

PÕLEVKIVI KAMBERAHJUDE GAASBENSIINI MITTEAROMAATSE OSA KEEMILISEST KOOSTISEST

I. KLESMENT

E. ARUMEEL

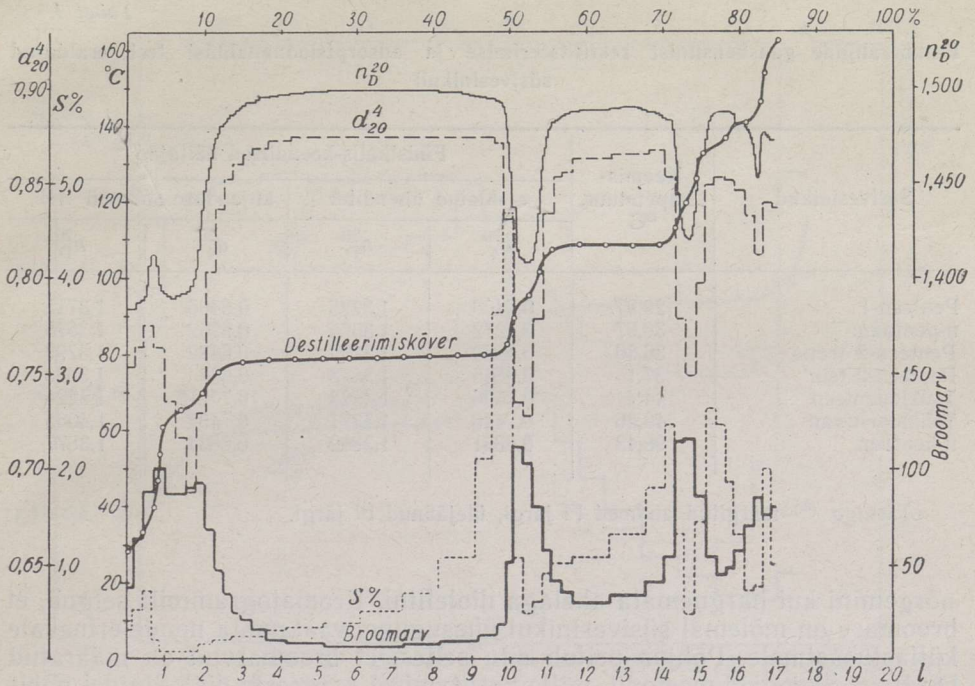
Põlevkivi koksistamisel kamberahjudes saadakse peale majapidamisgaasi veel tõrva ja gaasbenziini. Viimase saagis on keskmiselt 2% töödeldud põlevkivi kaalust. A. Garbuzovi^[1] uurimised näitasid, et gaasbenziin on saadud mittetäieliku pürolüüsi tulemusena, mille tõttu ta sisaldab aromaatsete süsivesinike kõrval suurel hulgal olefiinseid ja parafiinseid süsivesinikke. Seoses Kohtla-Järve kamberahjude gaasbenziini üksikute aromaatsete süsivesinikkude eraldamise tehnoloogia väljaselgitamisega tuli uurida ka benziini mittearomaatse osa keemilist koostist. Aromaatsete süsivesinikkude sisalduse kohta kamberahjude gaasbenziinis leidub kirjanduses andmeid^[1], kuid täiesti puudub parafiinsete, naftensete ja olefiinsete süsivesinike lähem iseloomustus, mis esitatakse käesolevas artiklis.

