

А. ИВАНОВ, СИЛЬВИЯ РАНГ, О. ЭЙЗЕН, С. СТЕПИН

О СОСТАВЕ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ СМОЛЫ ДИКТИОНЕМОВОВОГО СЛАНЦА

Настоящая работа является продолжением исследования состава смол термической переработки различных сланцев, проводимого в нашей лаборатории [1]. В недрах Эстонской ССР имеются залежи двух видов горючих сланцев: кукурсита и диктионемового сланца. Запасы диктионемового сланца значительно превосходят запасы сланца-кукурсита, но он до сих пор не нашел промышленного применения из-за низкого содержания органического вещества (16—17%) и низкой теплотворной способности (—2000 ккал/кг).

Проблема использования диктионемового сланца имеет большое значение в связи с тем, что в настоящее время при открытой разработке залежей фосфорита (Маарду, Тоолсе) залегающие выше него пласты диктионемового сланца приходится удалять и направлять в отвал. Естественно, что вопрос о промышленном использовании диктионемового сланца можно решить лишь при наличии глубоких знаний о нем, в том числе и о составе продуктов его термической переработки.

По своему составу диктионемовый сланец резко отличается от сланца-кукурсита. По возрасту он более древний, и его органическое вещество претерпело более глубокие превращения исходного материала [2]. До настоящего времени работ, посвященных исследованию диктионемового сланца, немного. Авторами [3—6] уделено основное внимание исследованию химического состава минеральной части диктионемового сланца. В [6] проведен также элементный анализ органического вещества, определено соотношение $C/H=10,28$ для чистого его керогена и предложена формула последнего: $C_{324}H_{376}O_{35}S_7N_4$. В [7, 8] исследовалась возможность использования золы диктионемового сланца для производства стройматериалов и в [9] показана возможность сжигания его в кипящем слое. Состав газов разложения диктионемового сланца был исследован в [3, 10]. В [11, 12] изучался процесс термического разложения, определялись свойства смолы и групповой состав фракций, выкипающих до 200 и 200—300°С. Разложение диктионемового сланца на установке с твердым теплоносителем исследовалось в [13, 14]. Результаты исследования смолы, полученной на установке с твердым теплоносителем, приведены в [7]. Следует отметить, что во всех этих работах рассматривался диктионемовый сланец месторождения Маарду.

Как показали проведенные испытания, смола диктионемового сланца характеризуется низким содержанием парафиновых и высоким содержанием ароматических углеводородов и кислородных соединений. В газовом бензине и фракциях, выкипающих до 200°, преобладают олефиновые углеводороды (30—50%). Индивидуальный состав жидких продуктов термической переработки диктионемового сланца исследован не был.

Целью настоящей работы было изучение индивидуального состава углеводородной части смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, состав которой ранее вообще не изучался. В данном сообщении приводятся результаты исследования индивидуального состава газового бензина и фракций, выкипающих до 120°.

Экспериментальная часть

Полукоксование диктионемового сланца месторождения Тоолсе, предварительно размолотого на частицы размером не более 1,5 мм, проводили в лабораторной установке [15] в атмосфере азота. Сланец загружали в реторту в количестве 3 кг. Реторту нагревали со скоростью 2—3° в минуту до температуры 600°, после чего электрообогрев прекращали. Средний выход продуктов полукоксования девяти экспериментов был следующий: газовый бензин 0,15; смола 0,9; вода разложения 5,9; полукокк 90,1; газ и потери 2,95%. Столь низкий выход смолы объясняется тем, что в данном случае полукоксованию подвергалась необогащенная геологическая проба, содержащая значительные примеси породы. Содержание серы в суммарной смоле и газовом бензине, определенное методом [16], составляло соответственно 2,7 и 3,7%. Суммарная смола разгонялась при атмосферном давлении на фракции, выкипающие до 78° (I) и 78—120° (II). Выход этих фракций составлял соответственно 0,4 и 2,1%. Фракция, выкипающая до 120°, содержала 1,3% серы.

Исследование индивидуального состава газового бензина и названных фракций проводилось на хроматографе «Хром-31» с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры. Для анализа применялась 50-метровая колонка внутренним диаметром 0,25 мм. При анализе газового бензина в качестве стационарной жидкой фазы (СЖФ) использовался сквалан, а при анализе фракций I и II-полиэтиленгликоль 4000. Газом-носителем служил азот (скорость 0,5—1 мл/мин). Деление газовых потоков на входе в колонку составляло ~1 : 200. Качественная и количественная расшифровка хроматограмм описана ранее [1].

