

в значительно меньшем количестве. Это позволяет заключить, что теломеризационные процессы, в которых телогеном является алкен, в условиях проведения реакции не обладают каким-либо существенным влиянием.

Установлено, что конверсия непредельных кислот в побочных реакциях возрастает тогда, когда реакция приближается к равновесному состоянию, составляя 4—30% кислоты в зависимости от условий проведения опыта и структуры непредельной кислоты. Конверсия октена в побочных реакциях в то же время составляет не более 1—1,5%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С., Кууск А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 212 (1973).
2. Кууск А., Файнгольд С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 312 (1973).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
21/1 1975

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA TOIMETISED, 26. KÕIDE
KEEMIA * GEOLOOGIA. 1977, Nr. 2

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР. ТОМ 26
ХИМИЯ * ГЕОЛОГИЯ. 1977, № 2

УДК 665.452.2.002.61

Кай КУНИНГАС, К. УРОВ, Сильвия РАНГ, О. ЭЙЗЕН

О ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ КУКЕРСИТА

Kai KUNINGAS, K. UROV, Silvia RANG, O. EISEN. ALIFAATSETE SÜSIVESINIKE TEKKIMISE JÄRJESTUSEST KUKERSIIDI TERMILISEL LAGUNEMISEL

Kai KUNINGAS, K. UROV, Silvia RANG, O. EISEN. ON THE SEQUENCE OF FORMATION OF ALIPHATIC HYDROCARBONS DURING THE THERMAL DECOMPOSITION OF KUKERSITE-SHALE

В целях установления очередности образования компонентов сланцевой смолы проведено ступенчатое термическое разложение кукерсита в вакууме [1]. В настоящем исследовании приводятся результаты более детального анализа состава концентратов алифатических углеводородов, выделенных из смолы, образующейся на начальной стадии термолитизации сланца (при 360°C) и составляющей 43% общего потенциала смолы (образец I), и продукта завершающего этапа термических превращений (при температуре 400°), составляющего 13% смолы (образец II).

Анализирувавшиеся фракции выделены из смолы тонкослойной хроматографией по методике [2] на силикагеле L (40—100 мкм). Элюентом служил *n*-гексан. Состав фракций определен газохроматографически на «Хром-2» с использованием капиллярной колонки 45 м × 0,25 мм, покрытой полифениловым эфиром, при ступенчатом программировании темпе-

Состав фракций алифатических и нафтеновых углеводородов сланцевой смолы, образующейся на начальной (I) и конечной (II) стадиях термического разложения кукурсита

