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/I 1975

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

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

> > https://doi.org/10.3176/chem.geol.1977.2.11

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 KUKERSITESHALE

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 термолиза сланца (при 360°С) и составляющей 43% общего потенциала смолы (образец I), и продукта завершающего этапа термических превращений (при температуре 400°), составляющего 13% смолы (образец II).

Анализировавшиеся фракции выделены из смолы тонкослойной хроматографией по методике [2] на силикагеле L (40—100 $m\kappa m$). Элюентом служил μ -гексан. Состав фракций определен газохроматографически на «Хром-2» с использованием капиллярной колонки 45 $m\times$ 0,25 mm, покрытой полифениловым эфиром, при ступенчатом программировании темпе-

caca reanti, reac-	Содержание, вес. %		обиданностистизацию	Содер	Содержание, вес. %	
Углеводород	-	1	Углеводород	1	1	
MAGE C HOMOLUBIO	I	II	возотвиоди кишатодиоти	I	II	
н-Алканы		пивиче	и-2-Алкены			
н-Октан	0.14	0,05	Shure an			
н-Нонан	0,37	0,36	транс-2-Нонен	0,08	0,04	
н-Декан	0,44	1,52	цис-2-Нонен	0,03	0,01	
н-Ундекан	0,93	4,70	транс-2-Децен	0,08	0,15	
н-Додекан	2,59	8,28	цис-2-Децен	0,03	0,08	
н-Тридекан	7,02	9,46	транс-2-Ундецен	0,18	0,42	
н-Тетрадекан	6,29	7,07	цис-2-Ундецен	0,09	0,27	
н-Пентадекан	6,98	6,44	транс-2-Додецен	0,46	0,81	
н-Гексадекан	3,94	2,65	цис-2-Додецен	0,35	0,46	
н-Гептадекан	2,30	0,94	транс-2-Тридецен	1,40	0,77	
н-Октадекан	0,47	0,18	цис-2-Тридецен	0,65	0,85 0,83	
Сумма	31,47	41,65	транс-2-Тетрадецен	1,09	1.00	
OF SHORIUS BROIL X	HIMOREA.	HETTOO .	цис-2-Тетрадецен транс-2-Пентадецен	1,29	0,87	
Изоалканы	Ollonoi	10 8 90	цис-2-Пентадецен	0,69	0,62	
2-Метилнонан	0,05	0,09	транс-2-Гексадецен	1,47	0,74	
2-Метилдекан	0,08	0,43	цис-2-Гексадецен	0,71	0,34	
2-Метилундекан	0,12	0,37	транс-2-Гептадецен	0,65	0,22	
2-Метилдодекан	0,39	0,50	иис-2-Гептадецен	0,29	0,07	
2-Метилтридекан	1,51	0,68	and 2 i chitageigen	0,20	0,01	
2-Метилтетрадекан	0,41	0,37	Сумма	11,28	8,55	
2-Метилпентадекан	0,27	0,50	ической деструкция керок			
Сумма	2,83	2,94	и-4-, -5-, -6-, -7-, -8-Алкень	THOU REL		
Циклогексаны			карбонатиой лише исе			
н-Пентилцикло-	100000	or board	цис-6-Додецен	0,06	WITTEN	
гексан	0,17	0,25	цис-5-Додецен	0,07	0,03	
н-Гексилцикло-	0.50		транс-4-, -5-, -6-,			
гексан	0,52	1,17	цис-4-Додецены	0,11		
н-Гептилцикло-	1.05	T	цис-6-Тридецен	0,47	0,07	
гексан	1,05	1,41	цис-5-Тридецен	1.40	0,21	
н-Октилцикло-	1.04	1.10	транс-4-, -5-, -6-,	1,42	0.10	
гексан	1,04	1,12	цис-4-Тридецены	0,57	0,12	
н-Нонилцикло-	0,50	0,34	цис-5-, -6-, -7-Тетрадецены	0,57		
Tekcan	0,00		транс-4-, -5-, -6-, -7-,	2,34	0,82	
Сумма	3,28	4,29	цис-4-Тетрадецены цис-5-, -6-, -7-Пентадецены	0.12	0,02	
Циклопентаны			транс-6-, -7-Пентадецены	2,74	0,90	
н-Гексилцикло-			транс-4-, -5-,	2,11	0,50	
пентан	0,10	0.25	цис-4-Пентадецены	1,47	0,51	
н-Гептилцикло-	0,10	0,20	н-4-, -5-, -6-, -7-,	.,	0,01	
пентан	0,34	0,71	-8-Гексадецены	3,71	0.97	
н-Октилцикло-	0,01	0,,,	н-4-, -5-, -6-, -7-,		-,-,-	
пентан	0.36	0,41	-8-Гептадецены	2,97	0,42	
н-Нонилцикло-	ocursio a	monte.				
пентан	0,25	0,32	Сумма	16,05	4.14	
н-Децилцикло-	7					
пентан	0,24	0,25		00.00	07.00	
Сумма	1,29	1,94	Всего идентифицировано	83,66	87,68	
	1,29	1,94	Неидентифицированные углеводороды	16,34	12,32	
н-1-Алкены *	e TRKH		углеводороды	10,01	12,02	
н-1-Октен	0,10	0,02	Итого	100,00	100,00	
н-1-Нонен	0,41	0,21	211010	100,00	100,00	
н-1-Децен	0,32	0,82				
н-1-Ундецен	0,47	2,35				
н-1-Додецен	1,08	4,98	pryckôro ropasouse, is a			
н-1-Тридецен	3,10	4,21	* В сумме с н-3-алкенам	и плоче	отполя	
н-1-Тетрадецен	3,74	5,26	щимися при анализе от н-1-а	TVOUDD (Оперия	
н-1-Пентадецен	3,56	2,56	ние н-3-алкенов низкое по ср			
н-1-Гексадецен	3,67	3,33	кенами.	difficultio	10 1 di	

кенами.

н-1-Гептадецен

Сумма

1,01

17,46

0,43

24,17

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 ана-

лиза приведены в таблице. Из полученных данных явствует, что состав алифатических углеводородов, образующихся при термической деструкции кукерсита, заметно меняется в ходе процесса. Так, к начальной стадии термолиза керогена приурочено образование основной массы *н*-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 *н*-алканов, *н*-1-алкенов и *н*-2-алкенов в ходе деструкции уменьшается, а степень насыщенности алифатических углеводородов — возрастает. При этом, однако, *н*-1-алкенов, составляющих подавляющую часть олефинов сланцевой смолы, больше в смоле, образующейся на конечной стадии термолиза, причем в их составе преобладают гомологи с четным числом атомов углерода в молекуле. Интересно, что в случае *н*-2-алкенов указанное явление более выражено в начале разложения.

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

пами соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уров К., Бюл. Горючие сланцы, Таллин, № 6, 14 (1975).

Klesment, I., J. Chromatogr., 91, 705 (1974).
Ранг С., Эйзен О., Орав А., Кунингас К., Тиикмаа 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