

Сильвия РАНГ, Анне ОРАВ, О. ЭЙЗЕН

О СОСТАВЕ ФРАКЦИИ СМОЛЫ ДИКТИОНЕМОВОГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТООЛСЕ, ВЫКИПАЮЩЕЙ В ПРЕДЕЛАХ 190—270° С

Данное сообщение является продолжением [1, 2].

Экспериментальная часть

Фракция смолы, выкипающая в пределах 190—270°, выделялась при помощи дистилляции под вакуумом [2] из суммарной смолы, полученной полукоксованием диктионемового сланца в лабораторной реторте. Выход фракции 190—270° составлял 29,8 вес. % смолы. Методом тонкослойной хроматографии указанная фракция разделялась на три группы: 1) парафины и олефины, 2) ароматические углеводороды и 3) кислородные соединения. Размеры пластинки 24×24 см, толщина слоя силикагеля *L* фирмы «Хемапол» ~ 2 мм. Элюентом служил *n*-гексан. Выходы групп составляли 13,1, 61,5 и 21,1 % фракции, выкипающей в пределах 190—270°, потери и полимеры — 4,3 %. Сернистые соединения концентрировались в ароматической части, содержащей 3,8 % серы. Содержание последней в кислородных соединениях составляло 0,6 %.

Состав углеводородных групп исследовался при помощи «Хром-2» на капиллярной колонке 45 м×0,25 мм, покрытой полифениловым эфиром (ПФЭ), при ступенчатом программировании температуры колонки (45—180°). Газом-носителем служил азот со скоростью 0,5—1 мл/мин, деление газовых потоков на входе в колонку составляло примерно 1 : 200.

Качественная и количественная расшифровка хроматограмм проводилась аналогично [3]. На основании результатов анализа парафино-олефиновой и ароматической частей рассчитывался состав углеводородной части фракции смолы, выкипающей в пределах 190—270°. Кислородные и сернистые соединения не исследовались.

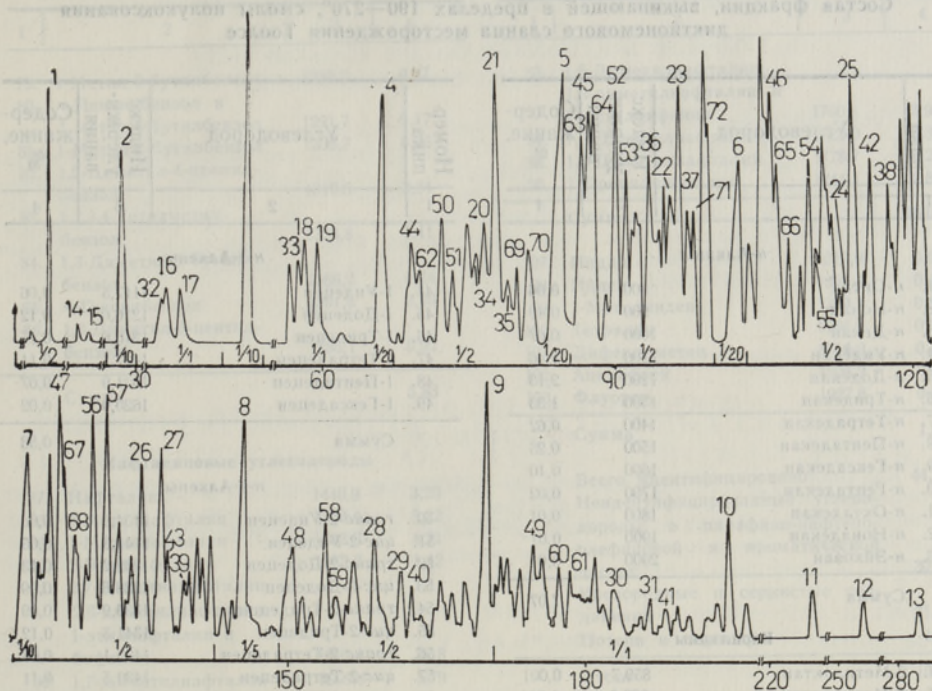
Хроматограмма парафино-олефиновой части изображена на рисунке.

Результаты и их обсуждение

Итоговые данные о составе фракции смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 190—270°, приведены в таблице.