Углеводород	Содержание, вес. %		Углеводород	Содержание, вес. %	
	I	II		I	II
n-Алканы			n-2-Алкены		
n-Октан	0,14	0,05	транс-2-Нонен	0,08	0,04
n-Нонан	0,37	0,36	цис-2-Нонен	0,03	0,01
n-Декан	0,44	1,52	транс-2-Децен	0,08	0,15
n-Ундекан	0,93	4,70	цис-2-Децен	0,03	0,08
n-Додекан	2,59	8,28	транс-2-Ундецен	0,18	0,42
n-Тридекан	7,02	9,46	цис-2-Ундецен	0,09	0,27
n-Тетрадекан	6,29	7,07	транс-2-Додецен	0,46	0,81
n-Пентадекан	6,98	6,44	цис-2-Додецен	0,35	0,46
n-Гексадекан	3,94	2,65	транс-2-Тридецен	1,40	0,77
n-Гептадекан	2,30	0,94	цис-2-Тридецен	0,65	0,85
n-Октадекан	0,47	0,18	транс-2-Тетрадецен	1,09	0,83
Сумма	31,47	41,65	цис-2-Тетрадецен	1,74	1,00
Изоалканы			транс-2-Пентадецен	1,29	0,87
2-Метилнонан	0,05	0,09	цис-2-Пентадецен	0,69	0,62
2-Метилдекан	0,08	0,43	транс-2-Гексадецен	1,47	0,74
2-Метилундекан	0,12	0,37	цис-2-Гексадецен	0,71	0,34
2-Метилдодекан	0,39	0,50	транс-2-Гептадецен	0,65	0,22
2-Метилтридекан	1,51	0,68	цис-2-Гептадецен	0,29	0,07
2-Метилтетрадекан	0,41	0,37	Сумма	11,28	8,55
2-Метилпентадекан	0,27	0,50	n-4-, -5-, -6-, -7-, -8-Алкены		
Сумма	2,83	2,94	цис-6-Додецен	0,06	—
Циклогексаны			цис-5-Додецен	0,07	0,03
n-Пентилцикло-гексан	0,17	0,25	транс-4-, -5-, -6-, цис-4-Додецены	0,11	—
n-Гексилцикло-гексан	0,52	1,17	цис-6-Тридецен	0,47	0,07
n-Гептилцикло-гексан	1,05	1,41	цис-5-Тридецен	1,42	0,21
n-Октилцикло-гексан	1,04	1,12	транс-4-, -5-, -6-, цис-4-Тридецены		0,12
n-Нонилцикло-гексан	0,50	0,34	цис-5-, -6-, -7-Тетрадецены	0,57	—
Сумма	3,28	4,29	транс-4-, -5-, -6-, -7-, цис-4-Тетрадецены	2,34	0,82
Циклопентаны			цис-5-, -6-, -7-Пентадецены	0,12	0,09
n-Гексилцикло-пентан	0,10	0,25	транс-6-, -7-Пентадецены	2,74	0,90
n-Гептилцикло-пентан	0,34	0,71	транс-4-, -5-, цис-4-Пентадецены	1,47	0,51
n-Октилцикло-пентан	0,36	0,41	n-4-, -5-, -6-, -7-, -8-Гексадецены	3,71	0,97
n-Нонилцикло-пентан	0,25	0,32	n-4-, -5-, -6-, -7-, -8-Гептадецены	2,97	0,42
n-Децилцикло-пентан	0,24	0,25	Сумма	16,05	4,14
Сумма	1,29	1,94	Всего идентифицировано	83,66	87,68
n-1-Алкены *			Неидентифицированные углеводороды	16,34	12,32
n-1-Октен	0,10	0,02	Итого	100,00	100,00
n-1-Нонен	0,41	0,21			
n-1-Децен	0,32	0,82			
n-1-Ундецен	0,47	2,35			
n-1-Додецен	1,08	4,98			
n-1-Тридецен	3,10	4,21			
n-1-Тетрадецен	3,74	5,26			
n-1-Пентадецен	3,56	2,56			
n-1-Гексадецен	3,67	3,33			
n-1-Гептадецен	1,01	0,43			
Сумма	17,46	24,17			

* В сумме с n-3-алкенами, плохо отделяющимися при анализе от n-1-алкенов. Содержание n-3-алкенов низкое по сравнению с n-1-алкенами.

ратуры (45—150°). В качестве газа-носителя применялся гелий, деление газовых потоков на входе в колонку составляло примерно 1:200. Качественная интерпретация хроматограмм осуществлялась с помощью эталонных соединений и по индексам удерживания, приведенным в [3], количественная — методом внутренней нормализации. Результаты анализа приведены в таблице.

Из полученных данных явствует, что состав алифатических углеводородов, образующихся при термической деструкции кукурсита, заметно меняется в ходе процесса. Так, к начальной стадии термоллиза керогена приурочено образование основной массы *n*-алкенов с расположенной в средней части цепи двойной связью, которые, очевидно, берут начало от содержащихся в керогене углеродных цепей с функциональной группой или разветвлением в соответствующем положении. Средний молекулярный вес *n*-алканов, *n*-1-алкенов и *n*-2-алкенов в ходе деструкции уменьшается, а степень насыщенности алифатических углеводородов — возрастает. При этом, однако, *n*-1-алкенов, составляющих подавляющую часть олефинов сланцевой смолы, больше в смоле, образующейся на конечной стадии термоллиза, причем в их составе преобладают гомологи с четным числом атомов углерода в молекуле. Интересно, что в случае *n*-2-алкенов указанное явление более выражено в начале разложения.

Таким образом, исследование состава продуктов ступенчатого термического разложения кукурсита дает дополнительные данные о характере механизма термической деструкции керогена, а также открывает возможности для получения сланцевой смолы, обогащенной отдельными группами соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уров К., Бюл. Горючие сланцы, Таллин, № 6, 14 (1975).
2. Klement, I., J. Chromatogr., **91**, 705 (1974).
3. Ранг С., Эйзен О., Орав А., Кунингас К., Тийкмаа Т., Иванов А., Барабанов А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., **22**, 11 (1973).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
5/IV 1976