Uurimisele võetud kamberahjude gaasbenziini karakteristika on järgmine:

erikaal d_4^{20}	0,8286	sulfureeritavaid, mahu %	82,7
fenoolidesisaldus, mahu %	0,1	bensoolisisaldus, kaalu %	31,7
refraktsioon n_D^{20}	1,4722	toluoolisisaldus, kaalu %	13,0
väävlisisaldus, kaalu %	1,07	ksüloolide- ja etüülbensooli-	
broomarv	47,2	sisaldus, kaalu %	2,9

Aromaatsete ühendite hulk määrati analüütilise destilleerimise teel^[2]. Benziini koostise määramiseks rektifitseeriti 20 liitrit benziini poolauto- maatses laboratoorses kolonnis, mille eraldusvõime oli 60 teoreetilist taldrikut. Rektifitseerimisel kasutatud tagasijooksu suhe valiti vajaduse järgi $1/30-1/90$ piirides. Destillaati võeti igast fraktsioonist 250 ml. Igal fraktsioonil määrati erikaal, broomarv ja väävlisisaldus. Refraktsioon aga määrati iga 50 ml järgi. Destilleerimiskõver ja üksikuid fraktsioone iseloomustavad andmed on esitatud joonisel 1.

Joonis 1 näitab, et benziini mittearomaatne osa ei ole ühtlaselt jaotunud, vaid on kontsentreerunud nelja fraktsiooni: 1) 25—45°, 2) 60—70°, 3) 91—96° ja 4) 118—126°. Benziinis esinevad väävliühendid on peamiselt kõrgel temperatuuril lagunemise produktid — tiofeeni derivaadid ja väävelsüsinik. Toluooli keemispirkonnas on kaks ja ksüloolide keemispirkonnas mitu tiofeeni derivaati, mistõttu nende väävlisisalduse maksimumid destilleerimiskõveral ei ole nii teravad kui bensooli keemispirkonnas, kus esineb ainult puhas tiofeen. Üldine väävliühendite hulk, samuti küllastamata süsivesinike hulk suurenevad fraktsioonide keemistemperatuuri tõustes.



Joon. 1. Põlevkivi kamberahjude gaasbensiini destilleerimiskõver ja füüsikaliskemilised näitajad.

Üksikute süsivesiniku rühmade uurimiseks kasutati järgmist meetodit. Eeljooks kuni 60° ja fraktsioon $60\text{--}70^\circ$ destilleeriti täiendavalt kitsaste keemispriiridega fraktsioonideks täisautomaat-rektifitseerimiskolonniga, mille eraldusvõime oli 100 teoreetilist taldrikut. Esmakordsel destilleerimisel saadud fraktsioonid, keemispriiridega $91\text{--}96^\circ$ ja $118\text{--}123^\circ$, samuti teistkordsel destilleerimisel saadud fraktsioonid kromatografeeriti süsivesiniku rühmade eraldamiseks. Selleks kasutati kolonne, pikkusega 2,25 m, millede alumise sektsiooni läbimõõt oli 6–8 mm. Kolonnid täideti silikogeeliga KCM, mida olefiinide polümeriseerumise vähendamiseks töödeldi eelnevalt soolhappe ja vesinikperoksüüdiga ning kuivatati $150\text{--}160^\circ$ temperatuuril 6–8 tunni vältel vastavalt Toptšijevi^[3] soovitatud meetodile.

Kaks korda destilleeritud fraktsioonidel eraldusid süsivesiniku rühmad hästi; ka olefiinide ja diolefiinide eraldumine oli küllalt terav. Suurema eraldumisteravuse saavutamiseks osutus raskemate fraktsioonide puhul vajalikuks üksikuid süsivesiniku rühmi teistkordselt kromatografeerida. Parafiinsete gruppide teistkordsel kromatografeerimisel kasutati suurema aktiivsusega silikogeeli ACM, sest siin ei esinenud polümeriseerumisohtu. Destilleerimise ja adsorptsiooniga eraldati gaasbensiinist küllaldase puhutusega süsivesinikke. Nende iseloomustuse annab tabel 1.

