

СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН, АННЕ ОРАВ, КАЙ КУНИНГАС,
А. ИВАНОВ, А. БАРАБАНОВ

АНАЛИЗ ФРАКЦИИ СМОЛЫ ГРУЗИНСКОГО ЛИПТОБИОЛИТА, ВЫКИПАЮЩЕЙ ДО 200°С, МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Согласно решению международного симпозиума Организации Объединенных Наций в 1968 г. по исследованию и применению запасов горючих сланцев предусмотрены обширные работы по изучению состава смол термической переработки сланцев разных месторождений. В рамках планированных по этому решению работ нами исследовался состав смолы грузинского липтобиолита. Результаты данной работы дают информацию о составе и условиях генезиса органического вещества липтобиолита и могут служить основой для решения проблем практического использования смолы. В настоящем сообщении приводятся данные о фракции этой смолы, выкипающей до 200°С.

Экспериментальная часть

Полукоксование грузинского липтобиолита в виде зерен меньше 1 мм проводилось на лабораторной установке [1] в атмосфере азота. Липтобиолит в количестве 2220 г находился в установке в виде тонких слоев, чтобы обеспечить его равномерный подогрев и быстрое эвакуирование летучих продуктов. Температурный режим был близок к стандартному, используемому при опытах в алюминиевой реторте Фишера. Нагрев выключали при 595°. Выходы продуктов полукоксования следующие (на исходный сланец): смола 27,1, вода разложения 8,1, полукокс 4,5, газ и потери 60,3%. Из суммарной смолы разгонялась фракция, выкипающая до 200°. Для определения индивидуального состава последняя разделялась на парафино-нафтеновую, олефиновую и ароматическую части методом жидкостно-адсорбционной хроматографии [2] на обработанном силикагеле АСМ активностью 11,7. Хроматографирование осуществлялось при температуре ниже 0°, вытеснителем служил этиловый спирт. Фракции собирались по 0,5 мл в пикнометры, находящиеся в твердой углекислоте. Переходные зоны между группами определялись по показателю преломления, а также анализом проб на 6-метровой колонке хроматографа УХ-1 (внутренний диаметр 4 мм) с полиэтиленгликолем 4000 при 100°. Концентрат ароматических углеводородов содержит полимеры, а также сернистые и кислородные соединения. Состав последних нами не был изучен. Выходы полученных групп составляют соответственно 37,7, 33,4 и 17,5%, потери полимеры — 11,4%.

Индивидуальный состав указанных трех групп определялся методом капиллярной газовой хроматографии на приборе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором при изотермическом температурном режиме и в условиях ступенчатого программирования температуры. Использовались колонки длиной 80 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Стационарная жидкая фаза в одной колонке — сквалан, в другой — полиэтиленгликоль 4000. На первой колонке анализировалась парафино-нафтенная часть, на второй — олефиновая и ароматическая. Газом-носителем служил азот со скоростью 0,5—1 мл/мин, деление газовых потоков на входе в колонку 1:200.

Качественная расшифровка хроматограмм осуществлялась добавкой к исследуемой смеси индивидуальных соединений или их смесей, в том числе и *n*-парафинов C_5 — C_{12} , а также по индексам удерживания [3-7]. Количественная расшифровка хроматограмм осуществлялась методом внутренней нормализации без использования поправочных коэффициентов. Площади пиков рассчитывались путем умножения высоты пика на его ширину на половине высоты. Хроматограммы парафино-нафтенной, олефиновой и ароматической частей изображены на рис. 1—3. Для установления изоолефинов и циклогексенов анализировались продукты гидрирования и дегидрирования олефиновой части на тех же капиллярных колонках. Гидрирование и дегидрирование осуществляли микрометодом. Продукты реакции конденсировались в охлажденной ловушке.