Всего идентифицировано 103 углеводорода, составляющие 44,1 % от фракции, выкипающей в пределах 190—270°.

Основные группы в идентифицированной части — углеводороды нафталинового ряда, алкилбензолы и *n*-алканы.



Хроматограмма парафино-олефиновой части фракции смолы диктионового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 190—270° С (45-метровая капиллярная колонка с полифениловым эфиром). Обозначения пиков в таблице.

Преобладающими компонентами являются двухъядерные ароматические углеводороды — нафталин и его производные — метил-, этил-, диметил- и пропилнафталины, составляющие всего 26%, т. е. $\frac{1}{4}$ фракции 190—270°.

Суммарное содержание алкилбензолов примерно в 4,5 раза меньше нафталинов и составляет лишь 5,8%. Группа алкилбензолов состоит из ди- и триалкил- и тетраметилбензолов, а также *n*-пентил- и *n*-гексилбензолов.

Общее количество *n*-алканов 7,1%, т. е. примерно в 4 раза меньше, чем нафталинов, причем основными компонентами являются *n*-ундекан (1,5%), *n*-додекан (2,1%) и *n*-тридекан (1,3%).

Суммарное содержание изоалканов ~ 1%, они представлены в основном 2- и 3-метилалканами C_{11} — C_{16} . Циклогексановые углеводороды обнаружены в большем количестве (0,4%), чем цикlopентаны (0,1%).

Общее количество *n*-алкенов незначительное — 1,4%, т. е. примерно в 5 раз меньше, чем *n*-алканов, и в 18 раз меньше, чем нафталиновых углеводородов. Количество *n*-1-алкенов (0,5%) в 1,5 раз меньше, чем *n*-2-алкенов, и в 14 раз меньше, чем *n*-алканов.

Циклогексены (0,51%) и *n*-1-алкены (0,5%) присутствуют в почти равных количествах, а содержание цикlopентенов (0,3%) примерно в 1,5 раза меньше, чем циклогексенов. В группе цикlopентенов термодинамически более стабильные 1-алкил-1-циклопентены представлены в больших количествах, чем 3-алкил-1-циклопентены.

В ароматической части идентифицированы еще тетралин, дифенилметан, аценафтен, флуорен, индан, инден и 1-метилинден.