Uuritud bensiini eeljooks sisaldas rohkesti diolefiine. Diolefiinidesisaldus fraktsioonides määrati maleiinhappe anhüdriidiga. Diolefiine on võimalik kromatografeerimisel eraldada, kuid et nad mõningal määral polümeriseeruvad, pole võimalik neid füüsikaliskemiliste näitajate järgi identifitseerida. Joonisel 2 on esitatud tsüklopenteeni ja pentadieeni-1,3 (piprileeni) segu kromatogramm. Mõlemal ühendil on samasugune koostis empiirilise valemiga C_5H_8 . Tsükloolefiini aga adsorbeeritakse silikogeelil

Tabel 1

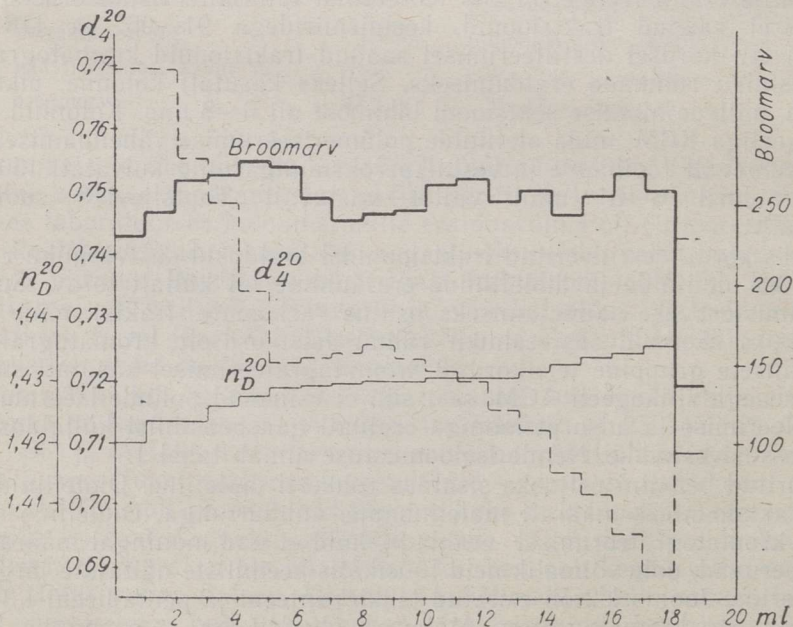
Kamberahjude gaasbensiinist rektifitseerimise ja adsorptsioonanalüüsi teel eraldatud süsivesinikud

Süsivesinikud	Keemis- temperatuur, °C	Füüsikalis-keemilised näitajad			
		eraldatud ühenditel		kirjanduse andmeil [4,5]	
		d_4^{20}	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}
Penteen-1	29,97	0,6408	1,3723	0,6405	1,3715
n-pentaan	36,07	0,6272	1,3595	0,6262	1,3575
Penteen-2 trans	36,36	0,6489	1,3792	0,6482	1,3793
Penteen-2 tsis	37,1	0,6555	1,3848	0,656	1,3830
Tsüklopenteen	44,4	0,7696	1,4223	0,7721*	1,4224*
Tsüklopentaan	49,26	0,7448	1,4071	0,7454	1,4065
n-heptaan	98,43	0,6861	1,3892	0,6837	1,3877

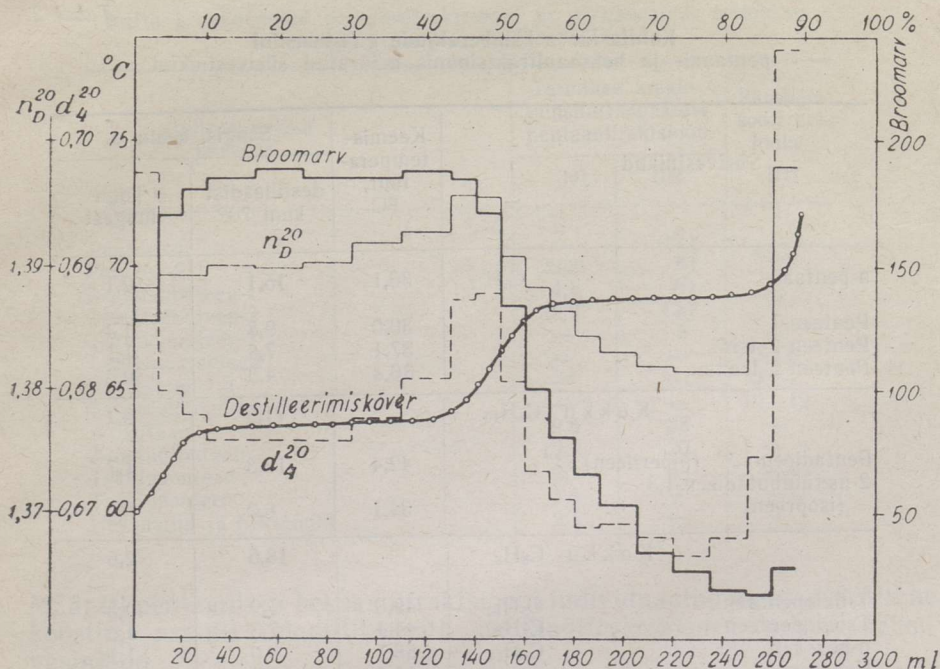
Tärniga (*) märgitud andmed [5] järgi, ülejäänud [4] järgi.