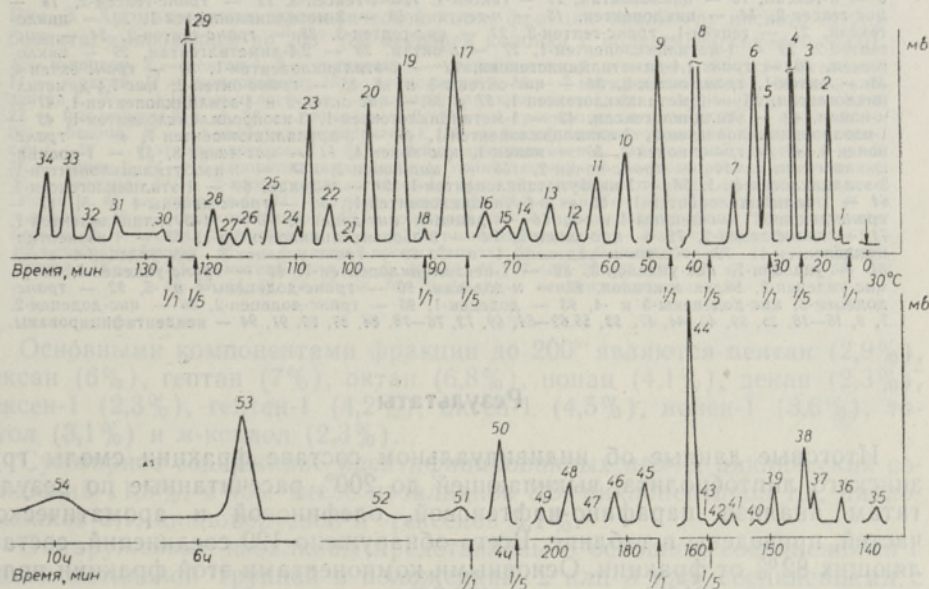


Рис. 1. Хроматограмма парафино-нафтенной группы фракции смолы грузинского липтобиолита, выкипающей до 200°С (80-метровая капиллярная колонка со скваланом).

1 — изобутан, 2 — *n*-бутан, 3 — изопентан, 4 — *n*-пентан, 5 — циклопентан, 6 — 2-метилпентан, 7 — 3-метилпентан, 8 — *n*-гексан, 9 — метилциклопентан, 10 — циклогексан, 11 — 2-метилгексан, 12 — 2,3-диметилпентан, 13 — 3-метилгексан, 14 — 4-метилгексан, 15 — 2,4-диметилгексан, 16 — 2,3-диметилгексан, 17 — *n*-гептан, 18 — 2,2-диметилгексан, 19 — метилциклогексан, 20 — этилциклопентан, 21 — 2,4-диметилгептан, 22 — 2,6-диметилгептан, 23 — пропилциклопентан, 24 — этилциклогексан, 25 — 2,3-диметилгептан, 26 — 2-метилгептан, 27 — 4-метилгептан, 28 — 3-метилгептан, 29 — *n*-октан, 30 — 2,4-диметилгептан, 31 — 2,6-диметилгептан, 32 — 3-метилгептан, 33 — 4-метилгептан, 34 — 2,3-диметилгептан, 35 — 2-метилнонан, 36 — 3-метилнонан, 37 — 4-метилнонан, 38 — 2-метилдекан, 39 — 3-метилдекан, 40 — 2,2,6-триметилпентан, 41 — 2,5,5-триметилпентан, 42 — *n*-нонан, 43 — 4-метилнонан, 44 — 2-метилдекан, 45 — 3-метилдекан, 46 — *n*-декан, 47 — *n*-ундекан, 48 — 4-метилнонан, 49 — 3-метилнонан, 50 — 2-метилнонан, 51 — 3-метилнонан, 52 — 4-метилнонан, 53 — 2-метилдекан, 54 — *n*-додекан, 14—16, 21, 26—28, 30, 35, 41, 42, 45, 46, 51, 52 — неидентифицированы.

