

B53/12333

P18552

P17076

P19070

P18105

Sundek

Er 6.7

А. Я. ААРНА
канд. техн. наук

К. А. КАСК
канд. техн. наук

**ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ
ХИМИЧЕСКОГО ГРУППОВОГО СОСТАВА
СРЕДНИХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ
МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА**

B 53
12333

Эстонская Академия
Коскрааматикогу



ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	3
2. Возможности применения хроматографического адсорбционного метода для анализа сланцевой смолы	4
3. Методика проведения анализа	8
4. Общая характеристика анализируемых фракций сланцевой смолы	10
5. Результаты определения химического группового состава	12
6. Обсуждение результатов	13
Выводы	15
Литература	16

Редактор Х. Раудсепп.

Технический редактор Т. Митт.

Корректоры А. Тихане и Н. Круглова.

Сдано в набор 21 IX 1953. Подписано к печати 28 X 1953. Тираж 800.
Бумага 54:84, ²/₁₆. Печатных листов 1+1 вкладка. По формату 60:92
печатных листов 0,92. Учетно-издательских листов 0,83 МВ-12496.
Типография «Юхисэлу», гор. Таллин, ул. Пякк 40/42. Заказ № 3275.

Цена 60 коп.

1. ВВЕДЕНИЕ

Развивающаяся большими шагами сланцевая промышленность нашей страны ставит перед научными работниками задачу подробного исследования химического состава продуктов термического разложения горючих сланцев. В директивах XIX съезда КПСС предусматривается повышение производства искусственного жидкого топлива в 1951—1955 гг. на базе горючих сланцев примерно на 80%. В связи с этим всестороннее исследование химического состава сланцевой смолы является первоочередной задачей при разработке наиболее подходящих методов переработки этого сырья.

Химический групповой состав средних, выкипающих в пределах 200—320°C, фракций сланцевой смолы исследован крайне незначительно. Единственным литературным источником по химическому групповому составу дизельной фракции сланцевой смолы является работа Н. Ершова и Н. Зеленина (1). Причиной недостаточной изученности химического группового состава сланцевых смол является сложность их состава. Наряду с углеводородной частью в сланцевой смоле значительную роль играют кислородные и сернистые соединения. Действие химических реагентов, таким образом, не ограничивается активными углеводородными компонентами, как непредельные и ароматические углеводороды, а распространяется и на кислородные и сернистые соединения. До настоящего времени не удавалось разработать подходящий метод для количественного определения кислородных и сернистых соединений.

Предложенный Г. Стадниковым метод действия хлорного железа на кислородные соединения (2) дает только грубые, ориентировочные результаты. Попытки применения магнийорганических соединений для количественного выделения кислородных соединений не дали положительных результатов (3). Таким образом, количественное выделение кислородных и сернистых соединений,

для дальнейшего исследования углеводородной части, затруднено. Отсюда вытекает, что классические методы анализа нефти ни в коем случае не применимы для такой сложной смеси, как сланцевая смола.

В последнее время широкое применение для анализа сложных смесей нашел, открытый М. С. Цветом, метод хроматографического адсорбционного анализа. М. Пронина пользовалась хроматографическим адсорбционным методом для количественного выделения нейтральных кислородных соединений из сланцевой смолы (4). И. Смиidt с сотрудниками (5) принял хроматографический метод для разделения азотистых соединений колорадской сланцевой смолы. Диннэн с сотрудниками (6) исследовал хроматографическим адсорбционным методом химический групповой состав углеводородной части средних фракций сланцевой смолы.

Однако в вышеупомянутых работах Смиidtа и Диннэна не была разработана методика наиболее точного расчета химического группового состава по данным хроматографического анализа. Применение только показателей преломления едва ли может дать положительные результаты в такой сложной системе, какими являются средние фракции сланцевой смолы.

В данной работе нами преследовалась задача разработать ускоренный метод проведения хроматографического анализа для получения данных о химическом групповом составе сланцевой смолы также и в заводских условиях. Мы считаем, что в настоящее время хроматографический адсорбционный метод является наиболее перспективным для решения этой сложной задачи и, несомненно, имеет ряд существенных преимуществ перед химическими методами анализа.

2. ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ АНАЛИЗА СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

В хроматографическом анализе применяется ряд методов; из них при анализе смесей жидких углеводородов, наиболее распространенными являются метод вытеснительного проявления и анализ промыванием. Оба этих метода связаны с применением растворителя, следова-

тельно, и с выпариванием его из полученного фильтрата. Ввиду высокого содержания в сланцевой смоле непредельных углеводородов и нестабильных кислородных соединений, при нагревании фильтрата, даже при довольно низких температурах, возможны изменения в химическом составе вещества.

Майром (7) был предложен метод проведения хроматографического анализа смесей углеводов без применения растворителя. При пропускании анализируемой смеси через адсорбционную колонку происходит распределение смеси по активности. В качестве вытеснителя применяется вещество, обладающее наибольшей адсорбируемостью по сравнению с самым активным компонентом в анализируемой смеси. Таким образом, анализируемая смесь и вытеснитель продвигаются вдоль адсорбционной колонки, при этом происходят адсорбционно-десорбционные процессы и образование полос отдельных групповых компонентов анализируемой смеси. Последовательность расположения компонентов на силикагеле следующая: парафиновые, нафтеновые, моноолефиновые, диолефиновые и ароматические углеводороды, сернистые и кислородные соединения.

Несмотря на простоту проведения хроматографического разделения смеси этим методом, практически невозможно избежать образования так называемых промежуточных фракций, куда попадают соседние групповые компоненты. Важнейшей задачей является расшифровка полученных хроматографических фракций и, в частности, промежуточных фракций.

Образование промежуточных, смешанных фракций при проведении хроматографического анализа можно в большой степени избежать правильным выбором адсорбционной колонки и адсорбента.

При анализе бензинов прямой гонки достаточно определения показателей преломления. В пределах кипения смеси до 200°C, где углеводородных атомов имеется 12—14, показатель преломления является еще достаточно характерной величиной. Вопрос усложняется уже при анализе крекингбензинов, где количество возможных групповых компонентов больше. Еще сложнее расшифровка хроматограмм фракций, выкипающих выше 200°C. Здесь показатели преломления и удельные веса различных групповых компонентов перекрывают друг друга и

не позволяют расшифровать хроматограмму. Уже в начале данной работы авторы исходили из того, что решение данной проблемы только на основании некоторых простых физических констант невозможно. Это обстоятельство вынуждает подыскивать такие физико-химические константы, которые были бы характерными для отдельных гомологических рядов соединений и мало зависели от молекулярного веса.

По нашему мнению, в качестве таких констант заслуживают внимание интерцепт рефракции ($n_D^{20} - \frac{1}{2}d_4^{20}$) и удельная дисперсия. В таблице 1 приводятся некоторые данные этих констант.

Таблица 1

Интерцепт рефракции и удельная дисперсия некоторых соединений

Наименование соединения	Интерцепт рефракции	Литературная ссылка	Удельная дисперсия
Парафиновые углеводороды	1,0461 1,0475	8 9	99
Моноциклические нафтеновые углеводороды	1,0400 1,0452	8 9	97
Моноолефины	1,0521	8	120
Бициклические нафтеновые углеводороды, неконденсиров.	1,0358	9	—
Бициклические нафтеновые углеводороды, конденсиров.	1,0380	9	—
Циклоолефины	1,0461	8	116
Трициклические нафтеновые углеводороды, неконденсированные	1,0360	9	—
Трициклические нафтеновые углеводороды, конденсированные	1,0415	9	—
Диолефины, несопряженные	1,0592	8	—
Диолефины, сопряженные	1,0877	8	выше 200
Ароматические углеводороды	1,0627	8	170—190
Нафтоароматические углеводороды	1,0562 1,0584	9	—
Фенолы	1,0350		160—190
Кетоны	1,0100		—
Алифатические альдегиды	1,0150		—
Ароматические альдегиды	1,0260		—

Значительные различия в величинах интерцепта рефракции парафиновых и нафтеновых углеводородов двух авторов объясняются тем, что интерцепт рефракции зависит от температуры кипения углеводородов. Нами выяснено, что интерцепт рефракции можно выразить, в зависимости от температуры кипения, следующим образом:

для парафиновых углеводородов

$$n_D^{20} - \frac{1}{2}d_4^{20} = 1,0438 + 0,000013 t$$

для нафтеновых углеводородов

$$n_D^{20} - \frac{1}{2}d_4^{20} = 1,0329 + 0,0000415 t,$$

где t — средняя температура кипения фракции.

