

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.

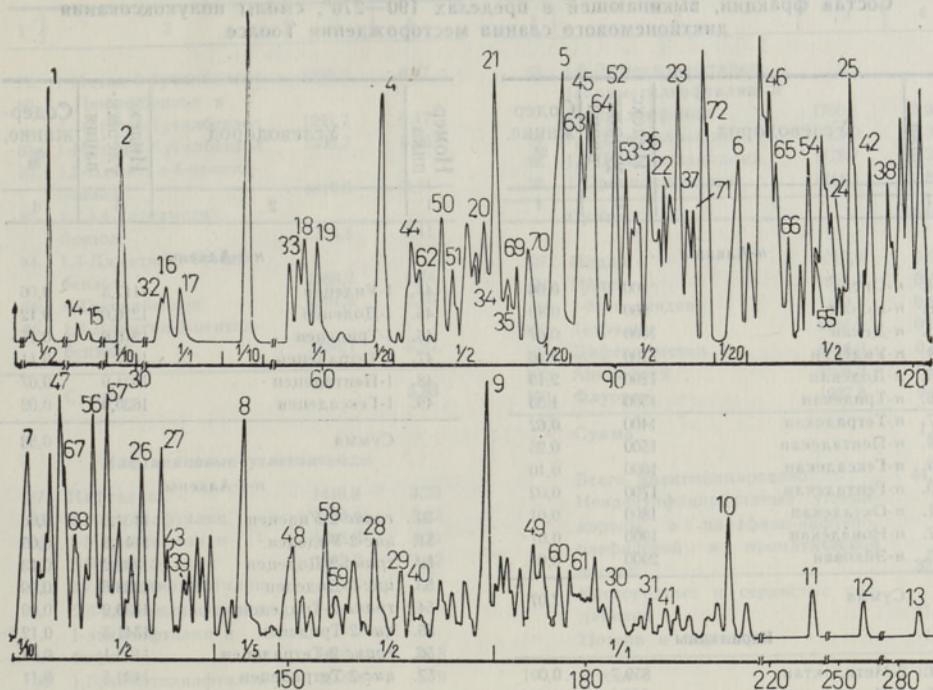
Хроматограмма парафино-олефиновой части изображена на рисунке.

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 диктионемового 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 C₁₁—C₁₆. Циклогексановые углеводороды обнаружены в большем количестве (0,4%), чем циклопентаны (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 циклопентенов (0,3%) примерно в 1,5 раза меньше, чем циклогексенов. В группе циклопентенов 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 удерживания	Содержание, %
1	2	3	4
n-Алканы			
1.	n-Октан	800	0,06
2.	n-Нонан	900	0,40
3.	n-Декан	1000	0,67
4.	n-Ундекан	1100	1,46
5.	n-Додекан	1200	2,13
6.	n-Тридекан	1300	1,33
7.	n-Тетрадекан	1400	0,62
8.	n-Пентадекан	1500	0,25
9.	n-Гексадекан	1600	0,10
10.	n-Гептадекан	1700	0,02
11.	n-Октадекан	1800	0,01
12.	n-Нонадекан	1900	0,01
13.	n-Эйкозан	2000	0,01
Сумма			7,07
Изоалканы			
14.	2-Метилоктан	859,7	0,001
15.	3-Метилоктан	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.	Изоэтилциклогексан	1154,7	0,05
35.	n-Пентилциклогексан	1172,5	0,03
36.	Изогексилциклогексан	1252,0	0,09
37.	n-Гексилциклогексан	1272,8	0,06
38.	n-Гептилциклогексан	1373,8	0,07
39.	n-Октилциклогексан	1473,8	0,02
40.	n-Нонилциклогексан	1571,0	0,02
41.	n-Децилциклогексан	1675,9	0,01
Сумма			0,36
Циклопентаны			
42.	n-Октилциклопентан	1366,6	0,10
43.	n-Нонилциклопентан	1466,1	0,04
Сумма			0,14

Номер пика	Углеводород	Индекс удерживания	Содержание, %
1	2	3	4
n-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
n-2-Алкены			
50.	транс-2-Ундецен	1134,9	0,06
51.	цис-2-Ундецен	1141,3	0,05
52.	транс-2-Додецен	1232,2	0,13
53.	цис-2-Додецен	1238,6	0,09
54.	транс-2-Тридецен	1333,9	0,09
55.	цис-2-Тридецен	1341,3	0,12
56.	транс-2-Тетрадецен	1433,1	0,08
57.	цис-2-Тетрадецен	1439,5	0,11
58.	транс-2-Пентадецен	1535,8	0,05
59.	цис-2-Пентадецен	1540,2	0,03
60.	транс-2-Гексадецен	1631,6	0,02
61.	цис-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.	n-Бутилбензол	1192,6	0,02
75.	1-Метил-2-пропилбензол	1209,2	0,07
76.	1,2-Диметил-4-этилбензол	1229,1	0,22
77.	1,2,4,5-Тетраметилбензол	1273,2	0,26
78.	1,2,3,5-Тетраметилбензол	1284,2	0,79

1	2	3	4	1	2	3	4
79.	1-Метил-3-бутилбензол	1289,2	0,27	93.	1,6-Диметилнафталин,		
80.	<i>n</i> -Пентилбензол и				1,3-диметилнафталин и		
	1-метил-4-бутилбензол	1291,7	0,17		2-метилбифенил	1700	3,94
81.	1-Метил-2-бутилбензол	1306,7	0,36	94.	1,5-Диметилнафталин	1725,0	0,89
82.	1,2-Диметил-4-пропил- бензол	1319,5	0,84	95.	1,8-Диметилнафталин	1778,7	0,20
83.	1,2,3,4-Тетраметил- бензол	1323,8	1,11	96.	1-Пропилнафталин	1744,1	0,88
84.	1,3-Диметил-5-бутил- бензол	1386,2	0,24		Сумма		26,03
85.	<i>n</i> -Гексилбензол	1391,6	0,46	97.	Индан	1217,9	0,02
86.	1,3-Диметил-5-пентил- бензол	1486,1	0,92	98.	Инден	1255,4	0,10
	Сумма		5,83	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
	Нафталиновые углеводороды				Всего идентифицировано		44,14
87.	Нафталин	1440,9	3,20		Неидентифицированные углево- дороды в парафино-нафтенно- олефиновой и ароматической частях		30,45
88.	2-Метилнафталин	1553,4	5,82		Кислородные и сернистые сое- динения		21,07
89.	1-Метилнафталин	1583,8	4,71		Потери и полимеры		4,34
90.	2-Этилнафталин	1652,2	1,42		Итого		100,0
91.	2,7-Диметилнафталин, 2,6-диметилнафталин, 1-этилнафталин и бифенил	1670,1	3,18				
92.	1,7-Диметилнафталин	1685,6	1,79				

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-кукерсита) 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., Кунигас К., Трикмаа 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 keemisiiridega 190—270° C ning jaotati see õhukesekiilise kromatograafia abil parafiinseks-nafteenseks-olefiinseks ja aromaatseks osaks ning hapnikuühendite kontsentraadiks. Kahe esimese grupi koostist uuriti Chrom-2 abil, kasutades 45 m pikkust 0,25 mm läbimõõduga kapillaarkolooni, mis oli kaetud polüfenüüleestriiga. 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.