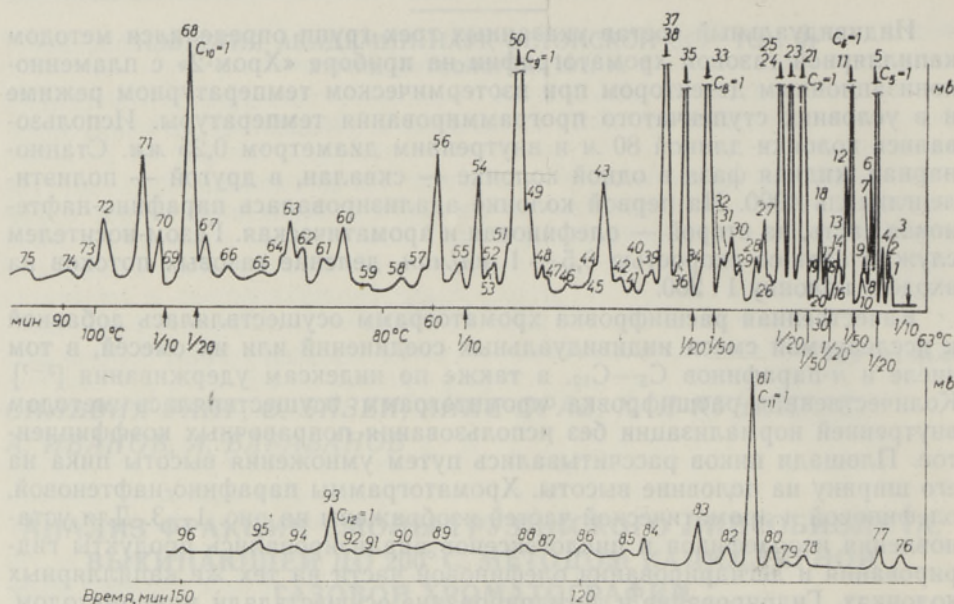


Рис. 2. Хроматограмма олефиновой части фракции смолы грузинского липтобиолита, выкипающей до 200° (80-метровая колонка с полиэтиленгликолем 4000).

1 — изобутан, 2 — н-бутан, 3 — изобутен, 4 — н-пентан, 5 — пентен-1, 6 — транс-пентен-2, 8 — н-гексан, 10 — циклопентан, 11 — гексен-1, транс-гексен-3, 12 — транс-гексен-2, 13 — цис-гексен-2, 14 — циклогексен, 15 — н-гептан, 19 — 3-метилциклопентен-1, 20 — циклогексан, 21 — гептен-1, транс-гептен-3, 22 — цис-гептен-3, 23 — транс-гептен-2, 24 — цис-гептен-2, 26 — 1-метилциклопентен-1, 27 — н-октан, 28 — 2,4-диметилгептан, 29 — циклогексен, 30 — транс-1,4-диметилциклогексан, 31 — 3-этилциклопентен-1, 32 — транс-октен-4, 33 — октен-1, транс-октен-3, 34 — цис-октены-3 и -4, 35 — транс-октен-2, 36 — 3-метилциклогексен-1, 37 и 38 — цис-октен-2 и 1-этилциклопентен-1, 41 — н-нонан, 42 — этилциклогексан, 43 — 1-метилциклогексен-1, 3-изопропилциклопентен-1, 45 — 1-изопропилциклопентен-1, 3-аллилциклопентен-1, 46 — 3-пропилциклопентен-1, 48 — транс-нонен-4, 49 — транс-нонен-3, 50 — нонен-1, цис-нонен-4, 51 — цис-нонен-3, 52 — 1-пропилциклопентен-1, 54 — транс-нонен-2, 56 — цис-нонен-2, 57 — 3-изобутилциклопентен-1, 3-этилциклогексен-1, 58 — 1-изобутилциклопентен-1, 59 — н-декан, 60 — 1-этилциклопентен-1, 61 — 1-аллилциклопентен-1, 65 — 3-бутилциклопентен-1, 66 — транс-децены-4 и -5, 67 — транс-децен-3, цис-децены-4 и -5, 68 — децен-1, цис-децен-3, 70 — 1-бутилциклопентен-1, 71 — транс-децен-2, 72 — цис-децен-2, 74 — 3-изопентилциклопентен-1, 75 — 1-изопентилциклопентен-1, 79 — транс-ундецены-4 и -5, 80 — транс-ундецен-3, цис-ундецен-4 и -5, 81 — ундецен-1, цис-ундецен-3, 82 — 1-пентилциклопентен-1, 83 — транс-ундецен-2, 85 — цис-ундецен-2, 86 — м-ксилот, 87 — н-додекан, 90 — транс-додецены-4 и -5, 92 — транс-додецен-3, цис-додецены-5 и -4, 93 — додецен-1, 95 — транс-додецен-2, 96 — цис-додецен-2, 7, 9, 16—18, 25, 59, 40, 44, 47, 53, 55, 62—64, 69, 73, 76—78, 84, 88, 89, 91, 94 — неидентифицированы.