**Состав фракции, выкипающей в пределах 190—270°, смолы полукоксования
диктионемового сланца месторождения Тоолсе**

Номер пика	Углеводород	Индекс удержи- вания	Содер- жание, %
1	2	3	4
<i>n</i>-Алканы			
1.	<i>n</i> -Октан	800	0,06
2.	<i>n</i> -Нонан	900	0,40
3.	<i>n</i> -Декан	1000	0,67
4.	<i>n</i> -Ундекан	1100	1,46
5.	<i>n</i> -Додекан	1200	2,13
6.	<i>n</i> -Тридекан	1300	1,33
7.	<i>n</i> -Тетрадекан	1400	0,62
8.	<i>n</i> -Пентадекан	1500	0,25
9.	<i>n</i> -Гексадекан	1600	0,10
10.	<i>n</i> -Гептадекан	1700	0,02
11.	<i>n</i> -Октадекан	1800	0,01
12.	<i>n</i> -Нонадекан	1900	0,01
13.	<i>n</i> -Эйкозан	2000	0,01
Сумма			7,07
Изоалканы			
14.	2-Метилоттан	859,7	0,001
15.	3-Метилоттан	867,8	0,001
16.	2-Метилнонан	963,1	0,003
17.	3-Метилнонан	970,0	0,003
18.	2-Метилдекан	1062,0	0,03
19.	3-Метилдекан	1068,6	0,02
20.	2-Метилундекан	1159,4	0,09
21.	3-Метилундекан	1165,0	0,18
22.	2-Метилдодекан	1263,3	0,10
23.	3-Метилдодекан	1268,3	0,10
24.	2-Метилтридекан	1359,4	0,02
25.	3-Метилтридекан	1361,4	0,14
26.	2-Метилтетрадекан	1455,1	0,08
27.	3-Метилтетрадекан	1463,3	0,07
28.	2-Метилпентадекан	1556,2	0,05
29.	3-Метилпентадекан	1566,6	0,03
30.	2-Метилгексадекан	1655,0	0,02
31.	3-Метилгексадекан	1669,8	0,01
Сумма			0,95
Циклогексаны			
32.	Изопропилциклогексан	958,7	0,003
33.	Изобутилциклогексан	1058,7	0,004
34.	Изопентилциклогексан	1154,7	0,05
35.	<i>n</i> -Пентилциклогексан	1172,5	0,03
36.	Изогексилциклогексан	1252,0	0,09
37.	<i>n</i> -Гексилциклогексан	1272,8	0,06
38.	<i>n</i> -Гептилциклогексан	1373,8	0,07
39.	<i>n</i> -Октилциклогексан	1473,8	0,02
40.	<i>n</i> -Нонилциклогексан	1571,0	0,02
41.	<i>n</i> -Децилциклогексан	1675,9	0,01
Сумма			0,36
Циклопентаны			
42.	<i>n</i> -Октилциклопентан	1366,6	0,10
43.	<i>n</i> -Нонилциклопентан	1466,1	0,04
Сумма			0,14
<i>n</i>-1-Алкены			
44.	1-Ундецен	1117,5	0,06
45.	1-Додецен	1216,0	0,12
46.	1-Тридецен	1316,0	0,15
47.	1-Тетрадецен	1417,1	0,11
48.	1-Пентадецен	1521,9	0,07
49.	1-Гексадецен	1620,9	0,02
Сумма			0,53
<i>n</i>-2-Алкены			
50.	<i>транс</i> -2-Ундецен	1134,9	0,06
51.	<i>цис</i> -2-Ундецен	1141,3	0,05
52.	<i>транс</i> -2-Додецен	1232,2	0,13
53.	<i>цис</i> -2-Додецен	1238,6	0,09
54.	<i>транс</i> -2-Тридецен	1333,9	0,09
55.	<i>цис</i> -2-Тридецен	1341,3	0,12
56.	<i>транс</i> -2-Тетрадецен	1433,1	0,08
57.	<i>цис</i> -2-Тетрадецен	1439,5	0,11
58.	<i>транс</i> -2-Пентадецен	1535,8	0,05
59.	<i>цис</i> -2-Пентадецен	1540,2	0,03
60.	<i>транс</i> -2-Гексадецен	1631,6	0,02
61.	<i>цис</i> -2-Гексадецен	1636,5	0,01
Сумма			0,84
Циклогексены			
62.	1-Бутилциклогексен-1	1122,6	0,03
63.	3-Пентилциклогексен-1	1211,5	0,10
64.	1-Пентилциклогексен-1	1219,0	0,11
65.	3-Гексилциклогексен-1	1319,1	0,07
66.	1-Гексилциклогексен-1	1324,0	0,03
67.	3-Гептилциклогексен-1	1419,2	0,06
68.	1-Гептилциклогексен-1	1423,8	0,05
Сумма			0,45
Циклопентены			
69.	3-Гексилциклопентен-1	1177,7	0,02
70.	1-Гексилциклопентен-1	1183,6	0,06
71.	3-Гептилциклопентен-1	1276,6	0,06
72.	1-Гептилциклопентен-1	1284,2	0,13
Сумма			0,27
Алкилароматические углеводороды			
73.	1,2,3-Триметилбензол и 1,3-диэтилбензол	1188,5	0,10
74.	<i>n</i> -Бутилбензол	1192,6	0,02
75.	1-Метил-2-пропил- бензол	1209,2	0,07
76.	1,2-Диметил-4-этил- бензол	1229,1	0,22
77.	1,2,4,5-Тетраметил- бензол	1273,2	0,26
78.	1,2,3,5-Тетраметил- бензол	1284,2	0,79

1	2	3	4
79.	1-Метил-3-бутилбензол	1289,2	0,27
80.	<i>n</i> -Пентилбензол и 1-метил-4-бутилбензол	1291,7	0,17
81.	1-Метил-2-бутилбензол	1306,7	0,36
82.	1,2-Диметил-4-пропил- бензол	1319,5	0,84
83.	1,2,3,4-Тетраметил- бензол	1323,8	1,11
84.	1,3-Диметил-5-бутил- бензол	1386,2	0,24
85.	<i>n</i> -Гексилбензол	1391,6	0,46
86.	1,3-Диметил-5-пентил- бензол	1486,1	0,92
Сумма			5,83

