

Er 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

Серия А

№ 52

1954

Л. Я. РЮНДАЛ

АДСОРБЦИОННЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СЛАНЦЕВОГО БЕНЗИНА ВРАЩАЮЩЕЙСЯ РЕТОРТЫ

ENSV Teaduste Akadeemia
Keskraamatukogu

P. 18552



ЭСТОНСКОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИН 1954

1. О ЗНАЧЕНИИ, СОВРЕМЕННОМ СОСТОЯНИИ И ПЕРСПЕКТИВАХ АНАЛИЗА БЕНЗИНА

Директивами XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза по пятому пятилетнему плану развития Союза ССР на 1951—1955 гг. предусмотрено повысить производство газа из горючих сланцев в Эстонской ССР в 2,2 раза, а также увеличить производство искусственного жидкого топлива на базе развития сланцевой и химической промышленности за пятилетие, примерно, на 80%. При этом большое внимание уделяется производству светлых жидких топлив. В связи с этим возникают проблемы улучшения качества продуктов перегонки горючих сланцев — бензина и дизельного топлива, успешное разрешение которых может быть осуществлено только в том случае, когда хорошо известны состав и свойства исходного вещества и когда их изменения в процессе переработки можно просто и быстро наблюдать при помощи соответствующих методов анализа.

В вопросе облагораживания сланцевого бензина промышленность интересуется в первую очередь его химический групповой состав, так как изменяя последний можно изменять и направлять качество получаемого продукта. До настоящего времени в сланцевой промышленности для определения группового состава бензинов применялись химические методы анализа, в основном, серно-кислотные методы (8; 20). Увеличивается также применение комбинированных химико-физикохимических методов анализа: определяется бромное число, анилиновая точка, показатель преломления совместно с серно-кислотным или N_2O_4 методом (8). Применение только физико-химических методов пока затруднено вследствие малочисленности литературных данных о средних физических константах углеводородных групп сланцевого бензина.

Целью настоящей работы явилось выяснение возможностей применения метода хроматографического адсорб-

ционного анализа при исследовании сланцевых бензинов как в отношении группового состава, так и свойств отдельных углеводородных групп. Работа выполнена при кафедре физической и коллоидной химии ТПИ под руководством доц. Л. Шмидта в течение 1952—1953 гг.

Метод хроматографического адсорбционного анализа

Метод хроматографического адсорбционного анализа разработан известным русским ученым М. С. Цветом в 1903—1906 гг. (1). Впервые метод был использован для выделения ароматических углеводородов из бензина и керосина Б. М. Тарасовым (2), применившим в качестве адсорбента силикагель. В последнее время метод хроматографического адсорбционного анализа имеет широкое распространение при определении группового состава углеводородов нефтяного бензина и керосина прямой гонки (3, 11, 12, 16, 18, 21), и уже разработан целый ряд различных вариантов этого метода. Метод хроматографического адсорбционного анализа использовался также для определения группового состава углеводородов в крекинг-бензинах (21, 22). Имелись попытки даже по выделению отдельных индивидуальных углеводородов (13).

При определении группового состава углеводородов бензина и дизельного топлива применяется т. н. метод фракционирующей адсорбции и, в особенности, метод вытеснительного проявления без растворителя (17). Это аналогично процессу ректификации при полном орошении. В обоих процессах две фазы движутся в противоположенных направлениях: при ректификации — жидкость и пар, при адсорбции — жидкость и адсорбированная фаза, причем фазы находятся в равновесии взаимодействием молекул. Противоточное движение фаз в адсорбционном процессе обусловлено, с одной стороны, движением пояса углеводородов вниз, вдоль колонны, причем адсорбированная фаза движется относительно вверх, и, с другой стороны, действием десорбента сверху, который, освобождая углеводороды из адсорбированного состояния, заставляет их в виде жидкой фазы двигаться вниз. В результате этого наиболее сильно адсорбируемые компоненты уносятся вверх, а другие размещаются ниже в порядке понижающейся адсорбируемости.

Теория колонны хроматографической адсорбции (4, 5,

6, 13, 10, 14, 15, 17) основывается на статике, кинетике и динамике адсорбции (4). Теория количественно объясняет разделение бинарной смеси. Применение теории к многокомпонентным системам усложняется, и в литературе нет данных относительно изотерм адсорбции многокомпонентной системы. Проще в этом случае избрать экспериментальный путь.

II. АППАРАТУРА

Настоящая работа проведена в адсорбционной колонке изготовленной из стекла пирекс. Колонка (рис. 1) состоит из трех секций. Верхняя, более широкая часть являлась резервуаром А, емкостью 200 см³. Наполняемая адсорбентом часть колонки состояла из двух частей: верхней В и нижней С. Колонка оканчивалась капилляром D с внутренним диаметром 2 мм. Вся колонка была окружена стеклянной рубашкой для охлаждения Е.

Резервуар А колонки соединялся резиновой пробкой и резиновым шлангом с редуктором Н баллона с углекислым газом. Колонку заполняли силикагелем до уровня около 2 см к низу от дна резервуара А. Высыпание силикагеля из капилляра колонки предотвращалось хлопчатобумажной ватой.

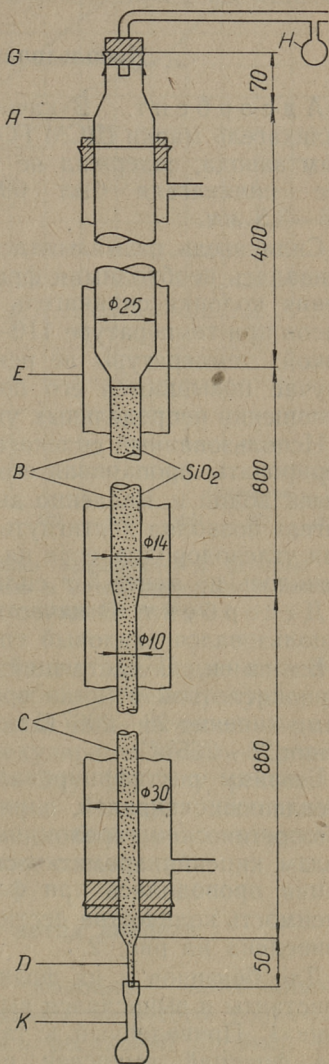


Рис. 1. Адсорбционная колонка.