nõrgemini kui hargnemata ahelaga diolefiini. Kromatogrammilt selgub, et broomary on mõlemal süsivesinikul ühesugune, vaatamata nende erinevale küllastusastmele. Põhjus peitub siin selles, et broomaryvud on määratud Du Bois'-Skoogi [6] meetodil, mille kasutamisel reageerib diolefiinidel põhiliselt ainult üks kaksiksidi.

Fraktsiooni 60—70° iseloomustavad andmed on esitatud joonisel 3. Destilleerimiskõver näitab, et selle fraktsiooni koostisosadeks on põhiliselt n-heksaan ja hekseen-1. Füüsikalis-keemiliste näitajate järgi esineb ka teisi hekseeni, kuid nende kromatograafiline eraldamine ei andnud tulemusi.



Joon. 2. Tsüklopenteeni ja pentadieen-1,3 segu kromatogramm.



Joon. 3. Gaasbenssiini fraktsiooni 60–70° C destilleerimiskõver ja füüsikaliskemilised näitajad.

Kõigi fraktsioonide individuaalset koostist uuriti spektraalanalüüsil kombineeritud hajumismeetodiga. Spektraalanalüüsil kasutati spektrograafi ИСП-51. Kaamera objektiivi fookuse kaugus $f=270$ mm. Ergastavaks jooneks oli Hg joon, lainepikkusega 4358,3 Å. Spektraaljoonte sagedus arvutati Hartmanni valemi järgi [7]. Vastavalt väljaarvutatud sagedustele kasutati ühendite leidmiseks kirjanduses antud tabeleid [8, 9]. Spektraalanalüüsi kasutati ainult ühendite identifitseerimiseks. Kvantitatiivselt määrati ühendid kromatogrammide ja destilleerimiskõvera järgi. Kromatograafiliselt eraldatud ja spektraalanalüüsil identifitseeritud ühendid on esitatud tabelis 2.

Spektraalanalüüsil ei õnnestunud identifitseerida tsüklopentadieni. See ei kinnita aga veel, et teda gaasbenssiinis ei leidu. Tsüklopentadien polümeriseerub soojendamisel kergesti; uuritavad proovid olid aga saadud kahekordse destilleerimisega. Seega võib oletada, et gaasbenssiinis leidub vähesel hulgal tsüklopentadieni, kuid benssiini destilleerimisel ta polümeriseerub.

Tabelist 2 nähtub, et pentaani- ja heksaanifraktsioonid koosnevad põhiliselt hargnemata ahelaga ühendeist. Nendes esinevatel olefiinidel asub kaksiksides ahela otsas. Tabelis 3 on kirjanduse andmete alusel esitatud võrdluseks kahe segafaasis saadud naftakrakkbenssiini pentaanifraktsiooni ja pürobensooli eeljooksu koostis.

Kohtla-Järve kamberahjude gaasbenssiini eeljooksu mittearomaatset osa iseloomustab isostruktuursete ühendite puudumine. Tsüklilistest ühenditest esineb vähesel hulgal tsüklopentaani ja tsüklopenteeni. Võib oletada, et isoühendid väiksema termilise stabiilsuse tõttu lagunevad kõrgel temperatuuril, tsüklilised süsivesinikud enamikus aga aromatiseeruvad.