Нафталиновые углеводороды

87.	Нафталин	1440,9	3,20
88.	2-Метилнафталин	1553,4	5,82
89.	1-Метилнафталин	1583,8	4,71
90.	2-Этилнафталин	1652,2	1,42
91.	2,7-Диметилнафталин, 2,6-диметилнафталин, 1-этилнафталин и бифенил	1670,1	3,18
92.	1,7-Диметилнафталин	1685,6	1,79

1	2	3	4
93.	1,6-Диметилнафталин, 1,3-диметилнафталин и 2-метилбифенил	1700	3,94
94.	1,5-Диметилнафталин	1725,0	0,89
95.	1,8-Диметилнафталин	1778,7	0,20
96.	1-Пропилнафталин	1744,1	0,88
Сумма			26,03
97.	Индан	1217,9	0,02
98.	Инден	1255,4	0,10
99.	1-Метилинден	1359,7	0,87
100.	Тетралин	1364,0	0,28
101.	Дифенилметан	1714,9	0,13
102.	Аценафтен	1804,2	0,25
103.	Флуорен	1927,6	0,02
Сумма			1,67

Всего идентифицировано		44,14
Неидентифицированные углево- дороды в парафино-нафто- олефиновой и ароматической частях		30,45
Кислородные и сернистые сое- динения		21,07
Потери и полимеры		4,34
Итого		100,0

Преобладающими компонентами фракции смолы, выкипающей в пределах 190—270°, являются 1- и 2-метилнафталины, нафталин, этил- и диметилнафталины, 1-пропилнафталин, 1,2,3,4-тетраметилбензол, *n*-алканы C₁₁—C₁₃ и 1-метилинден. Остальные идентифицированные компоненты не превышают 0,8%.

Из приведенных результатов видно, что фракция смолы полукоксования диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающая в пределах 190—270°, отличается от аналогичной фракции смолы туннельных печей (полученной из сланца-кукерыта) более высоким содержанием ароматических углеводородов и сернистых соединений и меньшим содержанием олефиновых углеводородов, в частности *n*-алкенов, а также распределением изомерных *n*-алкенов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А., Ранг С., Эйзен О., Степин С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **22**, 301 (1973).
2. Ранг С., Орав А., Иванов А., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **23**, 27 (1974).
3. Ранг С., Эйзен О., Орав А., Кунингас К., Тиикмаа Т., Иванов А., Барбанов А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **22**, 11 (1973).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/VI 1973

Silvia RANG, Anne ORAV, O. EISEN

TOOLSE DIKTÜONEEMAKILDA POOLKOKSIOLI FRAKTSIOONI 190—270° C KOOSTISEST

Toolse diktüoneemakilda poolkoksistamisel laboratoorses seadmes saadud õlist destilleeriti fraktsioon keemispriiridega 190—270° C ning jaotati see õhukesihilise kromatograafia abil parafiinseks-nafteenseks-olefiinseks ja aromaatsseks osaks ning hapnikuühendite kontsentraadiks. Kahe esimese grupi koostist uuriti Chrom-2 abil, kasutades 45 m pikkust 0,25 mm läbimõõduga kapillaarkolooni, mis oli kaetud polüfenüületriga. Identifitseeriti 103 süsivesinikku, mis moodustavad 44% uuritud fraktsioonist. Sedastati, et nende peamisteks komponentideks on naftaliinirea süsivesinikud: naftaliin, metüül-, etüül- ja dimetüül-naftaliinid ning *n*-alkaanid C₁₁—C₁₃.

Silvia RANG, Anne ORAV, O. EISEN

COMPOSITION OF THE DICTYONEMA SHALE OIL FRACTION 190—270° C

The dictyonema shale oil fraction 190—270° C was divided into groups by thin-layer chromatography. The groups were analysed by gas chromatography on the capillary column 45 m × 0.25 mm coated with polyphenyl ether. 103 hydrocarbons have been determined quantitatively. The main components are *n*-alkanes C₁₁—C₁₃ and binuclear aromatic hydrocarbons — naphtalene, methyl-, ethyl- and dimethylnapthalenes.