Для собирания, измерения и взвешивания фракций пользовались 40 калиброванными пикрометрами К, емкостью в 1 мл.

Использованные вещества

Адсорбент. В качестве адсорбента использовали силикагель марки ШСМ ГОСТ 3956—47, который, по данным завода, содержал не менее 99,2% SiO_2 . Объемный вес силикагеля был 698 г/л при величине зерна 1,5—3,5 мм.

Силикагель размалывался в шаровой мельнице, и высеивалась необходимая фракция 80—250 меш. До заполнения колонки силикагель просушивался в течение 6—8 часов при температуре 110—120°C. Применение более высокой температуры не рекомендуется, так как в этом случае повышается его полимеризующая способность в отношении непредельных углеводородов (23).

Использованный силикагель можно неоднократно регенерировать, пропаривая его для этого или декантируя горячей водой и медленно высушивая (11). Данный силикагель позволял достигнуть удовлетворительного разделения углеводородов, если на 1 мл сланцевого бензина применялось не менее 5 г силикагеля.

Десорбент. В качестве десорбента в данной работе использовался этиловый спирт.

Бензин. В настоящей работе анализировали бензин сернокислотной очистки вращающейся реторты с пределами кипения 28—206°C и сырой бензин с пределами кипения 28—265°C.

Бензины ректифицировались в колонке с насадкой из стеклянных спиралей, с разделительной способностью в 9 теоретических тарелок, на фракции соответственно пределам кипения ароматических углеводородов. Ректификация проводилась при флегмовом числе около 10. Зависимость количества дистиллата от температуры кипения приведена на рис. 2.

Для бензинов и их фракций определялись физические константы и вычислялся выход. Данные приведены в таблице 1. Приведенный в таблице средний молекулярный вес фракций вычислен по эмпирическому уравнению А. С. Эйгенсона (7):

$$M = a + bt + ct^2$$

I

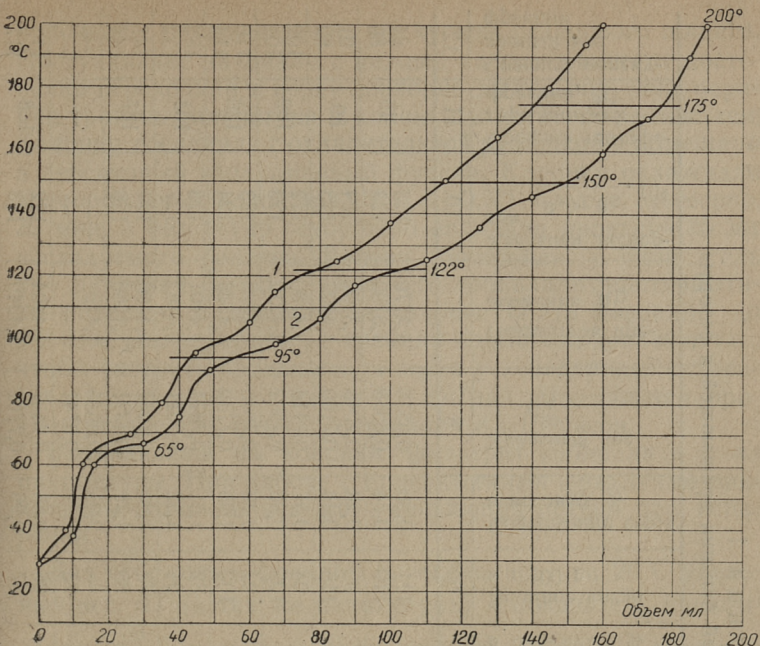


Рис. 2. Ректификация 200 мл бензина вращающейся реторты в колонке с разделительной способностью в 9 теоретических тарелок.
1 — сырой бензин, 2 — очищенный бензин.

где a , b , c — эмпирические константы, зависящие от нефтепродукта, и t — средняя (по объему) температура кипения фракций в °C. Молекулярные веса, вычисленные по данной формуле, близки к молекулярным весам, определенным криоскопическим путем. Эту формулу рекомендуют применять для определения молекулярного веса нефтяных продуктов, содержащих большое количество ароматических или ненасыщенных соединений.

Проведение опыта и метод анализа

Прогретая адсорбционная колонка наполнялась 172—175 граммами предварительно нагретого горячего силикагеля. Колонка затыкалась резиновой пробкой и, для достижения равномерной усадки силикагеля, по колонке, все время ее поворачивая, постукивали деревянной

Таблица 1.
Физические константы фракций бензина вращающейся реторты

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Пределы кипения фракций °С	Бензин	Выход фракций в объемных % на весь бензин	Выход фракций в объемных % на бензин до 200°С	Кислые компоненты (растворяющиеся в 10% NaOH) в объемных %	Бромное число в г/100 г	Содержание серы в весовых %	Удельный вес d_{20}^4	Показатель преломления D_{20}^D	Удельная дисперсия $\frac{D_{T-10}^D}{D_{T-10}^D} \cdot 10^4$	Средняя температура кипения, °С	Средний молекулярный вес фракции
28—65°	очищенный сырой	12,3 12,9	12,6 15,4	— —	111 119	0,20 0,74	0,6575 0,6658	1,3770 1,3799	123 123	46	84 80
65—95°	очищенный сырой	16,2 13,5	16,5 16,2	— 0,4	99 116	0,23 0,44	0,7045 0,7100	1,3992 1,4027	124 123	80	91 89
95—122°	очищенный сырой	21,3 15,8	21,8 18,9	— 1,6	94 109	0,51 0,93	0,7414 0,7502	1,4180 1,4212	122 123	109	102 101
122—150°	очищенный сырой	25,5 19,9	26,1 23,8	— 1,1	92 103	0,76 1,25	0,7665 0,7739	1,4303 1,4333	123 124	136	116 114
150—175°	очищенный сырой	15,3 11,4	15,6 13,7	— 1,7	82 91	1,01 1,52	0,7874 0,8011	1,4401 1,4462	123 127	163	133 132
175—200°	очищенный сырой	7,2 9,9	7,4* 11,9	— 2,9	72 80	1,00 1,28	0,8057 0,8221	1,4496 1,4560	124 126	187	147 144
выше 200°	очищенный сырой	2,2 16,6	—	— 6,5	— 73	2,05 1,79	0,8635 0,8741	1,479	—	—	—
исходный бензин	очищенный сырой	100,0 100,0	—	— 1,9	96 97	0,68 0,96	0,7457 0,7762	1,4204 1,4340	122 133	138	113 117