Nafta pürolüüsil saadava pürobensooli bensoolifraktsiooni küllastamata ühenditest on 70–75% tsüklilised [12]. Seega erineb uuritud põlevkiviben-

Tabel 2

Kohtla-Järve kamberahjude gaasbenziini
pentaani- ja heksaanifraktsioonis määratud süsivesinikud

Süsivesinikud		Keemis- tempera- tuur, °C	Saagis, kaalu %	
			destillaadist kuni 70°	kogu hulgast
n-pentaan	C ₅ H ₁₂	36,1	15,1	2,1
Penteen-1		30,0	9,8	1,4
Penteen-2 tsis		37,1	7,8	1,1
Penteen-2 trans		36,4	4,3	0,6
K o k k u C ₅ H ₁₀			21,9	3,1
Pentadieen-1,3 (piperileen)		42,4	12,3	1,7
2-metüülbutadieen-1,3 (isopreen)		34,1	6,3	0,9
K o k k u C ₅ H ₈			18,6	2,6
Tsüklopentaan	C ₅ H ₁₀	49,3	1,9	0,3
Tsüklopenteen	C ₅ H ₈	44,4	7,3	1,0
n-heksaan	C ₆ H ₁₄	68,7	8,0	1,1
Hekseen-1		63,5	11,6	1,6
2-etiülbuteen-1		65,0	3,4	0,5
K o k k u C ₆ H ₁₂			15,0	2,1
K o k k u parafiine,			25,0	3,5
neist normaalseid tsüklilisi			23,1 1,9	3,2 0,3
K o k k u olefiine,			44,2	6,2
neist normaalseid tsüklilisi			36,9 7,3	5,2 1,0
K o k k u diolefiine			18,6	2,6
K o k k u süsivesinikke			87,8	12,3

siini mittearomaatne osa tunduvalt nii pürobensooli kui ka krakkbensiini mittearomaatsest osast.

Fraktsioonis 91—96° määrati n-heptaan ja olefiinidest hepteen-1. Kromatogramm näitas ka vähese hulga tsükloolefiinide esinemist.

Spektraalanalüüsi andmeil on võimalik ka 2,3-dimetüülpentaani ja etüülpentaani esinemine, kuid et nende spektraaljooned asuvad n-heptaani joontega lähestikku, polnud võimalik neid lõplikult identifitseerida.

Fraktsiooni 118—126° koostis oli märksa keerukam ja üksikute süsivesinike identifitseerimine seal ei õnnestunud. Kromatogrammi andmeil leidis fraktsioonis rohkesti tsükloolefiine.

Järeldused

1. Kamberahjude gaasbenziini parafiinsed ja olefiinsed süsivesinikud on kontsentreerunud üksikutesse kitsaste keemispriiridega fraktsioonidesse.

Tabel 3

Nafta krakkbenssiini pentaanifraktsiooni ja pürobensooli eeljooksu individuaalne koostis (mahu %)

Individuaalsed ühendid	Termilise krakkbenssiini (segafaas) pentaanifraktsioon		Pürobensooli eeljooks [11]
	[10]	[13]	
Penteen-1	—	12	42,2
Penteen-2	28,8	5	
2-metüülbuteen-1	4,1	5	17
2-metüülbuteen-2	38,6	12	
3-metüülbuteen-1	—	8	—
Tsüklopentadien	—	—	5—6
Pentadien-1,3	—	—	3—7
2-metüülbutadien-1,3	—	—	10—12
n-pentaan	9,5	38	—
2-metüülbutaan	12,9	20	—
Tsüklopentaan	2,1	—	—
Tsüklopenteen	1,5	—	—
Heksaanid ja hekseenid	2,5	—	—

- Määrati pentaani- ja heksaanifraktsiooni individuaalne ja kvantitatiivne koostis, samuti identifitseeriti heptaanifraktsioonis mõned süsi-vesinikud.
- Pentaani- ja heksaanifraktsioonis esinevad põhiliselt hargnemata ahelaga ühendid, kusjuures olefiinidel on kaksiksides ahela otsas. Heksaanifraktsioonis puuduvad tsüklilised ühendid.
- Keemistemperatuuri tõustes suurenevad parafiinsetes ja olefiinsetes fraktsioonides olefiinsete, hargnenud ahelaga ja tsükliliste ühendite hulk.

