

УДК 552.57: 54.02

DOI: 10.15372/KhUR20170610

## Углеводороды в продуктах термогидролитической трансформации сапропелитов

В. Ю. РОКОСОВА, П. В. ГОРЮНОВА, Ю. В. РОКОСОВ, Н. Н. РОКОСОВА, С. А. СОЗИНОВ

Институт углехимии и химического материаловедения  
Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН,  
Кемерово, Россия

E-mail: chemgeo@rambler.ru

(Поступила 01.10.17)

### Аннотация

С применением метода хромато-масс-спектрометрии установлен качественный и количественный состав углеводородов, образующихся при термогидролитической трансформации сапропелитов месторождений Кушмурунское (Казахстан) и Майомингское (Китай). Обнаружено, что термогидролитические превращения органической массы этих сапропелитов при 400 °С в водно-щелочной среде примерно на 40–60 % связаны с формированием нейтральных и кислых гетероатомных соединений и лишь на 5–10 % – парафино-нафтенно-ароматических углеводородов, преимущественно алканов ( $C_{12}$ – $C_{27}$  и  $C_{12}$ – $C_{31}$ ), алкенов ( $C_{13}$ – $C_{23}$  и  $C_{14}$ – $C_{27}$ ) нормального строения, а также ароматических и нафтенно-ароматических компонентов. Отмечено, что, в отличие от продуктов безводного пиролиза, продукты термогидролиза содержат больше мононенасыщенных олефинов с различным положением двойной связи. Исходя из состава углеводородов-биомаркеров сделаны выводы об их связи с литогенетической зрелостью органической массы сапропелитов, а также о морском происхождении исходной биомассы из липидных структурных элементов.

**Ключевые слова:** сапропелиты, термогидролитическая трансформация, углеводороды, хромато-масс-спектрометрия, биомаркеры

### ВВЕДЕНИЕ

Оптимальными условиями извлечения органического вещества сапропелитов можно считать их термогидролитическую обработку в сверхкритических водных и водно-органических средах при температурах 400–415 °С [1, 2]. Недавние достижения в теории структурно-молекулярного строения сапропелитов [3, 4] могут быть использованы для развития методов оценки их химико-технологических свойств по молекулярному составу продуктов термогидролитической обработки в водных средах [5]. Исследования горючих сланцев Кузбасса и Монголии показали [6], что тер-

могидролитические превращения органической массы этих сапропелитов при 400 °С в водно-щелочной среде на 30–40 % связаны с формированием парафино-нафтенно-ароматических углеводородов – преимущественно алканов ( $C_{10}$ – $C_{31}$ ) и алкенов ( $C_{14}$ – $C_{28}$ ) нормального строения.

Цель данной работы – выявление закономерностей распределения и особенностей состава основных углеводородных продуктов, образующихся при термогидролитической переработке сапропелитов месторождений Казахстана и Китая в условиях, близких к оптимальным (400 °С, 1 ч) по извлекаемости органического вещества.

ТАБЛИЦА 1

Сравнительные результаты разделения продуктов термогидролиза сапропелитов

Сапропелиты	Выходы фракций, % в расчете на органическую массу		
	Парафино-нафтено-ароматические	Нейтральные гетероатомные	Кислые гетероатомные
Кушмурунский	9.7	20.8	29.3
Майомингский	5.9	22.8	15.2

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили сапропелиты Кушмурунского месторождения Тургайского бассейна Казахстана (зольность 29.2 %; состав горючей массы, %: С 72.1, Н 9.5, N 3.4, S 0.7, O 14.3) и китайского месторождения Майоминг (зольность 73.7 %; состав горючей массы, %: С 79.4, Н 9.6, N 1.0, S 1.7, O 8.3).

Продукты термогидролитической трансформации сапропелитов получали во вращающемся автоклаве вместимостью 0.5 л из стали IX18H10T, снабженном термопарой, вентилем высокого давления и манометром. В автоклав загружали 10 г исследуемого образца, 300 мл 5 % водного раствора КОН, газообразный азот (5 МПа) и нагревали при вращении (200 мин<sup>-1</sup>) в электропечи за 50–60 мин до температуры 400 °С. Температура в автоклаве поддерживалась в пределах ±2 °С от заданной в течение 1 ч. Затем автоклав при перемешивании содержимого охлаждали до 40 °С и разгружали. Жидкие и твердые продукты извлекали из автоклава и профильтровывали на стеклянном фильтре. Осадок на фильтре промывали диэтиловым эфиром (150 мл). Нейтральные продукты разложения исследуемого образца отделяли от общей реакционной массы экстрагированием диэтиловым эфиром из щелочного раствора.