Фракции I и II дополнительно исследовали методом реакционной газовой хроматографии [17, 18] на приборе УХ-1, снабженном 6-метровой насадочной колонкой и микрореактором. В этом случае в качестве СЖФ применяли полиэтиленгликоль 4000, нанесенный на хромосорб W. Температура колонки при анализе I фракции была 80°, а при анализе II фракции 125°. Скорость газа-носителя (Н₂) составляла 50 мл/мин. Работа проводилась при четырех режимах: сперва пробу вводили прямо через колонку, а затем последовательно через микрореактор и колонку при температурах микрореактора 90, 190 и 320°. При 90° микрореактор заполняли 10%-ным палладиевым катализатором (2 мл), нанесенным на хромосорб W. При 190 и 320° применяли 5%-ный платиновый катализатор на силикагеле. Состав исследованных фракций определялся на основании сравнения результатов, полученных методами капиллярной и реакционной газовой хроматографии.

Результаты

Данные об индивидуальном составе газового бензина и фракций, выкипающих до 78° и 78—120°, смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе приведены в таблице.

Результаты анализа указывают на явно ненасыщенный характер газового бензина. В наибольшем количестве в нем представлены олефиновые углеводороды — 38,6%. Алканы содержатся в количестве 29,3%, ароматические углеводороды — 14%, а сернистые соединения — 5,9%. Основными компонентами газового бензина диктионемового сланца являются *n*-пентан (10%), бензол (6,6%) и толуол (7%). В большом количестве присутствуют метилмеркаптан (4,2%), суммарное количество циклоалканов (3,9%) и циклоалкенов (2,8%). Общее содержание углеводородов нормального строения — 40%.

Индивидуальный состав газового бензина и фракций, выкипающих до 78° (I) и 78—120° С (II), смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, %

Углеводород	Газовый бензин	Фракция I	Фракция II	Углеводород	Газовый бензин	Фракция I	Фракция II
1	2	3	4	1	2	3	4
н-Алканы				<i>транс</i> -1-Этил-2-метилциклопентан			
н-Пентан	10,11				0,19		
н-Гексан	4,40	7,78	0,28	Изопропилциклопентан	0,03		
н-Гептан	2,19	10,46		н-Пропилциклопентан	0,09		
н-Октан	0,70	2,50		Этилциклогексан	0,72		2,61
н-Нонан	0,23			1,3,5-Триметилциклогексан		1,74	
Всего н-алканов	17,63	20,74	0,28	Всего циклопентанов	2,60		11,23
Изоалканы				Всего циклогексанов	1,29	8,17	13,94
2,2-Диметилпропан	3,56			Всего циклоалканов	3,89	8,17	25,17
2-Метилбутан	1,34			1-Алкены			
2-Метилпентан	0,88	0,54		3-Метилбутен-1	0,56		
3-Метилпентан	0,54			н-Пентен-1	3,86		
2,2-Диметилпентан	0,89			2-Метилбутен-1	1,74		
2,3-Диметилпентан	0,20			4-Метилпентен-1	0,46		
3-Метилгексан	0,51	7,62	0,97	2-Метилпентен-1	0,64		
3-Этилпентан	0,23	8,00	0,70	н-Гексен-1	2,34		
2-Метилгексан				2,3-Диметилпентен-1	0,16		
2,2,4-Триметилпентан	0,58			5-Метилгексен-1	0,24		
2,4-Диметилгексан	0,13			3-Метилгексен-1	0,33		
2,2,3-Триметилгексан	0,29			н-Гептен-1	0,97		
3,3-Диметилгексан	0,79			4-Метил-2-пропилпентен-1	0,03		
2,3,4-Триметилпентан	0,30			2,4-Диметилгептен-1	0,07		
2,3,3-Триметилпентан	0,37			Всего 1-алкенов	11,40		
2-Метилгептан	0,02			Всего н-1-алкенов	7,17		
4-Метилгептан	0,26	3,24		2-Алкены			
3,4-Диметилгексан	0,11			<i>транс</i> -Бутен-2	3,67		
3-Этилгексан	0,32			<i>цис</i> -Бутен-2	2,24		
3-Метилгептан	0,20			<i>цис</i> -Пентен-2	2,57		
2,5-Диметилгептан			1,46	2-Метилбутен-2	4,23		
2,4-Диметилгептан	0,05			3-Метилпентен-2- <i>цис</i>	1,29		
4-Метилоктан	0,05			5-Метилгексен-2- <i>транс</i>	0,48		
2-Метилоктан		0,40		<i>транс</i> -Гептен-2	0,66		
Всего изоалканов	11,62	19,80	3,13	<i>цис</i> -Гептен-2	0,58		
Циклоалканы				Всего 2-алкенов	15,77		
Циклопентан	1,23			Всего н-2-алкенов	9,72		
Метилциклопентан	0,46		5,67	3-Алкены			
Циклогексан	0,50	6,20	4,11	<i>цис</i> -Гексен-3	1,07		
1,1-Диметилциклопентан				<i>транс</i> -Гексен-3	2,98		
Метилциклогексан	0,41			<i>транс</i> -Гептен-3	0,56		
<i>транс</i> -1,4-Диметилциклогексан	0,07		2,49	<i>цис</i> -Гептен-3	0,88		
<i>транс</i> -1,3-Диметилциклогексан			1,35	<i>транс</i> -Октен-3		0,67	
<i>транс</i> -1,2-Диметилциклогексан		0,23	2,62	<i>транс</i> -Нонен-3		0,57	
<i>цис</i> -1,3- и <i>цис</i> -1,4-Диметилциклогексан			0,51	<i>транс</i> -3,4-Диметилгексен-3	0,13		
<i>цис</i> -1,2-Диметилциклогексан			0,25	<i>цис</i> -3,4-Диметилгексен-3	0,09		
Этилциклопентан	0,09		5,56	Всего 3-алкенов	5,71	1,24	
<i>транс</i> -1-Этил-3-метилциклопентан	0,10			Всего н-3-алкенов	5,49	1,24	

