

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ФРАКЦИЙ БТК МЕТОДОМ
ГАЗОЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Н. М. СМОЛЬЯНИНОВА, М. И. АЛЕХИН

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Необходимость хроматографического изучения состава фракций БТК была обусловлена отсутствием связи между качеством сырья (характеризуемым бромным числом и фракционным составом по Шпилькеру) и поведением его в процессе формальдегидного обестиофенивания [1].

В данной работе, проведенной в институте органической химии СО АН СССР, оценивается возможность применения модифицированного цетилтриметиламмонийбентонита в качестве неподвижной фазы для анализа фракций сырого бензола, количественно определяется состав бензолно-толуольно-ксилольных фракций.

Объектом исследования служили фракции БТК Кузнецкого металлургического комбината, показатели качества которых сведены в табл. 1. Исследования вели на чешском хроматографе «Хром-1», снаб-

Таблица I

Характеристика фракций БТК (фракции отобраны во время работы циклопентадиеновой установки)

Индекс пробы	Фракционный состав по Шпилькеру				Бромное число, г/100 мл
	$T_{п.к.}, ^\circ\text{C}$	100 $^\circ\text{C}$	125 $^\circ\text{C}$	95% объем.	
1	83	83%	93%	135 $^\circ\text{C}$	6,4
2	83	80%	92%	135 $^\circ\text{C}$	5,3
3	81	87%	—	120 $^\circ\text{C}$	2,7
4	82	91%	—	118 $^\circ\text{C}$	3,4

женном пламенно-ионизационным детектором, по методике, разработанной в НИОХ СО АН СССР [2]. Продукты анализировали на колонке длиной 540 см (внутренний диаметр 6 мм), заполненной смесью цетилтриметиламмонийбентонита и динонилфталата, нанесенной на ИНЗ-600 (фракция 0,28—0,40 мм). Инзенский кирпич предварительно обрабатывали кислотой, щелочью, водой и прокаливали при 700 $^\circ\text{C}$ в течение 9 часов. Эффективность колонки по м-ксилолу, установленная аналитически [3], равна 2700 тт.

Идентификацию соединений проводили по относительным объемам удерживания модельных углеводородов, степень чистоты которых составляла 98—99,9%. Относительные объемы удерживания индивидуальных веществ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Относительные объемы удерживания компонентов. Относительный объем удерживания бензола $V_R^{\text{отн}} = 1,00$

№ п.п.	Компонент	$T_{\text{кип.}}^{\circ\text{C}}$	$V_R^{\text{отн}}$
1	н-пентан	36,1	0,28
2	н-гексан	68,7	0,41
3	метилциклопентан	71,8	0,49
4	циклогексан	80,7	0,61
5	н-гептан	98,4	0,67
6	циклогексен	83,3	0,73
7	метилциклогексан	100,9	0,86
8	бензол	80,1	1,00
9	2, 2, 4-триметилпентан	99,2	1,02
10	тиофен	84,4	1,15
11	н-октан	125,6	1,20
12	толуол	110,1	1,85
13	нонан	149,5	2,37
14	этилбензол	136,2	3,22
15	п-ксилол	138,3	3,51
16	м-ксилол	139,1	3,84
17	о-ксилол	144,4	4,35
18	изопропилбензол	152,4	4,58
19	н-декан	173,0	4,58
20	стирол	145,2	5,55
21	мезитилен	164,7	8,25

Метилциклопентан и метилциклогексан были идентифицированы по наличию пиков на хроматограмме бензола марки «чистый для нитрации» и по литературным данным [4—6].

Присутствие непредельных углеводородов в сырых фракциях БТК устанавливали сопоставлением хроматограмм сырых фракций до и после удаления из них непредельных соединений с помощью концентрированной серной кислоты (температура очистки фракций 20°C). Из-за отсутствия эталонов легкокипящих олефинов последние были идентифицированы по очередности проявления компонентов и по литературным данным [7, 8]. Типичная хроматограмма сырой фракции БТК приведена на рис. 1.

Количественный анализ сырых и очищенных продуктов проводили по методу внутреннего эталона. Внутренним стандартом служил нонан.