Растворимые в водной щелочи продукты (кислые гетероатомные соединения) после нейтрализации 2 % раствором соляной кислоты экстрагировали диэтиловым эфиром.

Колоночную хроматографию нейтральных продуктов осуществляли на необработанном силикагеле (100–160 мкм); высота колонки 50 см, диаметр 2.5 см. Первую фракцию для отделения парафино-нафтено-ароматических компонентов элюировали гексаном (300 мл), вторую – диэтиловым эфиром (300 мл, для отделения нейтральных гетероатомных соединений).

Выходы смесей соединений из продуктов термогидролитической переработки сапропелитов приведены в табл. 1.

Фракции парафино-нафтено-ароматических компонентов анализировали на газовом хроматографе Agilent 6890N с масс-селективным детектором 5973. Условия разделения: газ-носитель гелий; колонка HP-5MS, 30 м × 25 мм; температура испарителя 250 °С, повышение температуры колонки от 50 °С (3 мин) до 250 °С со скоростью 2 °С/мин и с выдержкой 2 ч при 250 °С. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Идентификацию индивидуальных соединений различных классов и их гомологов проводили по наиболее информативным фрагментарным ионам, характерным для *n*-алканов и изопреноидов (*m/z* 57 и 99), алкилциклогексанов (*m/z* 83), алкилбензолов (*m/z* 91), *n*-алкенов (*m/z* 97), гопапов (*m/z* 191 и 369), стеранов (*m/z* 217) и диастеранов (*m/z* 232 и 259). Индивидуальные соединения и их гомологи определяли по масс-спектрам при помощи информационно-поисковых систем AMDIS и ChemStation.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ масс-хроматограмм фракций парафино-нафтено-ароматических компонентов, полученных из кушмурунского и майомингского

ТАБЛИЦА 2

Содержание (в %) и диапазон распределения (C<sub>n</sub>–C<sub>m</sub>) прямоцепных углеводов во фракции парафино-нафтено-ароматических компонентов, полученной из сапропелитов

Углеводы	Сапропелиты	
	кушмурунский	майомингский
<i>n</i> -Алканы	25 (C <sub>12</sub> –C <sub>27</sub> )	57 (C <sub>12</sub> –C <sub>31</sub> )
<i>n</i> -Алкены	20 (C <sub>13</sub> –C <sub>23</sub> )	18 (C <sub>14</sub> –C <sub>27</sub> )

ТАБЛИЦА 3

Алкилароматические и нафтено-ароматические углеводороды в продуктах термогидролитической трансформации кушмурунского сапропелита



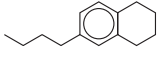
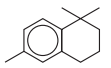
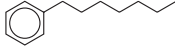
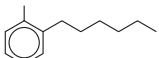
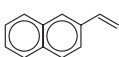
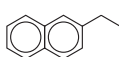
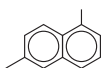
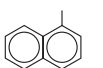
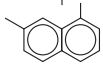
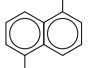
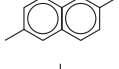
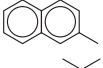
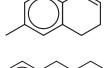

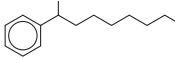

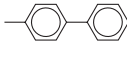
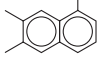
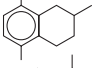

№ п/п	Компоненты	Формула	Время выхода, мин	Относительное содержание, %
1	1-Метилнафталин $C_{11}H_{10}$ (М.в. 142)		32.06	0.24
2	2-Метилнафталин $C_{11}H_{10}$ (М.в. 142)		33.11	0.20
3	1,2,3,4-Тetraгидро-6-пропилнафталин $C_{13}H_{18}$ (М.в. 174)		35.89	0.07
4	1,2,3,4-Тetraгидро-1,1,6-триметил- нафталин $C_{13}H_{18}$ (М.в. 174)		36.28 36.82	0.20 0.22
5	<i>n</i> -Гептилбензол $C_{13}H_{20}$ (М.в. 176)			
6	1-Метил-2- <i>n</i> -гексилбензол $C_{13}H_{20}$ (М.в. 176)		37.15	0.11
7	2-Этилнафталин $C_{12}H_{10}$ (М.в. 154)		37.60	0.20
8	2-Этилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		38.40	0.46
9	1,6-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		39.10	0.64
10	1,4-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		39.94	0.47
11	1,7-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		40.12	0.12
12	1,5-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		41.10	0.32
13	2,6-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		41.28	0.21
14	1,3-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		42.00	0.49
15	1,2-Дигидро-1,1,6-триметилнафталин $C_{13}H_{16}$ (М.в. 172)		42.98	0.48
16	<i>n</i> -Октилбензол $C_{14}H_{22}$ (М.в. 190)		43.21	0.75
17	2-Фенилоктан $C_{14}H_{22}$ (М.в. 190)		43.50	0.34
18	Аценафтен $C_{12}H_{10}$ (М.в. 154)		43.76	0.69
19	4-Метил-1,1'-бифенил $C_{13}H_{12}$ (М.в. 168)		44.59	0.47
20	1,6,7-Триметилнафталин $C_{13}H_{14}$ (М.в. 170)		46.61	0.76
21	1,4-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин $C_{13}H_{16}$ (М.в. 172)		47.00	0.47
22	1,4,6-Триметилнафталин $C_{13}H_{14}$ (М.в. 170)		47.54	0.20