1	2	3	4	1	2	3	4
Циклоолефины				Ароматические углеводороды			
Циклопентен	1,58			Бензол	6,59	16,29	7,28
Циклогексен	0,47	1,67	1,54	Толуол	7,01	2,08	32,35
3-Метилциклопентен-1			3,54	Этилбензол	0,14	0,10	2,11
1-Метилциклопентен-1		8,96	3,65	<i>para</i> -Ксилол	0,11	0,10	0,20
3-Этилциклопентен-1	0,22	3,63		<i>meta</i> -Ксилол	0,05	0,18	0,78
1-Этилциклопентен-1			0,54	<i>ortho</i> -Ксилол	0,10		0,08
3-Пропилциклопентен-1				Изопропилбензол			0,07
1-Пропилциклопентен-1			0,48	<i>n</i> -Пропилбензол			0,29
3- и 4-Метилциклогексены	0,50		1,23	Всего ароматических углеводородов	14,00	18,75	43,16
3-Изопентилциклопентен			0,71	Сернистые соединения			
1-Метилциклогексен-1	0,07			Метилмеркаптан	4,23		
Всего циклоолефинов	2,84	18,34	12,44	Тиофен	1,66	2,29	1,55
Диены				2-Метилтиофен			4,51
Бутадиен-1,2	2,87			3-Метилтиофен			1,60
<i>транс</i> -Пентадиен-1,3	0,49			Всего сернистых соединений	5,89	2,29	7,66
<i>цис</i> -Пентадиен-1,3	1,57			Итого:			
<i>транс</i> -Гексадиен-1,3	0,79			<i>n</i> -Алканы	17,63	20,74	0,28
Гептадиен-1,3		8,16		Изоалканы	11,62	19,80	3,13
Октадиен-1,3			3,31	<i>n</i> -Алкены	22,38	1,24	—
Всего диенов	5,72	8,16	3,31	Изоалкены и диены	16,22	8,16	3,31
				Циклоалканы	3,89	8,17	25,17
				Циклоалкены	2,84	18,34	12,44
				Ароматические углеводороды	14,00	18,75	43,16
				Всего углеводородов	88,58	95,20	87,49
				Сернистые соединения	5,89	2,29	7,66
				Идентифицировано	94,47	97,49	95,15
				Неидентифицировано	5,53	2,51	4,85
				Сумма:	100,00	100,00	100,00

Газовый бензин диктионемового сланца отличается от продуктов термической переработки кукурсита [19] и грузинского липтобиолита [20] меньшим содержанием углеводородов нормального строения и относительно большим содержанием углеводородов с разветвленной цепью и сернистых соединений.

Групповой состав I фракции следующий: *n*-алканы — 20,7%, изоалканы — 19,8%, циклопентены — 16,7% и ароматические углеводороды — 18,8%.

Основным компонентом этой фракции является бензол (16,3%). В большом количестве содержится гептадиен-1,3 (8,2%). Ненасыщенные углеводороды представлены в основном циклопентенами (16,7%). Алкенов с неразветвленной цепью сравнительно немного (1,2%), углеводороды с шестичленными циклами представлены в основном циклогексаном (6,2%) и циклогексенном (1,7%).