Результаты

Итоговые данные об индивидуальном составе фракции смолы грузинского липтобиолита, выкипающей до 200°, рассчитанные по результатам анализа парафино-нафтеновой, олефиновой и ароматической частей, приведены в таблице. Всего обнаружено 129 соединений, составляющих 82% от фракции. Основными компонентами этой фракции являются *n*-алканы (31%), *n*-алкены (26,9%) и ароматические углеводороды (13,1%). Общее количество предельных углеводородов — 38,4, а непредельных — 31%. По сравнению с *n*-алканами количество *n*-алкенов-1 примерно в два раза, а *n*-алкенов-2, -3, -4, -5 — в три раза ниже.

Сравнение соотношений *n*-алкенов с двойной связью в различных положениях показывает, что по мере перемещения двойной связи к центру цепи содержание соответствующих изомеров уменьшается. Количество *n*-алкенов-1 превышает содержание остальных *n*-алкенов примерно в 2 раза. Содержание транс-изомеров в большинстве случаев выше, чем цис-изомеров.

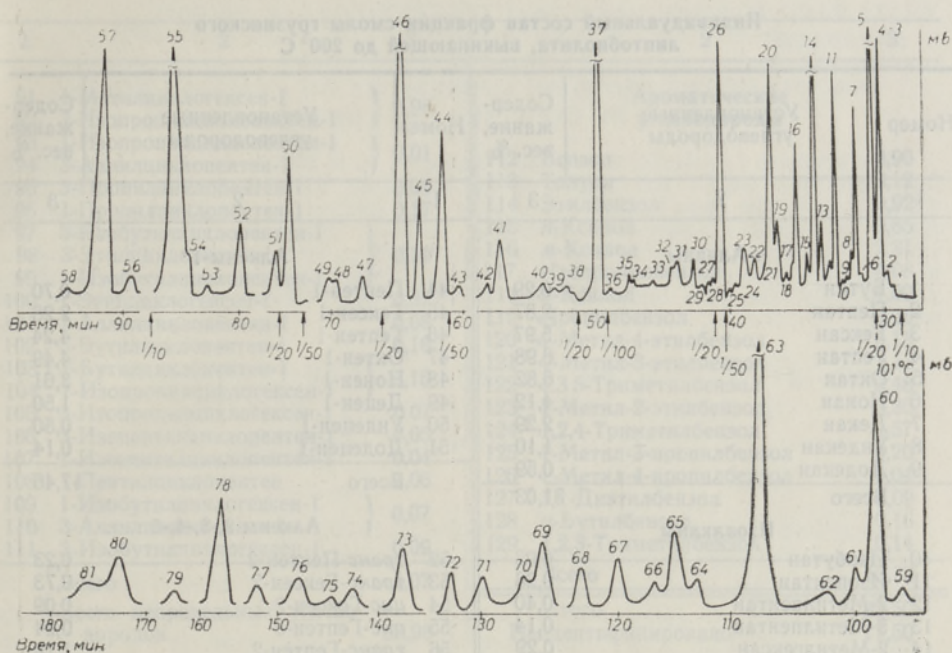


Рис. 3. Хроматограмма ароматической части фракции смолы грузинского липтобиолита, выкипающей до 200° (80-метровая колонка с полиэтиленгликолем 4000).