палочкой с насаженным на нее куском резинового шланга. Постукивание начинали с нижней части части колонки и постепенно переходили кверху повторно до тех пор, пока верхний уровень силикагеля в колонке заметно не понижался. Колонку соединяли с охлаждающей рубашкой и помещали в деревянный изоляционный футляр. Колонку охлаждали водопроводной водой при 10°C ($\pm 0,5^{\circ}$). Спустя, примерно, 20 мин. в резервуар осторожно наливали пипеткой 35 мл исследуемого бензина. Бензин впитывали в силикагель при давлении 0,2 атм, после чего добавляли пипеткой этиловый спирт и давление в колонке опять доводили до 0,2 атм. Далее, время от времени повышали давление так, чтобы скорость продвижения пояса углеводородов оставалась постоянной — около 0,5 см/мин. Нормальная продолжительность опыта составляла 8—10 часов.

Вытекающий из колонки фильтрат собирали в 1 мл пикнометры. При работе с более легкими фракциями пикнометры охлаждались для уменьшения потерь при испарении.

Для собранных фракций определялись при 20°C удельный вес d_4^{20} (в тех же пикометрах) и показатель преломления n_D^{20} с помощью рефрактометра Аббэ. По отсчетам на барабане рефрактометра вычислялась удельная дисперсия $\frac{n_F - n_C}{d_4^{20}} \cdot 10^4$. Кроме того вычислялись удельная рефракция $\frac{n_D^{20} - 1}{d_4^{20}}$ и интерцепт рефракции $n_D^{20} - \frac{1}{2} d_4^{20}$.

Бромное число фракций определяли электрометрическим скоростным методом при 0 до $+3^{\circ}\text{C}$ титруя раствором $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$ в специальном кислотном растворителе в присутствии катализатора (24).

На основании полученных данных вычерчивалась хроматограмма (рис. 3 и 4). По абсциссной оси наносился объем фильтрата в мл, а по ординатной — удельный вес, показатель преломления, удельная дисперсия, удельная рефракция, интерцепт рефракции и бромное число. Переход одних углеводородных групп к другим находился графически методом равных площадей, учитывая образовавшиеся плато по кривым физических констант.

Колонку освобождали от силикагеля небольшой, но сильной струей воды.

Расшифровка хроматограмм

Хроматограмма фракции 122—150°С. Ниже рассматривается в качестве примера хроматограмма фракции, выкипающей в пределах 122—150°С.

Прежде всего в таблице 2 приводятся средние физические константы чистых индивидуальных соединений углеводородных групп, которые могут встретиться в пределах кипения данной фракции (9, 19). Параллельно приводятся также данные относительно физических констант углеводородных групп сланцевого бензина, которые взяты непосредственно с хроматограммы (рис. 3) по образовавшимся плато.

Комбинированные физические константы: интерцепт рефракции, удельная дисперсия и удельная рефракция, мало чувствительны к изменению структуры индивидуальных соединений данной углеводородной группы, поэтому их можно применять на хроматограммах для определения различных углеводородных групп.

При расшифровке хроматограммы следует прежде всего рассмотреть кривые бромного числа и удельной дисперсии. В общем, на них можно заметить 3 плато. Во-первых, от 0—10,4 мл плато с бромным числом 0 и удельной дисперсией 99—100, следовательно, это плато насыщенных углеводородов. Далее, от 10,4—28,6 мл плато ненасыщенных углеводородов, которое начинается с бромного числа 135 и удельной дисперсии 122. Промежуточная фракция между насыщенными и ненасыщенными углеводородами составляет только 1 мл и графическое определение положения пограничной линии на этих кривых не представляет трудностей. Конец плато ненасыщенных углеводородов отмечается резким прямолинейным падением бромного числа. Таким образом, положение пограничной линии между ненасыщенными углеводородами и следующим плато получаем по кривой бромного числа в месте 28,6 мл. Третье, «ароматическое» плато начинается с 28,6 мл при постоянном бромном числе и высокой удельной дисперсии. Конец этого плато отмечен пограничной линией между углеводородами и десорбентом, которую можно расположить на прямолинейно падающей кривой удельной дисперсии в месте 33,3 мл.

Что касается остальных кривых хроматограммы, то они показывают дифференцирование в пределах вышеназванных трех плато. Плато насыщенных соединений начи-

Таблица 2.

Средние физические константы чистых углеводородов во фракции 122—150°С.