Содержание основных компонентов (бензол, толуол) рассчитывали по формуле:

$$C_6 = \frac{f_6 \cdot \frac{h_6}{h_n} \cdot C_n \cdot 100\%}{C_n \left(f_6 \cdot \frac{h_6}{h_n} + f_T \cdot \frac{h_T}{h_n} \right)} \left(1 - \frac{\sum_i C_i}{100\%} \right),$$

где, h_6 , h_T и h_n — соответственно высоты пиков бензола, толуола и нонана;

C_6 и C_n — концентрации бензола и нонана во фракции (%);

$\sum_i C_i$ — суммарное содержание остальных компонентов во фракции (%);

f_6 и f_T — поправочные коэффициенты для бензола и толуола.

Относительная ошибка анализа бензола не превышает 3%, толуола — 15%, у стирола, мезитилена, этилбензола и ксилола эта величина достигает 7%. Относительная ошибка определения тиофена и компонентов, выходящих перед бензолом, колеблется в пределах 8—25,0%.

При количественном определении веществ, для которых отсутствовали эталоны, было сделано допущение, что их поправочные коэффициенты имеют прямолинейную степенную зависимость от относительных

объемов удерживания. Реперными точками служили поправочные коэффициенты нормальных пентана, гексана, гептана и циклогексана.

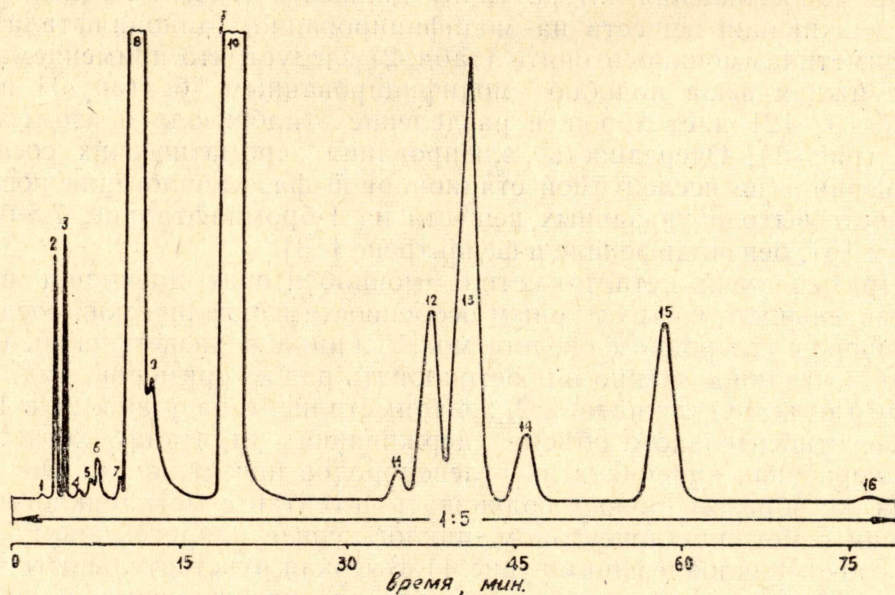


Рис. 1. Хроматограмма сырой фракции БТК Кузнецкого металлургического комбината

Данные о составе сырых и очищенных серной кислотой фракций БТК представлены в табл. 3.

Таблица 3

Компонентный состав фракций БТК
(Анализ проведен на проявленные компоненты)

№ пика	Компонент	Содержание компонентов, %							
		БТК-1		БТК-2		БТК-3		БТК-4	
		сырая	очищ.	сырая	очищ.	сырая	очищ.	сырая	очищ.
1	н-пентан	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы	следы
2	изоамилены	0,18	0,001	0,034	—	0,012	—	0,001	—
3	н-гексан, метилпентены	0,062	0,003	0,059	0,001	0,069	следы	0,053	—
4	метилциклопентан	0,002	0,003	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003	0,002
5	циклогексан, метилциклопентены	0,005	0,005	0,007	0,004	0,010	0,005	0,011	0,006
6	н-гептан, диметилпентены	0,017	0,015	0,021	0,009	0,024	0,010	0,033	0,013
7	метилциклогексан	0,016	0,016	0,023	0,016	0,6019	0,016	0,024	0,023
8	бензол	80	80	74	76	83	83	88	90
9	тиофен	0,10	—	0,13	—	0,11	—	0,15	—
10	толуол	14	16	20	20	15	15	9	8
11	этилбензол	0,11	0,10	0,12	0,11	0,05	0,05	0,06	0,05
12	п-ксилол	0,86	0,90	0,87	1,0	0,32	0,38	0,37	0,36
13	м-ксилол	2,6	2,6	2,7	2,6	0,97	1,0	1,1	1,0
14	о-ксилол	0,43	0,36	0,40	0,34	0,10	0,09	0,19	0,15
15	стирол	1,71	—	1,59	—	0,43	—	0,71	—
16	мезитилен	0,04	—	0,05	—	0,03	—	0,11	—