1 — *n*-пентан, 2 — пентен-1, 3 — *n*-гексан, 7 — циклопентен, 8 — гептен-1, 9 — *транс*-гептен-2, 11 — *n*-октан, 14 — циклогексен; 15 — *транс*-октен-2, 16 — 3-метилциклогексен-1, 1-этилциклопентен-1, 20 — 1-метилциклогексен-1, 3-изопропилциклопентен-1, 21 — 3-пропилциклопентен-1, 22 — *цис*-нонен-3 и -4, 23 — *транс*-нонен-2, 24 — 1-пропилциклопентен-1, 25 — *цис*-нонен-2, 26 — бензол, 27 — 3-изобутилциклопентен-1, 28 — 1-изобутилциклопентен-1, 3-этилциклогексен-1, 30 — 1-этилциклогексен-1, 31 — 3-бутилциклопентен-1, 32 — *транс*-децен-4 и -5, 33 — децен-1, 34 — 3-изопропилциклогексен-1, *транс*-децен-2, 36 — 1-изопропилциклогексен-1, 37 — толуол, 40 — 3-изобутилциклогексен-1, 41 — 3-аллилциклогексен-1, 1-изобутилциклогексен-1, 42 — ундецен-1, 43 — *транс*-ундецен-2, 44 — этилбензол, 45 — *m*-ксилол, 46 — *m*-ксилол, 49 — изопропилбензол, 50 — *o*-ксилол, 52 — пропилбензол, 54 — 1-метил-4-этилбензол, 55 — 1-метил-3-этилбензол, 57 — 1,3,5-триметилбензол, 60 — 1-метил-2-этилбензол, 63 — 1,2,4-триметилбензол, 65 — 1-метил-3-пропилбензол, 66 — 1,4-диэтилбензол, 69 — *n*-бутилбензол, 73 — 1,2,3-триметилбензол. 4—6, 10, 12, 13, 17—19, 29, 35, 38, 39, 47, 48, 51, 53, 56, 58, 59, 61, 62, 64, 67, 68, 70—72, 74—81 — неидентифицированы.

Основными компонентами фракции до 200° являются пентан (2,9%), гексан (6%), гептан (7%), октан (6,8%), нонан (4,1%), декан (2,3%), гексен-1 (2,3%), гептен-1 (4,2%), октен-1 (4,5%), нонен-1 (3,6%), толуол (3,1%) и *m*-ксилол (2,3%).

Суммарное содержание идентифицированных *изо*- и циклических соединений 11,5%, в том числе изоалканов 3,5, циклопентанов 1,8, циклогексанов 2,1, циклопентенов и -гексенов 4,1%.

Обнаруженные изоалканы представлены в основном соединениями с одной метильной группой в положениях 2 или 3 или соединениями с двумя метильными группами в тех же положениях. Изоалкены присутствуют, по-видимому, в весьма незначительных количествах и не были установлены (кроме изобутена).

Идентифицированные циклены являются главным образом моноалкильными производными циклопентена и циклогексена. Количество изомеров разное. Удаление алкильной группы от двойной связи в цикле сопровождается уменьшением количества соответствующего изомера.

Среди ароматических углеводородов преобладают толуол и *m*-ксилол. В меньших количествах присутствуют бензол, диметил-, триметил- и метил-этил-, а также пропил-, изопропил- и бутилбензолы.