Приведенные формулы действительны в пределах кипения углеводородов от 50 до 300°C.

Несмотря на то, что интерцепт рефракции и удельная дисперсия являются достаточно характерными константами для отдельных групповых компонентов, анализ хроматограммы показывает, что требуется еще дополнительная проверка, особенно в случае промежуточных фракций. В целях уточнения полученных данных нами определены следующие показатели: молекулярный вес, элементарный состав и бромное число.

На основании этих показателей анализ хроматограммы проводился следующим образом:

1. Отношение парафиновых и нафтеновых углеводородов определялось по интерцепту рефракции, принимая величину для чистых парафиновых и нафтеновых углеводородов, согласно средней температуре кипения, по приведенной нами формуле.

2. Отношение нафтеновых и непредельных углеводородов определялось при помощи бромного числа и молекулярного веса. Начало непредельных углеводородов на хроматограмме характеризуется также резким падением показателя преломления и удельного веса.

3. Переход от непредельных углеводородов в ароматическую часть хроматограммы характеризуется резким ростом удельной дисперсии, показателя преломления и интерцепта рефракции. При этом бромное число резко падает, однако не достигает нуля.

4. Переход от ароматических углеводородов к кислородным соединениям характеризуется падением показателя

теля преломления, интерцепта рефракции и удельной дисперсии.

Химический групповой состав рассчитывался на взятое для анализа количество смолы. Понятно, что не все количество анализируемой смолы вытесняется из колонны, так как на адсорбенте происходит частичная полимеризация. Так как кислородные соединения сланцевой смолы наиболее склонны к образованию продуктов уплотнения, то это обстоятельство не оказывает существенного влияния на результат анализа. В данной работе мы не ставили задачи разделения отдельных кислородных соединений, а только отделения кислородных соединений от углеводородной части сланцевой смолы.

Данные элементарного анализа полученных хроматографических фракций применялись для проверки полученных результатов. На основании элементарного состава и молекулярного веса вычислялась элементарная формула для данной хроматографической фракции. На рис. 1 приводится в качестве примера хроматограмма фракции сланцевой смолы, выкипающей в пределах 90—100°C при 7 мм. рт. ст.

3. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

Хроматографическая колонка, изготовленная из иенского стекла, показана на рис. 2.

В качестве адсорбента применялся силикагель марки ШСМ (ГОСТ-3956-47). Силикагель измельчали в шаровой мельнице и отбирали фракцию 75—250 меш. Для проведения анализа пользовались силикагелем со следующим фракционным составом:

75 — 175 меш.	— 50%
175 — 250 „	— 25%
менее 250 „	— 25%

Приведенное соотношение отдельных фракций силикагеля является средним. В зависимости от вязкости анализируемой смеси количество мелкодисперсной фракции соответственно уменьшалось или увеличивалось.

Силикагель высушивался в термостате при 115—120°C в течение 4 часов. Вопрос сушки силикагеля освещен в литературе достаточно подробно (11), и высказано предположение, что при этой температуре не достигается полного высушивания адсорбента. Нами установлено, что

