энергетики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
20 I 1959

## CHEMICAL COMPOSITION AND QUALITIES OF THE LIGHTER FRACTIONS OF TUNNEL OVEN OIL SHALE GAS-BENZINE

O. Kirret, J. Eisen, R. Valdek

### Summary

For the definition of individual hydrocarbons of benzine, chromatographic absorptioanal analysis and a narrow-ranged fractioning were carried out, whereby the specific gravity, refraction, intercept of refraction, molecular weight and the elementary composition of single fractions were determined.

In the lighter fractions (boiling ranges 25—70° C and 70—95° C) of tunnel oven gas-benzine the following individual hydrocarbons were found: pentene-1, n-pentane, pentene-2, cyclopentene, cyclopentadiene, cyclopentane, hexene-1, hexene-3, hexene-2, n-hexane, 2,3-dimethylpentene-1, 5-methylhexene-2, 2-ethylpentene-1, 3-ethylpentane, heptene-1, and heptene-3.

The chromatographic analysis showed that the fraction 95—130° C contains naphthene-paraffins — 20%, cyclic olefines together with aliphatic olefines — 30—35%, and diolefines — 15—20%, as to the rest the data are lacking.

In the narrow-ranged fractions of saturated hydrocarbons of benzine (with the boiling ranges of 95—130° C), the following hydrocarbons occur:  $C_7H_{16}$ ,  $C_7H_{14}$  (cyclic combination),  $C_8H_{18}$ , and  $C_9H_{20}$ .

The narrow-ranged fractions of unsaturated hydrocarbons of the same benzine (boiling ranges 95—130° C) contain hydrocarbons —  $C_7H_{14}$  and  $C_8H_{16}$ .

Academy of Sciences of the Estonian S.S.R.,  
Institute of Energetics

Received  
Jan. 20th, 1959