Индивидуальный состав фракции смолы грузинского
липобиолита, выкипающей до 200°С

Номер	Установленные углеводороды	Содержание, вес. %	Номер	Установленные углеводороды	Содержание, вес. %
1	2	3	1	2	3
н-Алканы			Алкены-1*		
1	Бутан	0,29	44	Пентен-1	0,70
2	Пептан	2,87	45	Гексен-1	2,28
3	Гексан	5,97	46	Гептен-1	4,24
4	Гептан	6,98	47	Октен-1	4,49
5	Октан	6,82	48	Нонен-1	3,61
6	Нонан	4,12	49	Децен-1	1,50
7	Декал	2,29	50	Ундецен-1	0,50
8	Ундекан	1,10	51	Додецен-1	0,14
9	Додекан	0,59			
	Всего	31,03		Всего	17,46
Изоалканы			Алкены-2,-3,-4,-5		
10	Изобутан	0,03	52	транс-Пентен-2	0,23
11	Изопентан	0,26	53	транс-Гексен-2	0,73
12	2-Метилпентан	0,40	54	цис-Гексен-2	0,09
13	3-Метилпентан	0,14	55	цис-Гептен-3	0,24
14	2-Метилгексан	0,29	56	транс-Гептен-2	1,18
15	2,3-Диметилпентан	0,10	57	цис-Гептен-2	1,35
16	3-Метилгексан	0,20	58	транс-Октен-4	0,17
17	2,2-Диметилгексан	0,10	59	цис-Октены-3 и -4	0,20
18	2,4-Диметилгексан	0,10	60	транс-Октен-2	0,54
19	2,3-Диметилгексан	0,14	61	цис-Октен-2	1,42
20	2-Метилгептан	0,40	62	транс-Нонен-4	0,13
21	4-Метилгептан	0,07	63	транс-Нонен-3	0,55
22	3-Метилгептан	0,16	64	цис-Нонен-3	0,15
23	2,4-Диметилгептан	0,17	65	транс-Нонен-2	0,72
24	2,6-Диметилгептан	0,06	66	цис-Нонен-2	0,47
25	2,3-Диметилгептан	0,08	67	транс-Децены-4 и -5	0,09
26	4-Метилоктан	0,13	68	транс-Децен-3, цис-Децены-4 и -5	0,19
27	2-Метилоктан	0,23	69	транс-Децен-2	0,35
28	3-Метилоктан	0,12	70	цис-Децен-2	0,22
29	2,2,6-Триметилгептан	0,01	71	транс-Ундецены-4 и -5	0,05
30	2,5,5-Триметилгептан	0,02	72	транс-Ундецен-3	} 0,06
31	4-Метилнонан	0,03	73	цис-Ундецен-4	
32	2-Метилнонан	0,15	74	цис-Ундецен-5	
33	3-Метилнонан	0,07	75	транс-Ундецен-2	0,14
	Всего	3,46	76	цис-Ундецен-2	0,05
Циклопентаны			77	транс-Додецен-4	} 0,06
34	Циклопентан	0,38	78	транс-Додецен-5	
35	Метилциклопентан	0,84	79	транс-Додецен-3	
36	Этилциклопентан	0,33	80	цис-Додецен-5	} 0,01
37	Пропилциклопентан	0,22	81	цис-Додецен-4	
	Всего	1,77	82	транс-Додецен-2	0,05
Циклогексаны			83	цис-Додецен-2	0,01
38	Циклогексан	0,42		Всего	9,45
39	Метилциклогексан	0,61	Циклопентены и циклогексены		
40	1,4-Диметилциклогексан-транс	0,28	84	Циклопентен	0,35
41	1,4-Диметилциклогексан-цис	0,50	85	3-Метилциклопентен-1	0,09
42	Этилциклогексан	0,33	86	1-Метилциклопентен-1	0,06
43	Изопропилциклогексан	следы	87	Циклогексен	0,15
	Всего	2,14	88	3-Этилциклопентен-1	0,11
	Всего предельных углеводородов	38,40	89	3-Метилциклогексен-1	} 0,82
			90	1-Этилциклопентен-1	

1	2	3	1	2	3
91	1-Метилциклогексен-1	} 0,96	Ароматические углеводороды		
92	3-Изопропилциклопентен-1				
93	1-Изопропилциклопентен-1	} 0,01	112	Бензол	0,90
94	3-Аллилциклопентен-1		113	Толуол	3,12
95	3-Пропилциклопентен-1	0,08	114	Этилбензол	0,92
96	1-Пропилциклопентен-1	0,17	115	<i>n</i> -Ксилол	0,65
97	3-Изобутилциклопентен-1	} 0,19	116	<i>m</i> -Ксилол	2,31
98	3-Этилциклогексен-1		117	Изопропилбензол	0,08
99	1-Изобутилциклопентен-1	} 0,37	118	<i>o</i> -Ксилол	1,00
100	1-Этилциклогексен-1		119	Пропилбензол	0,90
101	1-Аллилциклопентен-1	0,08	120	1-Метил-4-этилбензол	0,13
102	3-Бутилциклопентен-1	0,16	121	1-Метил-3-этилбензол	1,13
103	1-Бутилциклопентен-1	} 0,15	122	1,3,5-Триметилбензол	0,48
104	1-Изопропилциклогексен-1		123	1-Метил-2-этилбензол	0,30
105	3-Изопропилциклогексен-1	0,01	124	1,2,4-Триметилбензол	0,57
106	3-Изопентилциклопентен-1	0,05	125	1-Метил-3-пропилбензол	0,20
107	1-Изопентилциклопентен-1	0,04	126	1-Метил-4-пропилбензол	0,04
108	1-Пентилциклопентен	0,06	127	1,4-Дизтилбензол	0,09
109	1-Изобутилциклогексен-1	} 0,07	128	<i>n</i> -Бутилбензол	0,16
110	3-Аллилциклогексен-1		129	1,2,3-Триметилбензол	0,14
111	3-Изобутилциклогексен-1	0,09			
Всего		4,07	Всего		13,12
Всего непредельных углеводородов		30,98	Итого		82,50
			Неидентифицировано		17,50