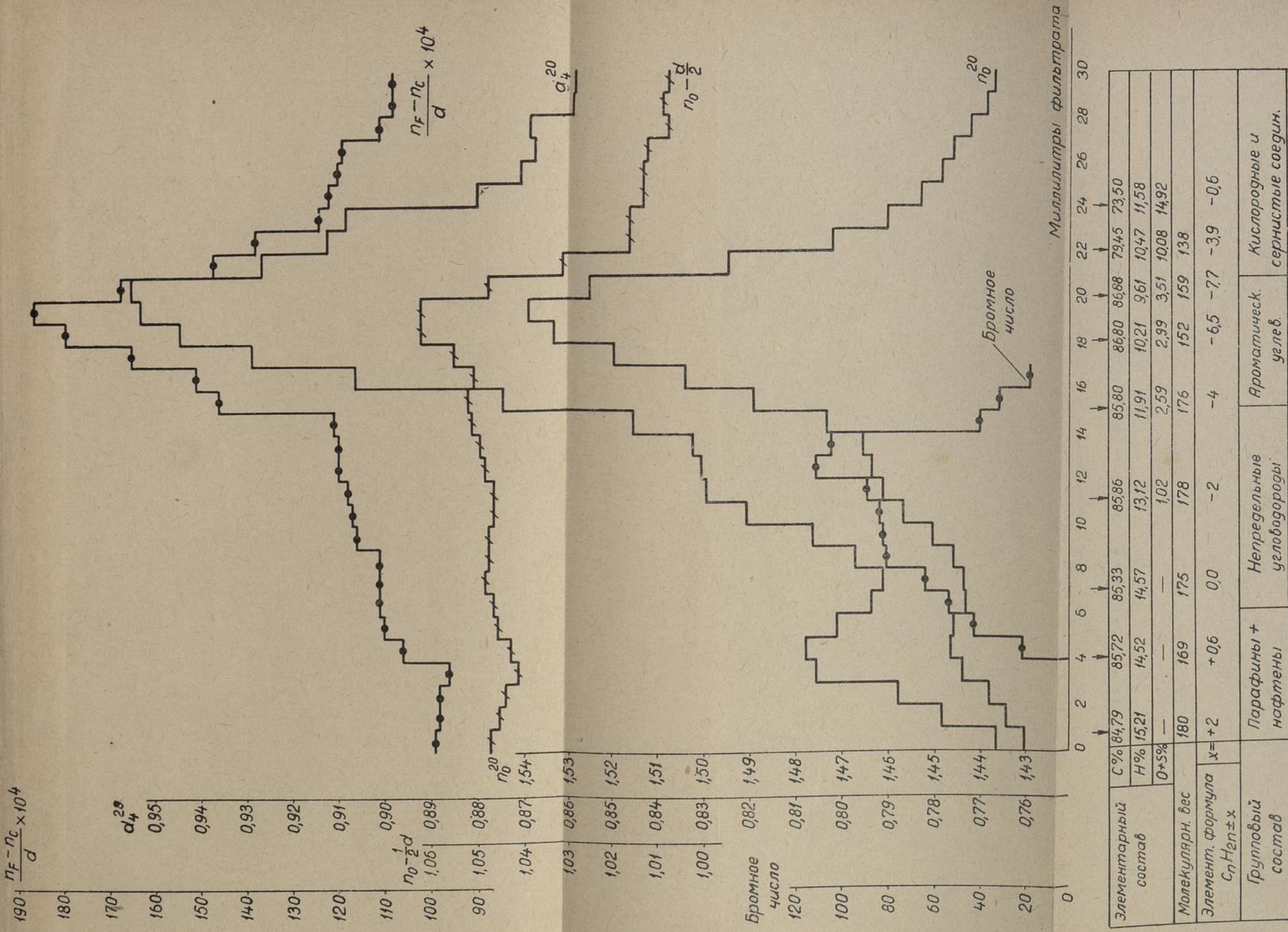


Рис. 1. Хроматограмма фракции сланцевой смолы 90—100°C при 7 мм. рт. ст.
 Элементарный состав фракции: С—84, 37%, Н—11, 95%, S—1,02%, О—2,66%; взято для анализа фракции 30 мл.

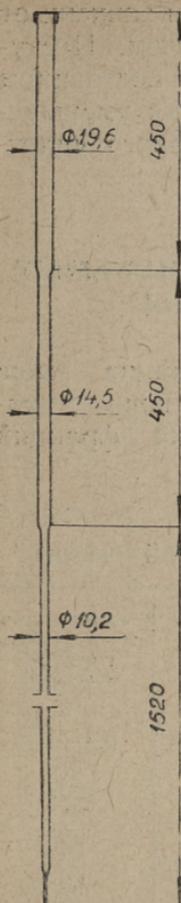


Рис. 2. Хроматографическая колонка.

