

EESTI NSV TEADUSTE AKADEEMIA

TOIMETISED

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК ЭСТОНСКОЙ ССР

KEEMIA
GEOLOOGIA
ХИМИЯ
ГЕОЛОГИЯ

23 | 1

1974

KIRJASTUS «PERIOODIKA» TALLINN
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ПЕРИОДИКА» ТАЛЛИНН

Сильвия РАНГ, Анне ОРАВ, А. ИВАНОВ, О. ЭЙЗЕН, С. СТЕПИН

О СОСТАВЕ ФРАКЦИИ СМОЛЫ ДИКТИОНЕМОВОВОГО СЛАНЦА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТООЛСЕ, ВЫКИПАЮЩЕЙ В ПРЕДЕЛАХ 120—190°С

Настоящая работа является продолжением исследования [1].

Фракция, выкипающая в пределах 120—190°С, выделялась из суммарной смолы ректификацией под вакуумом. Разделительная способность ректификационной колонки была 6—7 ТТ. Пересчет температур кипения на нормальное атмосферное давление производился по методике Коллерова [2]. Для предотвращения разложения смолы в систему через капилляр подавался углекислый газ. Выход фракции, выкипающей в пределах 120—190°, составлял 16,8 вес. % от суммарной смолы. Перед определением индивидуального состава фракцию 120—190° разделяли методом жидкостно-адсорбционной хроматографии [3] на парафино-нафтено-олефиновую и ароматическую части, а также на кислородные и сернистые соединения. В качестве адсорбента применялся силикагель марки «Л» активностью 8,7 мл бензола на 100 г силикагеля [4]. Хроматографирование осуществлялось при температуре около 0°, вытеснителем служил этиловый спирт. Фракции собирались по 0,5 мл в пикнометры, находившиеся в твердой углекислоте. Переходные зоны между группами определялись по показателю преломления, а также анализом проб на 80-метровой капиллярной колонке. Групповой состав фракции 120—190° следующий: парафино-нафтено-олефиновые углеводороды 16,9, ароматические углеводороды — 63,9, кислородные и сернистые соединения — 9,6, потери и полимеры — 9,6%.

Индивидуальный состав указанных первых двух групп определялся методом капиллярной газовой хроматографии на приборе «Хром-2» с пламенно-ионизационным детектором и программированием температуры колонки. Использовалась колонка длиной 80 м и внутренним диаметром 0,25 мм. Стационарная жидкая фаза — полиэтиленгликоль 4000. Газом-носителем служил азот со скоростью 0,5—1 мл/мин, деление газовых потоков на входе в колонку составляло ~1:200.

Качественная и количественная расшифровка хроматограмм описана ранее [5].

Хроматограммы парафино-нафтено-олефиновой и ароматической частей изображены на рис. 1, 2.

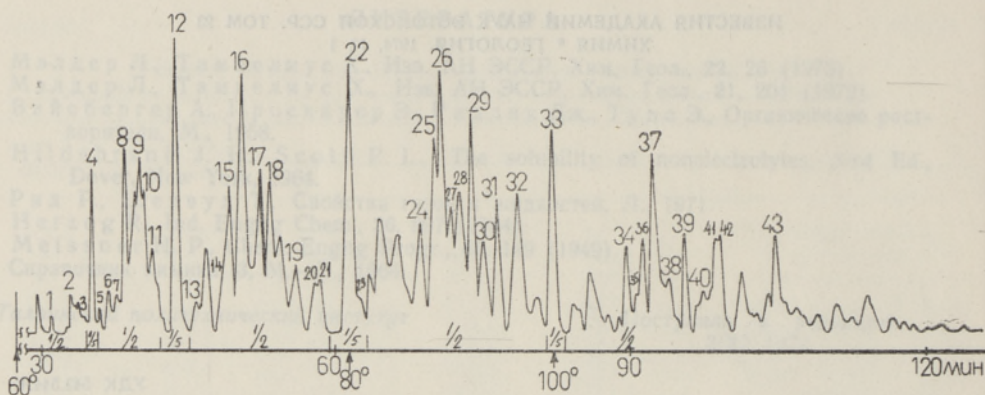


Рис. 1. Хроматограмма парафино-нафто-олефиновой части фракции смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 120—190° С. Пики обозначены соответственно таблице.