* Алкены-1 C_6-C_8 элюируют вместе с *транс*-алкенами-3, нонен-1 с *цис*-ноненом-4, децен-1 с *цис*-деценом-3 и ундецен-1 с *цис*-ундеценом-3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эйзен О., Риккен Ю., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 16, 108 (1967).
2. Топчиев А. В., Исхакова Э. Х., Мусаев И. А., Галперин Г. Д., ХТТМ, № 11, 26 (1957).
3. Гольберт К. А., Вигдергауз М. С., Газовая хроматография, М., 1967, с. 245.
4. Брянская Э. К., Захарченко В. А., Петров Ал. А., Нефтехимия, 6, 748 (1966).
5. Schneck E., Brennstoff-Chemie, 44, 11, 354 (1963).
6. Успехи газовой хроматографии (под ред. Вигдергауза М. С.), Казань, 1970.
7. Орав А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Госл., 20, 120 (1971).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
24/V 1971

SILVIA RANG, O. EISEN, ANNE ORAV, KAI KUNINGAS, A. IVANOV,
A. BARABANOV

GRUUSIA LIPTOBOLIIDIOLI KUNI 200° C JUURES KEEVA FRAKTSIOONI ANALÜÜS KAPILLAARGAASIKROMATOGRAAFIA ABIL

Gruusia liptobioliidi poolkoksistamisel laboratoorses seadmes saadud õlist destilleeriti välja kuni 200° C juures keev fraktsioon, mis silikageelil ASM jaotati vedeliku-adsorbent-kromatograafilisel meetodil parafiinseks-nafteenseks, olefiinseks ja aromaatsseks osaks. Nende osade individuaalne koostis määrati kapillaargaasikromatograafia abil seadmel «Chrom-2», kasutades 80 m pikkusi 0,25 mm läbimõõduga kapillaarkolonne. Parafiinse-nafteense osa analüüsil oli statsionaarseks vedelaks faasiks skvalaan, olefiinse ja aromaatsse osa puhul aga polüetüleenglükool 4000. Üldse identifitseeriti 129 süsivesinikku, mis analüüsitud fraktsioonist moodustavad 82%.

Peamisteks komponentideks on *n*-alkaanid ja *n*-alkeenid C_5-C_{10} ning *m*-ksülool.

SILVIA RANG, O. EISEN, ANNE ORAV, KAI KUNINGAS, A. IVANOV,
A. BARABANOVANALYSIS OF THE GEORGIAN LIPTOBIOLITE OIL FRACTION BOILING
UP TO 200° C BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

The Georgian Liptobiolite Oil fraction, boiling at up to 200° C, was divided into paraffins-naphthenes, olefins and aromatics by the liquid adsorption chromatography on silicagel ASM. The three hydrocarbon groups were analysed by capillary gas chromatography on Chrom-2 instrument. 80-m-long columns (inner diameter 0.25 mm) with squalane (analysis of paraffins-naphthenes) and with polyethyleneglycol 4000 (analysis of olefins and aromatics) were used. As a result, 129 hydrocarbons have been determined quantitatively. The main components are *n*-alkanes and *n*-alkenes, C₅—C₁₀, toluene and *m*-xylene.