Физическая константа	d_4^{20}	n_D^{20}	$\frac{n_D^{20} - n_C^{20} \cdot 10^4}{d}$	$n_D^{20} - \frac{1}{2} d_4^{20}$	$\frac{n_D^{20} - 1}{d_4^{20}}$	Бромное число в г/100 г.
1	2	3	4	5	6	7
Углеводородная группа						
Парафиновые углеводороды	0,720 (начальная с 0,711)	1,4060 (начальная с 1,402)	98 (100)	1,0460	0,565	—
Нафтеновые углеводороды	0,784	1,4320	99 (99)	1,0400	0,551	—
Алифатические моноолефины	0,739 (начальная с 0,726)	1,4215 (начальная с 1,414)	121 (119—121)	1,0520 (1,0513—1,0522)	0,571 (0,571—0,572)	137 (135)
Циклоолефины	0,810 (до 0,80)	1,450 (до 1,448)	119 (122)	1,0450 (1,046)	0,555	137 (172)
Диолефины (среднее) **	0,800	1,462	165	1,0620 (1,061)	0,577 (0,576)	274 (180)
изолиров. двойная связь	0,755	1,441	138	1,0790		
коньюгиров. двойная связь	0,760	1,459	201	1,0610		
Ароматические углеводороды	0,868 (0,876—0,904)	1,498 (1,493—1,501)	181 (170—175)	1,0640	0,574	— (50—60)

Примечание: Приведенные в скобках суммы взяты пря мо с хроматограммы, другие см. (19).

** Среднее взято из диолефинов с изолированной двойной связью и сопряженных циклических.

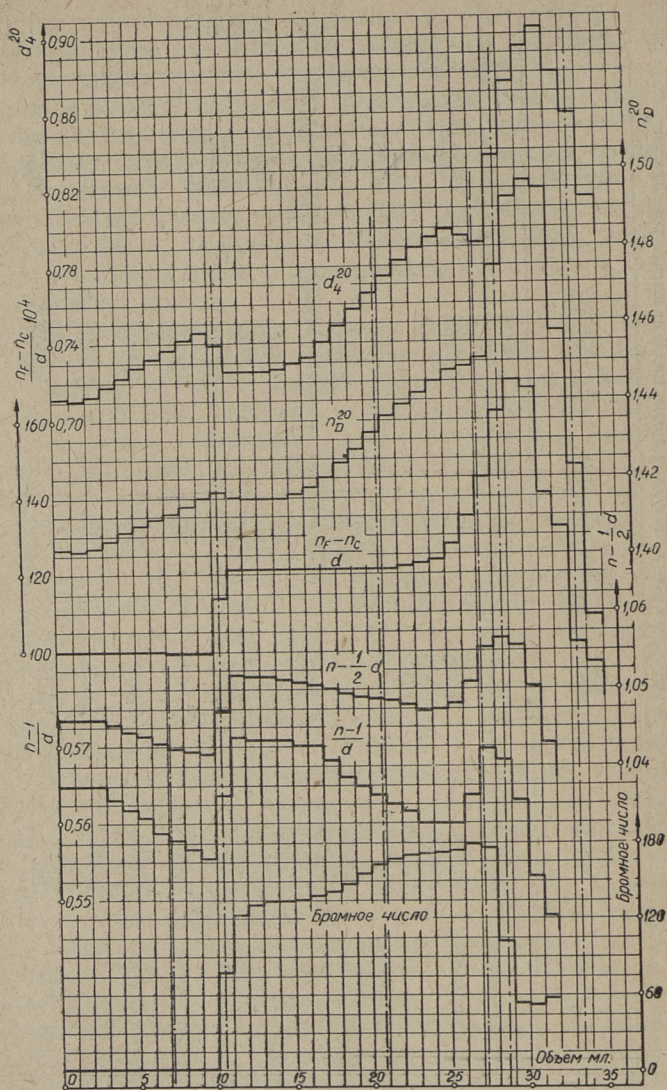


Рис. 3. Хроматограмма фракции с пределами кипения 122—150° С бензина вращающейся реторты.

нается на кривой интерцепта и удельной рефракции со значений, которые совпадают с соответствующими средними для чистых парафиновых углеводородов, и дальше начинает прямолинейно падать. Это указывает на равномерный рост количества нафтеновых углеводородов в получающемся фильтрате из смеси насыщенных соединений. Зная значение интерцепта рефракции для нафтеновых углеводородов (табл. 2,4), можно графически найти границу между парафиновыми и нафтеновыми соединениями в месте 7,1 *мл*.

Плато ненасыщенных углеводородов на кривой интерцепта рефракции и удельной рефракции начинается со значений, которые совпадают с соответствующими средними значениями для чистых алифатических моноолефинов (табл. 2). Далее названные кривые начинают прямолинейно спадать и, одновременно, кривая удельного веса и показателя преломления прямолинейно повышаться, что указывает на появление циклических моноолефинов. В конце плато ненасыщенных соединений кривая удельного веса несколько падает, в то время как кривая удельной дисперсии, интерцепта и удельной рефракции прямолинейно повышается. Это указывает на появление диолефинов. Взяв для циклоолефинов в качестве значений плато соответствующие значения средних физических констант для чистых циклоолефинов из таблицы 2 и для алиф. олефинов из графика, можем графически провести между этими углеводородами границу в месте 20,8 *мл* на кривых удельного веса, показателя преломления, интерцепта и удельной рефракции. Местонахождение пограничной линии между циклоолефинами и диолефинами можно определить графически по кривым удельной дисперсии, интерцепта рефракции и удельной рефракции, взяв за значения соответствующих плато средние константы для чистых углеводородов из табл. 2.

Особенности других фракций

Хроматограммы других фракций бензина получаются, в общем, аналогичными хроматограмме фракции, приведенной выше в качестве примера. Совершенно отличается от последних хроматограмма бензина с широкими пределами кипения. В качестве примера приведем хроматограмму очищенного бензина вращающейся реторты с пределами кипения 28—206° С (рис. 4).