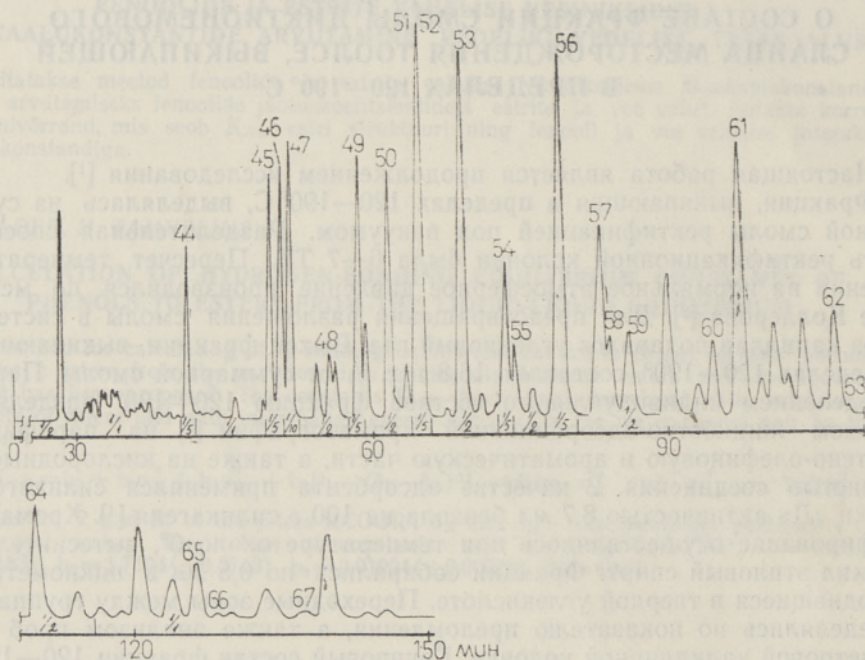


Рис. 2. Хроматограмма ароматической части фракции смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 120—190° С. Температура колонки 100°.

Пики обозначены соответственно таблице.

Результаты и их обсуждение

Данные об индивидуальном составе фракции смолы диктионемового сланца, выкипающей в пределах 120—190°, рассчитаны по результатам анализа вышеуказанных групп и приведены в таблице. Всего обнаружено 69 соединений, составляющих 72,5% от фракции. Основными компонентами являются ароматические углеводороды — 1,2- и 1,3-диметилбензолы (соответственно 5,3 и 7,3%), 1-метил-3-этил- и 1-метил-4-этилбен-

Индивидуальный состав фракции смолы диктионемового сланца месторождения Тоолсе, выкипающей в пределах 120—190° С

Номер	Углеводород	Содержание, вес. %	Номер	Углеводород	Содержание, вес. %
1	<i>n</i> -Гептан	<0,05	43	<i>n</i> -Додекан	0,2
2	1-Гептен	0,1	44	Толуол	3,3
3	1-Метилциклопентен-1	<0,05	45	Этилбензол	3,2
4	<i>n</i> -Октан	0,4	46	1,4-Диметилбензол	3,3
5	2,4-Диметилгептан	0,1	47	1,3-Диметилбензол	7,3
6	Циклогексен	0,1	48	Изопропилбензол	0,3
7	<i>транс</i> -4-Октен	0,1	49	1,2-Диметилбензол	5,3
8	1-Октен и <i>транс</i> -3-октен	0,3	50	<i>n</i> -Пропилбензол	1,7
9	<i>транс</i> -2-Октен	0,3	51	1-Метил-4-этилбензол	} 8,1
10	3-Метилциклогексен-1	0,3	52	1-Метил-3-этилбензол	
11	<i>цис</i> -2-Октен и 2-этилциклопентен-1	0,2	53	1,3,5-Триметилбензол	2,7
12	<i>n</i> -Нонан и этилциклогексан	1,3	54	1-Метил-2-этилбензол	3,1
13	1-Метилциклогексен-1	0,1	55	1-Метил-3-изопропилбензол	0,4
14	3-Пропилциклопентен-1	0,1	56	1,2,4-Триметилбензол	7,5
15	<i>транс</i> -4-Нонен	0,4	57	1-Метил-3-пропилбензол	2,4
16	1-Нонен	0,7	58	1-Метил-2-изопропилбензол и 1-метил-4-пропилбензол	0,9
17	2-Метилнонан и 1-пропилциклопентен-1	0,4	59	<i>n</i> -Бутилбензол и 1,4-диэтилбензол	1,1
18	<i>транс</i> -2-Нонен	0,4	60	1-Метил-2-пропилбензол	0,8
19	<i>цис</i> -2-Нонен	0,2	61	1,2,3-Триметилбензол	2,9
20	3-Этилциклогексен-1	0,1	62	Изоамилбензол	1,2
21	Пропилциклогексан и 4-этилциклогексен-1	0,1	63	1,2-Диметил-4-этилбензол	0,2
22	<i>n</i> -Дека	1,6	64	Индан	1,3
23	1-Этилциклогексен-1	0,2	65	<i>n</i> -Амилбензол	0,4
24	<i>транс</i> -4- и <i>транс</i> -5-Децины	0,3	66	1,2,4,5-Тетраметилбензол	0,1
25	<i>транс</i> -3-, <i>цис</i> -4- и <i>цис</i> -5-Децины	0,4	67	1,2,3,5-Тетраметилбензол	0,2
26	1-Децен и <i>цис</i> -3-децен	0,6	68	1,2,3,4-Тетраметилбензол	0,6
27	1-Бутилциклопентен-1	0,3	69	<i>n</i> -Гексилбензол	0,2
28	2-Метилдекан	0,4		Сумма	72,5
29	<i>транс</i> -2-Децен	0,4		Всего <i>n</i> -алканов	4,6
30	3-Пропилциклогексен-1	0,3		Всего 1-алкенов	2,1
31	<i>цис</i> -2-Децен и 1-пропилциклогексен-1	0,3		2-алкенов	2,2
32	Бутилциклогексан	0,4		3,4,5-алкенов	1,7
33	<i>n</i> -Ундекан	1,1		Всего <i>n</i> -алкенов	6,0
34	<i>транс</i> -4- и <i>транс</i> -5-Ундецен	0,2		Всего ароматических углеводородов	58,5
35	<i>цис</i> -5-Ундецен	0,1		Всего изоалканов и циклических углеводородов	3,4
36	<i>цис</i> -4- и <i>транс</i> -3-Ундецен	0,2		Идентифицировано	72,5
37	1-Ундецен и <i>цис</i> -3-ундецен	0,4		Неидентифицировано	27,5
38	1-Пентилциклопентен-1	0,2		Сумма	100,0
39	<i>транс</i> -2-Ундецен	0,2			
40	3-Бутилциклогексен-1	0,1			
41	<i>цис</i> -2-Ундецен	0,2			
42	1-Бутилциклогексен-1	0,2			