KIRJANDUS

- A. С. Гарбузов, О составе нейтральной части низких и средних фракций смолы камерных печей, Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Серия А, № 73, 1956.
- Л. Р. Глузман, И. И. Эдельман, Лабораторный контроль коксохимического производства, Металлургиздат, М., 1957, lk. 365.
- А. В. Топчиев и др., Химия и технология смазочных масел, № 11, 1957, lk. 5—12.
- Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М., 1953.
- G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons II, Reinhold Co, New York, 1940.
- H. D. Du Bois, D. A. Skoog, Anal. Chem. 20, 1948, lk. 624.
- Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский, Определение индивидуального состава бензинов прямой гонки, Проект инструкции Института органической химии и Физического института им. Н. Н. Лебедева АН СССР, 1951.
- Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сушинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1956.
- Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik-Chemie-Astronomie-Geophysik und Technik, Springer Verlag, Berlin, 1950.
- F. Asinger, Chemie und Technologie der Monoolefine, Akademie Verlag, Berlin, 1957, lk. 47.
- Я. М. Паушкин, Химический состав и свойства реактивных топлив, Изд. АН СССР, М., 1958, lk. 28.
- Г. М. Мамедалиев, Г. Н. Сулейманов и др., Изв. АН Азерб. ССР, № 1, 1956, lk. 5—37.
- А. В. Топчиев и др., Химия и технология топлива, № 12, 1956, lk. 1—4.

О ХИМИЧЕСКОМ СОСТАВЕ НЕАРОМАТИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ГАЗБЕНЗИНА СМОЛЫ КАМЕРНЫХ ПЕЧЕЙ

И. Клесмент

Э. Арумеел

Резюме

При коксовании сланца в камерных печах газбензин, получаемый как побочный продукт, содержит помимо большого количества ароматических углеводородов немного парафинов и олефинов.

Результаты настоящей работы показали, что эти неароматические углеводороды концентрируются в отдельные фракции с узкими пределами кипения. Был определен индивидуальный и количественный состав пентановой, гексановой и частично гептановой фракций. В пентановой и гексановой фракциях отсутствуют соединения с разветвленной цепью, и олефины этих фракций имеют двойную связь в конце цепи. В гексановой фракции отсутствуют нафтены и циклоолефины. С повышением температуры кипения в парафино-олефиновых фракциях увеличивается содержание олефинов, соединений с разветвленной цепью и циклических углеводородов.

*Институт химии
Академии наук Эстонской ССР*

2 II 1959
Поступила в редакцию

DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DES GASBENZINS AUS EINEM BRENNSCHIEFER-KAMMEROFEN

I. Klesment, E. Arumeel

Zusammenfassung

Bei der Verkokung des Brennschiefers im Kammerofen bekommt man Gasbenzin, das neben einer grösseren Menge von Aromaten auch Paraffine, Olefine und Schwefelverbindungen enthält.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit zeigen, dass diese nichtaromatischen Kohlenwasserstoffe in einzelnen Fraktionen mit engen Siedebereichen konzentriert sind. Es ist die Zusammensetzung der Pentan-, Hexan- und teilweise Heptanfraktionen untersucht worden. Die Pentan- und die Hexanfraktionen enthalten keine Verbindungen mit verzweigter Kette, die Olefine haben endständige Doppelbindungen. Die Hexanfraktion enthält keine Naphthene und Cycloolefine. Höhersiedende olefinisch-paraffinische Fraktionen enthalten mehr Olefine, cyclische Verbindungen und Verbindungen mit verzweigter Kette.

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

Eingegangen
am 2. Febr. 1959