Обсуждение результатов

Из сопоставления литературных данных с относительными объемами удерживания веществ на модифицированном динонилфталатом цетилтриметиламмонийбентоните (табл. 2) следует, что применяемая нами неподвижная фаза подобно модифицированным бентону-34 и бентону-245 [9—12] дает хорошее разделение этилбензола и изомеров ксилола (рис. 1). Очередность элюирования ароматических соединений и парафинов на исследуемой стационарной фазе аналогична последовательности выхода указанных веществ на 1-бромнафталине, 7,8-бензохинолине [5], бензилдифениле и фенантрене [13].

Применяемый цетилтриметиламмонийбентонит проявляет высокую чувствительность к структурным особенностям органических соединений, к наличию в углеродном скелете молекул циклов, разветвлений, кратных связей. Сказанное можно иллюстрировать рядом примеров. Так, относительный объем удерживания 2, 2,4-триметилпентана (табл. 2) в 1,5 раза больше относительного объема удерживания н-гептана, хотя разница в температурах кипения этих углеводородов ничтожно мала (0,8°C). Таким же образом можно сравнивать н-гептан с метилциклогексаном, н-гексан с метилциклопентаном, циклогексан с циклогексаном, парафины с изо- и циклоолефинами (рис. 1). Высокая чувствительность бентона может быть успешно реализована для разделения изомеров углеводородов, хотя для этого, вероятно, необходимо будет использовать наряду с описанной фазой колонки с неполярными веществами, делящими органические соединения по температурам кипения.

Компонентный состав фракций БТК, как следует из табл. 3, колеблется в довольно широких пределах, что, вероятно, можно объяснить нестабильностью работы разделительной колонны, а также работой установки по производству дициклопентадиена.

Из сопоставления показателей фракционного состава исследуемых углеводородов (табл. 1) с хроматографическими данными (табл. 3) вытекает, что объем дистиллята до 100°C характеризует концентрацию бензола в сырье, завышая абсолютную величину на 3—6%; количество фракции БТК, выкипающее до 125°C, определяет с абсолютной ошибкой 1—2% суммарную концентрацию бензола и толуола в растворе.

Сравнивая составы сырых и очищенных фракций БТК, можно прийти к выводу, что в условиях сернокислотной очистки не наблюдается заметного протекания реакций сульфирования и алкилирования бензола, толуола и ксилолов.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам НИОХ СО АН СССР В. А. Ливанову, А. Г. Хмельницкому и В. Н. Кобринной за оказанную помощь при проведении данного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Алехин. Конференция молодых ученых и специалистов г. Новосибирска. Секция органической химии (тезисы докладов). Новосибирск, 1966.
2. В. Н. Кобрин, А. Г. Хмельницкий. Конференция молодых ученых и специалистов г. Новосибирска. Секция органической химии (тезисы докладов). Новосибирск, 1966.
3. М. Шингляр. Газовая хроматография в практике. Химия, М., 55, 1964.
4. В. М. Набивач, В. И. Даль. Труды ДХТИ, вып. 16, часть 1, 149, 1962.
5. В. М. Набивач. Газовая хроматография, вып. 1, М., 107, 1964.
6. Л. И. Марич. Кокс и химия, № 3, 41, 1965.
7. Л. И. Марич. Кокс и химия, № 3, 41, 1964.
8. S. A. Gader, M. G. Krishna und S. H. Zaheer. Brennstoff — Chemie, **46**, № 6, 168, 1965.
9. M. A. Hughes, D. White, A. L. Roberts. Nature, **184**, № 4, 701, 1797, 1959.
10. М. С. Вигдергауз, О. Г. Чабарова. Нефтехимия, **4**, № 6, 932, 1964.
11. М. С. Вигдергауз, О. Г. Чабарова. Нефтехимия, **5**, № 1, 160, 1965.
12. D. W. Grant. Ind. Chem., **40**, 126, 1964; Ind. Chem., **40**, 240, 1964.
13. B. St. H. Langer and I. H. Purnell. J. phys. Chem., **67**, № 2, 263, 1963.