золы (в сумме 8,1%) и 1,2,4-триметилбензол (7,5%). В больших количествах присутствуют также 1,4-диметилбензол (3,3%), этилбензол (3,2%), 1,3,5-триметилбензол (2,7%), 1-метил-2-этилбензол (3,1%), 1-метил-3-пропилбензол (2,4%) и 1,2,3-триметилбензол (2,9%). Суммарное содержание ароматических углеводородов 58,5%, *n*-алканов — 4,6%, *n*-алкенов — 6,0%, изоалканов и циклических углеводородов — 3,4%. Из приведенных результатов следует, что с увеличением молекулярного веса компонентов содержание парафинов, нафтенных и олефиновых резко падает, а содержание ароматических соединений увеличивается. Нор-

мальные 1-алкены и остальные изомеры *n*-алкенов присутствуют в почти равных количествах.

Фракция 120—190° смолы диктионемового сланца отличается от соответствующей фракции смолы туннельных печей более высоким содержанием (почти в десять раз) ароматических и сернистых соединений и меньшим содержанием (почти в пять раз) алканов и алкенов. Следует отметить также более равномерное распределение изомерных *n*-алкенов по сравнению со смолой сланца-кукерсита, полученной в туннельных печах.

В последнем случае содержание *n*-1-алкенов превышает количество остальных изомеров *n*-алкенов почти в два раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А., Ранг С., Эйзен О., Степин С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 301 (1973).
2. Коллеров Д., Житецкая В., Химия и технология горючих сланцев и продуктов их переработки, вып. 3, Л., 1955.
3. Топчиев А. В., Исакова Э. Х., Мусаев И. А., Галперн Г. Д., ХТТМ, № 11, 26 (1957).
4. Ландсберг Г. С., Казанский Б. А. и др., Определение индивидуального состава бензинов прямой гонки комбинированным методом, М., 1959.
5. Ранг С., Эйзен О., Орав А., Кунингас К., Иванов А., Барабанов А., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 21, 12 (1972).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/II 1973

Silvia RANG, Anne ORAV, A. IVANOV, O. EISEN, S. STJOPIN

TOOLSE DIKTUONEEMAKILDAOLI FRAKTSIOONI 120—190° C KOOSTISEST

Toolse diktüoneemakilda poolkoksistamisel laboratoorses seadmes saadud õlist destilleeriti temperatuurivahemikus 120—190° C keev fraktsioon, mis silikageelil «L» vedeliku-adsorbentkromatograafilisel meetodil jaotati gruppideks. Viimaste individuaalne koostis määrati kapillaargaasikromatograafia abil seadmel «Chrom-2», kasutades 80 m pikkust 0,25 mm läbimõõduga polüetüleenglükooliga 4000 kaetud kapillaarkolonni.

Identifitseeriti 69 süsivesinikku, mis uuritavast fraktsioonist moodustavad 72,5%. Peamisteks komponentideks on aromaatsed süsivesinikud 1,2- ja 1,3-dimetüülbenseenid, 1-metüül-3-etüül- ja 1-metüül-4-etüülbenseenid ning 1,2,4-trimetüülbenseen. Üldse on 58,5% fraktsioonist aromaatsed süsivesinikud.

Silvia RANG, Anne ORAV, A. IVANOV, O. EISEN, S. STJOPIN

COMPOSITION OF THE TOOLSE DICTYONEMA SHALE OIL FRACTION 120—190° C

The dictyonema shale oil fraction 120—190° C was divided into groups by the liquid adsorption column chromatography on silicagel «L». The groups were analyzed by gas chromatography on a capillary column of 80 m × 0.25 mm coated with polyethylene glycol 4000. 69 hydrocarbons were determined quantitatively. The main components are aromatic hydrocarbons — 1,2- and 1,3-dimethylbenzenes, 1-methyl-3-ethyl- and 1-methyl-4-ethylbenzenes and 1,2,4-trimethylbenzene. The total amount of aromatic hydrocarbons is 58.5 per cent.