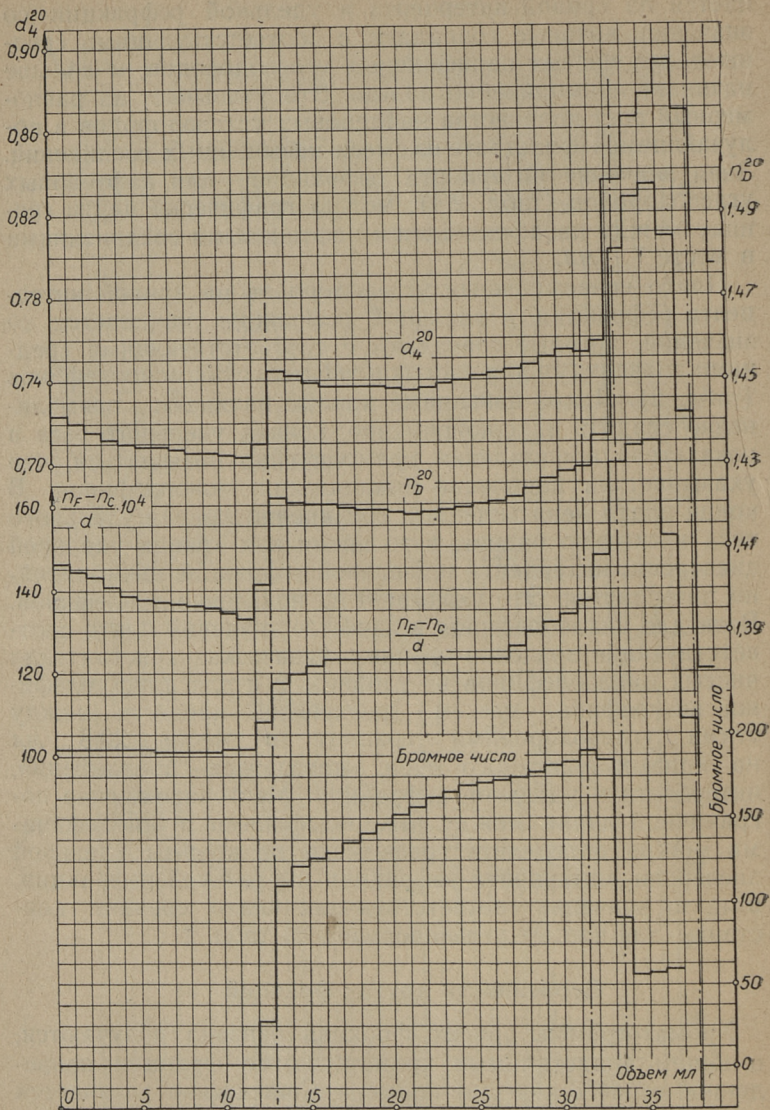


Рис. 4. Хроматограмма очищенного бензина вращающейся реторты с пределами кипения 28—205° С.

На кривых удельной дисперсии и бромного числа можно, аналогично другим фракциям, определить три плато: с насыщенными, ненасыщенными и ароматическими соединениями. Те же плато видны также на кривых удельного веса и показателя преломления, только в последнем случае имеется различие в области насыщенных углеводородов. Здесь нельзя отделить парафиновые от нефтяных углеводородов, однако ясно, что соединения более легкие, т. е. с меньшим молекулярным весом, вытесняют из колонки в первую очередь более тяжелые. То же самое можно сказать и про область ненасыщенных соединений. Это выясняется по кривым удельного веса, показателя преломления и бромного числа. Здесь, однако, нельзя отличить циклоолефины от алифатических олефинов. Но диолефины возможно все-таки определить по кривой удельной дисперсии, приняв для них за среднюю удельную дисперсию 165, а для олефинов 123. Положение пограничных линий между насыщенными и ненасыщенными углеводородами оказалось бы в месте 13,0 мл, олефинами и диолефинами в месте 31,5 мл, между диолефинами и ароматическими в месте 33,3 мл и между ароматическими и спиртом в месте 38,0 мл.

III. АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Данные анализа очищенного бензина вращающейся реторты и отдельных его фракций, а также фракций сырого бензина адсорбционным хроматографическим методом приведены в таблице 3.

Наблюдая за ходом хроматограмм всех фракций и учитывая средние физические константы углеводородных групп, можно вывести заключение о последовательности расположения углеводородов фракций сланцевого бензина на использованном адсорбенте. Порядок по возрастающей адсорбируемости следующий: парафиновые, нефтяные, алифатические моноолефины, циклоолефины, диеновые и ароматические углеводороды вместе с сернистыми и кислородными соединениями.

Из хроматограмм можно определить с достаточной точностью содержание в объемных процентах насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов в сланцевом бензине. Кроме того комплексное использование данных хроматограмм позволяет дополнительно оценить:

Таблица 3.

Результаты хроматографического адсорбционного анализа бензинов вращающейся реторты в объемных %

Углеродородная группа	Исходный бензин		28—65°		65—95°		95—122°		122—150°				150—175°			175—200°	
	очищенный	сырой	очищенный	сырой	очищенный	сырой	очищенный	сырой	очищенный		сырой		очищенный	сырой	очищенный	сырой	
									1	2	1	2					
1. Насыщенные углеводороды	34,2	41,2	37,5	39,2	36,0	34,2	32,0	31,2	31,2	31,2	28,4	31,3	31,5	27,4	31,9	26,3	
в том числе: наftenов * парафинов				10,5 28,7	8,7 27,3	8,7 25,5	10,1 21,9	9,9 21,3	9,2 22,0	9,0 19,4		11,0 20,3	10,8 20,7	10,3 17,1	14,0 17,9	11,3 15,0	
2. Ненасыщенные углеводороды	53,4	58,3	60,9	56,2	60,1	56,4	57,3	54,7	56,1	56,0	56,0	51,4	51,5	48,6	49,1	44,0	
в том числе: алиф. олефинов циклоолефинов диенов		41,5 11,0 5,8	41,5 11,6 7,8	41,2 11,0 4,0	40,9 11,1 8,1	34,7 17,0 4,7	30,7 20,9 5,7	31,2 19,3 4,2	30,2 20,6 5,3	29,6 20,1 6,3		24,8 20,9 5,7	24,0 21,7 5,8	21,2 20,6 6,8	19,8 20,5 8,8	18,0 18,6 7,4	
3. Сернистые соединения**	2,2	0,5	1,6	0,6	1,1	1,4	2,7	2,5	2,5	4,8	4,8	3,9	3,9	6,9	4,4	5,6	
4. Ароматические и кислородные соединения	10,2	—	—	4,0	2,8	8,0	8,0	11,6	11,2	10,8	13,3	13,1	17,1	14,6	24,1		

* Наftеновые углеводороды определены из хроматограммы по кривой интерцента графически.