при повышенной температуре сушки адсорбента (до 140°C) активность последнего возрастает, однако наблюдается и значительное усиление процессов полимеризации, особенно кислородных соединений. Как правило, соотношение количества силикагеля к анализируемой жидкости применялось 5,5:1 (по весу). Для анализа бралось 30—50 мл. масла, которое пропускалось через колонку под давлением 2,5—4 атм.

После того как масло впитывалось в силикагель, в верхний резервуар колонки в качестве вытеснителя наливался бутиловый спирт. Через некоторое время из колонки начинала вытекать жидкость. В зависимости от вязкости фракции и степени дисперсности сорбента, на это требуется сутки а часще и несколько суток.

Несмотря на то, что повышенное давление ускоряет проведение анализа, применение его в конце опыта нежелательно, вследствие того, что часть вытеснителя начинает течь по стенкам колонки и смешиваться с анализируемой жидкостью.

Получаемые последовательно фракции фильтрата собирались по одному миллилитру в подготовленные для этого калиброванные пикнометры, которые одновременно служили и для определения удельных весов полученных фракций. Кроме удельного веса, для каждой фракции определяется показатель преломления, удельная дисперсия (на рефрактометре Аббэ) и бромное число по методу Дюбуа и Скууга (10). Для некоторых, наиболее сложных промежуточных фракций, определялся элементарный состав и молекулярный вес криоскопическим методом. Все данные систематизировались в виде графиков (см. рис. 1), и определялся групповой состав по вышеописанному методу.

При проведении данной серии опытов силикагель не регенерировался и для каждого анализа брался свежий.

Успех проведения анализа в большой степени зависит от равномерного заполнения колонки силикагелем. Поступившая по всей длине трубки палочкой, при постоянном медленном вращении колонки до прекращения уменьшения объема силикагеля, достигают равномерного уплотнения столба силикагеля.

4. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АНАЛИЗИРУЕМЫХ ФРАКЦИЙ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ

Аналізу подвергались средние, выкипающие выше 200°C, фракции сланцевых смол туннельной печи и вращающейся реторты. Общая характеристика фракций дается в таблице 2.

Таблица 2

Характеристика средних фракций сланцевой смолы

Свойства	Туннельная смола (необесфеноленная)	Смола вращающейся реторты (обесфеноленная)
Удельный вес при 20°C	0,8855	0,8571
Начало кипения в °C	221	170
10% выкипает до °C	237	207
20%	242	217
30%	248	226
40%	253	234
50%	260	240
60%	266	246
70%	272	253
80%	281	261
90%	293	275
95%	308	286
Содержание в щелочи растворимых веществ в %	10,4	0,6
Элементарный состав:		
С%	83,79	84,50
Н%	11,91	12,02
S%	0,92	1,23
O%	3,38	2,25

Широкие фракции туннельной смолы и смолы вращающейся реторты разделялись при помощи вакуумной ректификации на узкие фракции. Ректификация проводилась в аппаратуре с 8 теоретическими тарелками. Характеристика фракций дается в таблицах 3 и 4.

Характеристика узких фракций туннельной смолы (необесфеноленные)

Таблица 3

№ п/п	Пределы кипения		Средняя тем-ра кипения при 760 мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Элементарный состав в %				Молекулярный вес
	при 7 мм рт. ст.	при 760 мм рт. ст.				C	H	S	O+N	
1	70—80	205—221	212	0,8581	1,4735	84,14	12,01	1,16	2,69	142
2	90—100	231—243	238	0,8693	1,4800	84,37	11,95	1,02	2,66	161
3	110—120	245—266	259	0,8867	1,4883	84,15	11,89	0,89	3,17	187
4	130—140	270—290	283	0,9318	1,5080	83,08	10,76	1,05	5,11	174

Таблица 4

Характеристика узких фракций смолы вращающейся реторты (обесфеноленные)