Основными компонентами II фракции являются ароматические углеводороды (43,2%). Среди них преобладают бензол (7,3%) и толуол (32,4%).

Ненасыщенные углеводороды представлены в основном циклопентенами (10,9%), а диеновые углеводороды — октадиеном-1,3 (3,3%). Следует отметить также относительно высокое (7,7%) содержание сернистых соединений.

В газовом бензине идентифицировано 80 компонентов, во фракции, выкипающей до 78°, — 25 компонентов и во фракции 78—120° — 38 компонентов, что составляет примерно 95% этих фракций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ранг С., Эйзен О., Орав А., Куннингас К., Иванов А., Барабанов А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 12 (1972).
2. Разработка и использование запасов горючих сланцев. Труды I симпозиума ООН по разработке и использованию запасов горючих сланцев, Таллин, 1970.
3. Киррет О., Поликарпов Н., Луцковская Н., Валдек Р., Эйзен Ю., Изв. АН ЭССР, Сер. техн. и физ.-матем. наук, 6, 170 (1957).
4. R ä g o N., Beiträge zur Kenntnis des estländischen Dictyonemaschiefers, Tartu Uli-kooli toimetused, Seeria A, XIII, Tartu, 1928.
5. Kirret O., Gerassimov N., Tikk A., Diktioneema kiltkivi termilisest lagun-damisest, Teaduslik-tehniline kogumik, 10, 47 (1948).
6. Киррет О., Кох Р., Рюндад Л., Изв. АН ЭССР, Сер. техн. и физ.-матем. наук, 8, 4 (1959).
7. Уус Э., Сийрак М., Сийрде Э., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 185 (1960).
8. Уус Э., Суурталь А., Сийрде Э., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 185 (1960).
9. Лээне Р., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 16, 100 (1967).
10. Степанов И., Риккен В., Изв. АН ЭССР, Сер. техн. и физ.-матем. наук, 6, 184 (1957).
11. Сийрде А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 73 (1956).
12. Сийрде А., Тр. Таллинск. политехн. ин-та, Сер. А, № 97 (1958).
13. Эленурм А., Автореф. канд. дисс., Таллин, 1960.
14. Кылль А., Лаус Т., Эленурм А., Горючие сланцы, Химия. Технология, вып. 3, Таллин, 1959.
15. Эйзен О., Риккен Ю., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 16, 108 (1967).
16. Михельсон В. Я., Методы анализа горючих сланцев и продуктов их перера-ботки, Таллин, 1961, с. 40.
17. Эйзен О. Г., Иванов А. Н., Тезисы докладов на I Всесоюзном симпозиуме по реакционной газовой хроматографии, Таллин, 1971, с. 23.
18. I w a n o w A., Eisen O., J. Chromatogr., 69, 53 (1972).
19. Эйзен О., Автореф. докт. дисс., Таллин, 1967.
20. Орав А., Автореф. канд. дисс., Таллин, 1972.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/II 1973

A. IVANOV, SILVIA RANG, O. EISEN, S. STJOPIN

DIKTUONEEMAKILDAOLI KERGEMATE FRAKTSIOONIDE KOOSTISEST

Toolse diktüoneemakilda poolkoksistamisel laboratoorses seadmes saadud õlist destil-leeriti fraktsioonid keemspiiridega kuni 78° ja 78—120° C. Nende fraktsioonide ja pool-koksistamisel kogutud gaasbenssiini koostist uuriti reaktsiooni- ja kapillaargaasi-kromatograafia abil. Gaasbenssiinis määrati kvantitatiivselt 80, fraktsioonis kuni 78° 25 ja fraktsioonis 78—120° 38 komponenti, mis analüüsitud fraktsioonist moodustavad 95%. Peamisteks komponentideks nendes fraktsioonides on benseen ja toluen.

A. IVANOV, SILVIA RANG, O. EISEN, S. STYOPIN

COMPOSITION OF THE LOW-BOILING FRACTIONS OF
DICTYONEMA SHALE OIL

The individual composition of dictyonema shale oil (the Toolse deposit) tar fractions boiling at up to 78° and 78—120° C, as well as of gas naphtha was investigated by capillary and reaction gas chromatography. 80 components were identified in gas naphtha, 25 components in the fraction boiling at up to 78°, and 38 components in the fraction boiling at 80—120°. The main components were stated to be benzene and toluene.