** Сернистые соединения вычислены во фракции по содержанию серы (см. стр. 13).

а) соотношение между парафиновыми и нафтеновыми углеводородами и б) соотношение между алифатическими моноолефинами, цикломоноолефинами и диенами.

Насыщенные углеводороды

Насыщенные углеводороды — парафиновые и нафтеновые получают в фильтрате в виде смеси. Для определения состава двухкомпонентной смеси достаточно лишь одной физической константы. Для определения состава смеси парафиновых и нафтеновых углеводородов по объему можно использовать анилиновую точку, удельный вес, показатель преломления и интерцепт рефракции.

Содержание нафтеновых углеводородов N в объемных процентах во фракции бензина рассчитывается по формуле:

$$N = \frac{L (K_s - K_p)}{K_n - K_p}, \quad (8) \quad \text{II},$$

где L — суммарное содержание насыщенных углеводородов в объемных процентах в бензиновой фракции,

K — средняя физическая константа данной фракции, являющаяся аддитивной по объему,

индексы s , p , n относятся соответственно к смеси насыщенных углеводородов, к парафиновым и нафтеновым углеводородам.

L можно найти с достаточной точностью по хроматограмме, а K_s — вычислить. Во всех фракциях парафиновые углеводороды показывают более низкие значения удельного веса и показателя преломления, чем соответствующие средние физические константы для чистых парафиновых углеводородов, но значение интерцепта рефракции совпадает. Повидимому в сланцевом бензине предпочтительно представлены парафиновые углеводороды с нормальной цепью, так как они имеют в данной фракции более низкие значения удельного веса и показателя преломления.

В таблице 5 дается содержание нафтеновых углеводородов в сланцевом бензине, рассчитанное по уравнению II. При расчете использованы приведенные в таблице 4 физические константы. Анилиновые точки взяты из литературы (8), за средний удельный вес и показатель преломления парафиновых углеводородов была взята соответствующая

Т а б л и ц а 4.

Средние физические константы парафиновых и нафтеновых углеводородов

Пределы кипения фракции °C	Анилин- вая точка °C		d_4^{20}		n_D^{20}		$n_D^{20} - \frac{1}{2} d_4^{20}$	
	Парафиновые углеводороды	Нафтеновые углеводороды	п-парафин	Нафтеновые углеводороды	п-парафин	Нафтеновые углеводороды	Парафиновые углеводороды	Нафтеновые углеводороды
65—95°	71	35	0,660	0,749	1,375	1,4100	1,0455	1,0365
95—122°	71	43	0,685	0,768	1,388	1,4225	1,0460	1,0385
122—150°	73	49	0,703	0,784	1,398	1,4320	1,0460	1,0400
150—175°	76	56	0,718	0,796	1,405	1,4380	1,0463	1,0400

константа содержащегося во фракции парафинов с нормальной цепью. За среднюю константу нафтеновых углеводородов взята средняя для нафтенов, которые могут содержаться во фракции. Как видно из таблицы 5, для содержания нафтенов получены близкие значения, хотя при их расчете были использованы различные константы.

Как видно из таблицы 3, количество нафтеновых углеводородов возрастает с повышением температуры кипения фракций, а количество парафиновых углеводородов уменьшается.

Ненасыщенные углеводороды

Во всех фракциях в начале плато ненасыщенных соединений удельный вес и показатель преломления проходят ниже, чем соответствующие средние физические константы чистых алифатических олефинов. Это показывает, что из алифатических олефинов в сланцевом бензине также предпочтительно представлены алифатические олефины известного типа. Рассматривая удельный вес и показатель преломления чистых алифатических олефинов (9), можно предположить, что в данной фракции меньший удельный вес и показатель преломления имеют углеводороды с нор-

Таблица 5.

Содержание углеводородов в объемных % в бензине вращающейся реторты

Фракция °С	Очищенный бензин				Сырой бензин											
	Насыщенные, выделенные по методу фически		Насыщенные, выделенные по методу Тилчевева-Масиной (8)		Насыщенные, выделенные по методу фически		Насыщенные, выделенные по методу Ризенфельд-Бандте (20)									
	англинтовой точке	d_4^{20}	n_D^{20}	ρ_{4}^{20} -п	англинтовой точке	d_4^{20}	n_D^{20}	ρ_{4}^{20} -п								
65—95°	9,2	8,4	8,5	10,4	5,9	5,1	6,0	5,1	8,5	7,5	8,6	5,6	7,5	7,1	8,3	4,4
95—122°	9,2	8,1	8,3	8,7	7,7	7,5	8,3	8,3	9,1	8,5	8,8	10,6	8,7	8,2	8,5	7,9
122—150°	9,3	9,2	8,8	9,9	8,3	8,8	8,5	9,3	8,3	9,1	8,6	9,9	10,2	10,8	10,8	9,3
150—175°	11,2	10,6	10,9	10,9	10,1	9,8	10,2	9,4	8,8	11,6	11,7	12,1	—	—	—	—

в которых углеводороды рассчитаны по

мальной цепью с двойной связью в положении 1 или разветвленные углеводороды у атома углерода, не имеющего двойной связи.

Циклоолефины получают в смеси с алифатическими олефинами, но, как показывает во всех фракциях прямолинейный ход изменения удельного веса, показателя преломления, интерцепта рефракции и удельной рефракции, фильтрат прогрессивно обогащается циклоолефинами. В конце плато циклоолефинов физические константы приближаются к средним физическим константам для чистых циклоолефинов данной фракции. Вместе с циклоолефинами наблюдается также повышение бромного числа на 20—30% по сравнению с алифатическими олефинами. Повидимому циклоолефины кроме реакций присоединения брома способны также к реакциям замещения. К этому склонны циклоолефины, имеющие у двойной связи разветвленную цепь (25).