№ п/п	Пределы кипения		Средняя тем-ра кипения при 760 мм рт. ст.	d_4^{20}	n_D^{20}	Элементарный состав в %				Молекулярный вес
	при 20 мм рт. ст.	при 760 мм рт. ст.				C	H	S	O+N	
1	80—100	185—211	198	0,8360	1,4624	84,45	12,62	1,42	1,54	148
2	100—110	207—222	215	0,8442	1,4674	84,51	12,43	1,30	1,76	155
3	120—130	230—245	238	0,8539	1,4740	85,10	12,34	1,08	1,48	172
4	140—150	250—267	259	0,8653	1,4805	84,68	12,25	1,06	2,01	182
5	150—160	262—277	270	0,8697	1,4825	84,92	12,39	0,96	1,73	190
6	170—180	284—300	292	0,8889	1,4924	84,27	11,91	1,24	2,58	210

5. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ГРУППОВОГО СОСТАВА

Химический групповой состав определялся как для широких, так и для узких фракций сланцевых смол. В таблице 5 приводятся результаты определения группового состава широких фракций смол.

Таблица 5

Химический групповой состав средних фракций сланцевых смол

Групповой компонент	Туннельная смола фр. 220—310°C		Смола вращающейся реторты фр. 170—300°C	
	необесфен.	обесфен.	необесфен.	обесфен.
	в п р о ц е н т а х			
Парафиновые углеводороды	8,7	8,8	8,8	9,8
Нафтеновые углеводороды	10,1	11,2	11,9	13,2
Непредельные углеводороды	25,9	25,2	29,0	25,4
Ароматические углеводороды	19,3	28,4	24,7	27,5
Кислородные и сернистые соединения	36,0	26,4	31,6	24,1

В таблицах 6 и 7 приводятся результаты определения химического группового состава узких фракций сланцевых смол (характеристику см. в таблицах 3 и 4). Анализ фракций туннельной смолы проводился без предварительного их обесфеноливания, фракции смолы вращающейся реторты были обесфенолены.

Таблица 6

Химический групповой состав узких фракций туннельной смолы

Групповой компонент	Средняя температура кипения в 0°C			
	212	238	259	289
	в п р о ц е н т а х			
Парафиновые углеводороды	10,7	7,9	8,3	7,3
Нафтеновые углеводороды	7,5	12,1	11,0	3,5
Непредельные углеводороды	23,8	30,0	23,0	12,2
Ароматические углеводороды	28,5	19,3	15,4	15,7
Кислородные и сернистые соединения	29,5	30,7	42,3	61,6

Химический групповой состав узких фракций смолы вращающейся реторты

Групповой компонент	Средняя температура кипения в 0°С					
	198	215	238	259	270	292
	в процентах					
Парафиновые углеводороды	12,3	9,0	11,7	9,1	9,3	4,8
Нафthenовые углеводороды	10,1	14,5	12,0	14,3	14,2	14,3
Непредельные углеводороды	32,7	26,1	25,0	26,4	27,0	12,4
Ароматические углеводороды	24,3	30,2	30,2	26,0	23,6	28,4
Кислородные и сернистые соединения	20,6	20,2	21,1	24,2	25,9	40,1

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В данной работе нами изучались возможности определения химического группового состава средних фракций сланцевой смолы методом хроматографического адсорбционного анализа. Многочисленные опыты, проведенные нами, показывают, что хроматографический метод без применения растворителя дает удовлетворительные результаты. Практика проведения хроматографических опытов показывает, что можно достигнуть полного отделения предельных углеводородов от непредельных и непредельных от ароматических. При переходе в ароматическую часть хроматограммы бромное число не падает до нуля, что, по видимому, объясняется присутствием непредельных боковых цепей ароматических углеводородов.

Отделение же ароматических углеводородов от кислородных и сернистых соединений недостаточное. Нами установлено, что содержание серы в хроматографических фракциях показывает два максимума. Первый максимум сернистых соединений совпадает с моноциклическими ароматическими соединениями и второй максимум находится между ароматическими и кислородными соединениями. Очевидно, на адсорбенте не достигается отделения ароматических углеводородов бензольного ряда от тиофенов.