Бромное число диолефинов мало отличается от бромного числа циклоолефинов. Это показывает, что вторая двойная связь диена не в состоянии присоединять бром полностью.

Количество ненасыщенных соединений уменьшается по мере повышения температуры кипения фракций и именно за счет алифатических олефинов. При этом количество циклоолефинов возрастает. Распределение диенов более или менее одинаковое.

При рассмотрении стабильности сланцевого бензина интересно знать, какие из этих ненасыщенных углеводородов наименее устойчивы. Для этого хроматографированные миллилитровые пробы хранились при комнатной температуре в больших пробирках, закрытых пробкой. Уже после 23 суток в циклоолефиновой части проб было отмечено понижение бромного числа (рис. 5). Спустя 180 суток бензин в части циклоолефинов стал явно более вязким, и бромное число понизилось по сравнению с первоначальным почти в два раза. При этом алифатические олефины оказались значительно устойчивее, что можно сказать и в отношении диолефинов (рис. 5).

Параллельно проводилась вторая серия опытов с хроматографированными пробами, которые помещались в маленькие запаянные трубки с незначительным воздушным пространством и выдерживались 15 суток при температуре 50° С. В течение этого времени бромное

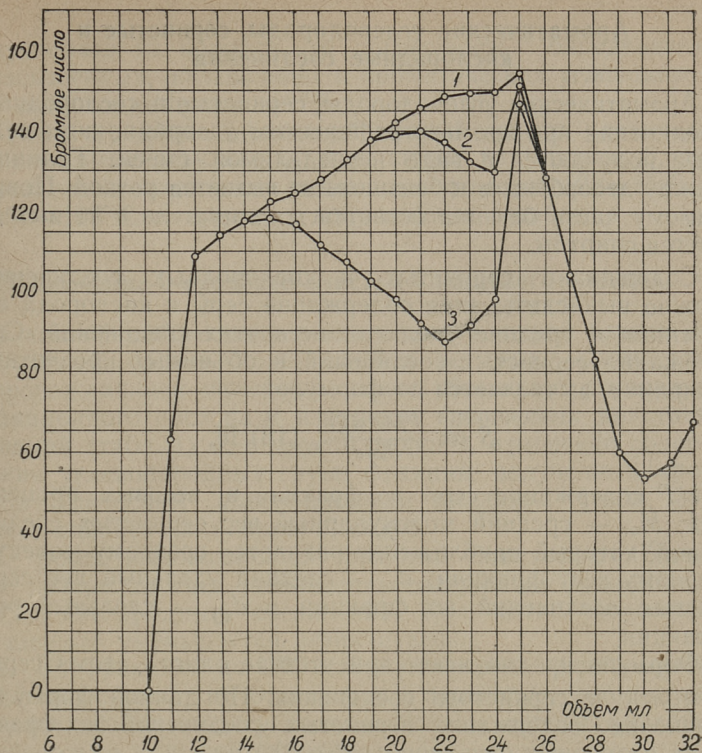


Рис. 5. Изменение бромного числа при хранении хроматографированного бензина фракции 150—175° С в закрытых пробкой пробирках в присутствии кислорода воздуха. 1 — бензин сразу после хроматографирования. 2 — бензин спустя 23 суток. 3 — бензин спустя 180 суток.

число проб не изменилось. При дальнейшем стоянии проб в запаянных трубках в течение 210 суток при комнатной температуре можно было заметить очень незначительное понижение бромного числа у циклоолефинов.

Из этих опытов можно заключить, что циклоолефины оказываются сравнительно менее устойчивыми углеводородами в сланцевом бензине, и причиной их неустойчивости является окислительная полимеризация.

Ароматические углеводороды, сернистые и кислородные соединения

Ароматические углеводороды, сернистые и кислородные соединения при хроматографическом адсорбционном анализе получают в виде неразделимой смеси. Граница между десорбентом и бензином не является резкой. Повидимому часть бензина остается в силикагеле и не вытесняется спиртом.

Содержание сернистых и кислородных соединений можно вычислить, зная содержание серы и кислорода во фракции и средние удельные веса этих соединений. Содержание сернистых соединений в объемных процентах, например, вычисляется по формуле:

$$S = \frac{P M_c d_{\emptyset}}{32 d_c}, \quad (18) \text{ Ш},$$

где P содержание серы во фракции в весовых процентах; M_c — средний молекулярный вес сернистых соединений, который приближенно равняется среднему молекулярному весу фракции; d_c — средний удельный вес сернистых соединений во фракции и d_{\emptyset} — удельный вес фракции.

Формула предполагает присутствие одного атома серы в молекуле сернистого соединения. По данной формуле вычислено содержание сернистых соединений во фракциях сланцевых бензинов (табл. 3).

Физические константы «ароматической» части в хроматограммах больше средних констант действительных ароматических углеводородов. Бромное число здесь также остается постоянным в пределах 50—60. Можно полагать, что «ароматические» соединения содержат кроме S- и O-соединений еще ароматические с ненасыщенными боковыми цепями.

Погрешность опыта и воспроизводимость анализа

При применении хроматографического адсорбционного метода для анализа сланцевого бензина потери бензина остаются постоянными в пределах 3—5%. Такие же потери имели место и при работе со смесями из чистых индивидуальных углеводородов. При этом выяснилось, что если данные анализа рассчитать на количество бензина,

получаемого из колонки, то погрешность определения ненасыщенных, насыщенных и ароматических углеводов остается в пределах 1%.

Хроматографический адсорбционный анализ дает воспроизводимые результаты, как видно из таблицы 3, на основании параллельных опытов для фракций 122—150° С и 150—175° С в пределах допускаемых ошибок.

Заключение о процессе очистки сланцевого бензина.