Некоторое количество кислородных соединений попадает в ароматическую часть хроматограммы. Кроме кислородных соединений, активность которых немного отличается от активности ароматических углеводородов, нами установлена еще значительная окисляемость некоторых других хроматографических фракций. Особенно сильно поглощают кислород фракции, имеющие максимум бромного числа (диолефины), максимум показателя преломления (повидимому нафтено-ароматические углеводороды типа тетралина) и некоторые фракции в области кислородных соединений, имеющие, повидимому, характер фенолов. Так некоторые фракции, не содержащие в свежем виде кислорода, через четыре месяца хранения в закрытой пробирке содержали кислорода до 4%. Нестабильность хроматографических фракций говорит в пользу выбранного нами метода, при котором фильтраты не подвергаются дополнительному нагреванию.

Анализ хроматограммы не позволяет установить точное соотношение алифатических и циклоолефинов. Однако по физико-химическим константам можно установить, что значительная часть непредельных углеводородов, примерно 50—70%, имеет характер циклоолефинов.

В данной работе не удалось достигнуть полного разделения парафиновых и нафтеновых углеводородов. Попытки получить наиболее полное разделение с добавкой индивидуальных парафиновых углеводородов положительного результата не дали. Отношение парафиновых и нафтеновых углеводородов поэтому определялось расчетным путем, по данным элементарного анализа и других физико-химических констант.

Как показывают результаты наших анализов, сланцевые смолы туннельной печи и вращающейся реторты не имеют никаких принципиальных отличий. Наоборот, широкие фракции обеих смол по химическому групповому составу очень хорошо совпадают друг с другом. Этот вывод опровергает широко распространенное мнение, что эти системы перегонки дают резко отличающиеся друг от друга смолы. По нашему мнению, различие смол полукоксования кукерситного сланца заключается только во фракционном составе и в количестве высококипящей смолистой части смолы.

Предлагаемый нами метод определения химического группового состава, при наличии достаточно большого

количества показателей, позволяет получить удовлетворительные результаты. Однако, ввиду большого количества определений, предлагаемый метод анализа в таком виде едва ли может быть применен в условиях заводской лаборатории при осуществлении промышленного контроля. При отказе от большой точности можно ограничиться определением показателя преломления и удельного веса отдельных фракций. Но в этом случае исследователь должен иметь большой экспериментальный материал в виде полных, расшифрованных хроматограмм.

ВЫВОДЫ

1. Исследован химический групповой состав средних, выкипающих в пределах от 200 до 320°C, фракций сланцевой смолы туннельной печи и вращающейся реторты методом хроматографического адсорбционного анализа.

2. Разработана методика проведения хроматографического анализа без применения растворителей и показано, что данная методика с применением комбинированных физико-химических констант дает удовлетворительные результаты.

3. Показано, что средние фракции сланцевых смол туннельной печи и вращающейся реторты по химическому групповому составу не отличаются друг от друга.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Ершов и Н. И. Зеленин, ЖПХ 20, 841 (1947).
2. Г. Л. Стадников, «Анализ и исследование углей», 1936 г., стр. 169.
3. О. Эйзен, «Исследование химического состава тяжелых фракций сланцевой смолы». Диссертация ТПИ 1951 г.
4. М. В. Пронина, Докл. АН СССР, 64, 115 (1950).
5. J. Smith, C. Smith, G. Dinneen, Anal. Chem. 22, 867 (1950).
6. G. Dinneen, C. Tompson, J. Bael, Anal. Chem. 22, 871 (1950).
7. Maig, J. Res. Nat. Bur. Stand., 32, 435 (1944).
8. В. И. Исасуляц, Г. М. Егорова, «Химия нефти, руководство к лабораторным занятиям», Гостоптехиздат, 1949 г.
9. А. Ф. Добрянский, «Геохимия нефти», Гостоптехиздат, 1948 г.
10. H. D. Dubois, D. A. Skoog, Anal. Chem. 20, 624 (1948).
11. Е. А. Михайлова и Б. А. Казанский, «Исследования в области хроматографии», Изв. АН СССР, Москва, 1951 г., стр. 158, под. ред. акад. М. М. Дубинина.