В данной работе подвергали анализу сырой бензин и очищенный бензин вращающейся реторты. Сравнивая сопровождающее очистку сырого бензина изменение фракционного состава и изменение физических констант фракций (табл. 1) и, с другой стороны, изменение содержания углеводородных групп фракций, полученных хроматографическим адсорбционным анализом (табл. 3), можно сделать следующие выводы:

1. Более высококипящие фракции показывают большие потери за счет уменьшения содержания ароматических и кислородных соединений. Количество сернистых соединений уменьшается незначительно.
2. Во фракциях до 150° в первую очередь подвергаются действию серной кислоты диены и сернистые соединения. Циклоолефины подвергаются действию серной кислоты в несколько меньшей степени.
3. Главной причиной нестабильности сланцевого бензина является неустойчивость циклоолефинов, которые склонны к окислительной полимеризации.

ВЫВОДЫ

Результаты работы можно подытожить следующим образом:

1. С помощью хроматографического метода можно определить групповой состав углеводородов сланцевых бензинов в объемных %-ах по содержанию насыщенных, ненасыщенных и ароматических углеводородов с точностью $\pm 1\%$.

2. По хроматограммам возможно приблизительно установить по интерцепту рефракции соотношение между парафиновыми и нафтеновыми углеводородами для фракций с узкими пределами кипения.

3. Для ненасыщенных углеводородов фракций с узкими пределами кипения можно установить с помощью интерцепта рефракции, удельного веса, показателя преломления и удельной дисперсии соотношение между алифатическими моноолефинами, циклоолефинами и диолефинами.

4. На основании хроматограмм определена следующая последовательность углеводородных групп фракций сланцевого бензина на силикагеле по повышающейся адсорбируемости: парафины, нафтены, алифатические моноолефины, цикломоноолефины, диолефины и ароматические углеводороды, вместе с сернистыми и кислородными соединениями.

5. Удельные веса и показатели преломления парафиновых и алифатических моноолефиновых углеводородов сланцевого бензина ниже средних констант для чистых углеводородов, что предполагает наличие углеводородов в сланцевом бензине определенного типа, как, например, углеводородов с нормальной цепью.

6. Циклоолефины сланцевого бензина реагируют с бромом на 20—30% больше теоретического для насыщения одной двойной связи, а диолефины, наоборот,

меньше, чем это необходимо для насыщения двух двойных связей.

7. Циклоолефины сланцевого бензина являются сравнительно неустойчивыми соединениями в отношении кислорода воздуха.

8. При промышленной очистке из более легких фракций сланцевого бензина выделяются более активные диены, сернистые и кислородные соединения; из более тяжелых фракций — главным образом ароматическая часть вместе с кислородными соединениями. Содержание сернистых соединений в более тяжелых фракциях изменяется сравнительно мало.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА.

1. М. С. Цвет, «Хроматографический адсорбционный анализ». Избранные работы, Изд-во АН СССР, М.-Л., 1946.
2. Б. А. Тарасов, Азербайдж. нефт. хоз., 1, 47. (1926)
3. А. С. Великовский, С. Н. Павлова, П. С. Гофман, С. В. Дриацкая, Нефт. хоз., 9, 30 (1947)
4. М. М. Дубинин, Ж. П. Х. 9, 1191, 1204 (1936)
5. Н. А. Шилов, Ж. Р. Х. О. 51, 1107 (1929)
6. О. М. Тодес, Ж. П. Х. 18, 591 (1945)
7. А. С. Эйгенсон, Нефт. хоз. 28, 11, 33 (1950)
8. В. И. Исагулянц, Г. П. Егорова. «Химия нефти, руководство к лаборат. занятиям», Гостехиздат, 1950.
9. М. Ф. Нагиев, «Термодинамич. расчеты процессов перераб. нефти и данные по свойств. химич. соединений», 1950.
10. Н. А. Фукс, Усп. хим., 18, 206 (1949)
11. Е. А. Михайлова, Б. А. Казанский, статья в сборнике «Исследования в области хроматографии», Изд-во АН СССР, М. 1952, стр. 155.
12. М. Д. Тиличеев, Н. А. Окинжевич, «Исследование и применение нефтепродуктов (сборник работ техрацнефти 1), 1948, стр. 122.
13. С. Классон, «Адсорбционный анализ смесей». М., Госхимиздат, 1950.
14. J. N. Wilson, J. Am. Chem. Soc. 62, 1583 (1940)
15. D. Devault, J. Am. Chem. Soc. 65, 532 (1943)
16. B. J. Mair. Ind. Eng. Chem. 42, 1355 (1950)
17. B. J. Mair, J. W. Westhaver, F. D. Rossini, Ind. Eng. Chem, 42, 1279 (1950)
18. B. J. Mair, J. Research NBS, 1945, 34, 435, RP 1652.
19. A. L. Wand, S. S. Kurtz, Ind. Eng. Chem. Anal, Ed, 10, 559 (1938)
20. E. H. Riesenfeld, G. Bandte, Autotechnik, 16, 7—9 (1927)
21. C. U. Dinneen, C. J. Tomson, J. R. Smith, J. S. Ball, Anal. Chem. 22, 871 (1950)
22. C. U. Dinneen, C. W. Bailey, J. R. Smith, J. S. Ball, Anal. Chem. 19, 992 (1947)
23. D. F. Fink, R. W. Lewis, F. F. Weiss, Anal. Chem, 22, 850 (1950)
24. H. D. Dubois, D. A. Skoog, Anal. Chem. 20, 625 (1948)
25. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, Ethel Johnson. Anal. Chem. 22, 995 (1950)

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. О значении, современном состоянии и перспективах анализа бензина	3
II. Аппаратура	5
III. Анализ экспериментальных данных	15
Выводы	24
Использованная литература	26

Редактор А. Аарна
Технический редактор И. Вахтре
Корректор Н. Круглова

Сдано в набор 27 IV 1954. Подписано
к печати 18 VI 1954. Тираж 800.
Формат бумаги $54 \times 84 \frac{1}{16}$. Печат-
ных листов 1,75. По формату 60×92
печатных листов 1,43. Учетно-изда-
тельских листов 1,17. МВ 10524.
Типография «Тарту Коммунист»,
Тарту, Юликооли 17/19.
Заказ № 1361

Цена 85 коп.