ТАБЛИЦА 3 (ОКОНЧАНИЕ)

№ п/п	Компоненты	Формула	Время выхода, мин	Относительное содержание, %
23	Флуорен C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> (М.в. 166)		49.44	1.61
24	2,3,6-Триметилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> (М.в. 170)		49.80	0.25
25	1-Аллилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> (М.в. 168)		50.09	0.72
26	1-Изопропенилнафталин C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> (М.в. 168)		50.26	0.23
27	2-Метил-1,1'-бифенил C <sub>13</sub> H <sub>12</sub> (М.в. 168)		50.48	1.09
28	2,2'-Диметилбифенил C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> (М.в. 182)		51.73	0.43
29	2-Этил-1,1'-бифенил C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> (М.в. 182)		53.62	0.43
30	9-Метил-9Н-флуорен C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> (М.в. 180)		56.20	1.17
31	4,4'-Диметилбифенил C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> (М.в. 182)		58.76	0.75
32	Фенантрен C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (М.в. 178)		59.88	0.45
33	Антрацен C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> (М.в. 178)		60.40	0.72
34	2,2',5,5'-Тетраметил-1,1'- бифенил C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> (М.в. 210)		63.91	0.22
35	1-Метилантрацен C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> (М.в. 192)		66.36	0.66

кого сапропелитов, выявил смесь углеводородных компонентов, которым отвечают примерно 120 и 100 основных пиков соответственно. Необходимо подчеркнуть, что в продуктах термогидролитической переработки сапропелитов идентифицировано множество непредельных алифатических соединений. Точное местонахождение двойных связей в алкильной цепочке по данным масс-спектрометрии выявить затруднительно, но само их наличие и разнообразное расположение очевидны. Метод детектирования ионов с  $m/z$  97 позволил зарегистрировать многочисленные пики мононепредельных соединений со временами удерживания, отличающимися от времени удерживания изомерного предельного алкана в сторону как больших, так и меньших значений.

Данные о содержании прямоцепных углеводородов во фракциях приведены в табл. 2.

В заметных количествах в этих фракциях также содержатся алкилароматические, нафтоароматические, алкилциклические и разветвленные (изопреноидные) углеводороды (до 20 % во фракции, полученной из кушмурунского сапропелита, и примерно 15 % – из майомингского сапропелита). Доля неидентифицируемых парафино-нафто-ароматических компонентов в случае кушмурунского сапропелита составляет 35 %, майомингского – 10 %.

В продуктах термогидролитической переработки кушмурунского сапропелита обнаружены *n*-гептилциклогексан, 2,6,10-триметилдодекан, 1-октилциклопентен-1, *n*-нонилцик-

ТАБЛИЦА 4

Алкилароматические и нафто-ароматические углеводороды в продуктах термогидролитической трансформации майомингского горючего сланца























№ п/п	Компоненты	Формула	Время выхода, мин	Относительное содержание, %
1	1,2,3,4-Тetraгидро-1,1,6-нафталин $C_{13}H_{18}$ (М.в. 174)		36.26	0.02
2	2-Этилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		38.38	0.09
3	1,6-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		39.04	0.08
4	1,4-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		39.94	0.14
5	1,7-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		40.12	0.06
6	2,6-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		41.27	0.04
7	1,3-Диметилнафталин $C_{12}H_{12}$ (М.в. 156)		41.98	0.09
8	Аценафтен $C_{12}H_{10}$ (М.в. 154)		43.70	0.20
9	1,2,3,4-Тetraгидро-5,6,7-тетраметил- нафталин $C_{14}H_{20}$ (М.в. 188)		46.13	0.33
10	1,6,7-Триметилнафталин $C_{13}H_{14}$ (М.в. 170)		46.58	0.41
11	1,4-Дигидро-2,5,8-триметилнафталин $C_{13}H_{16}$ (М.в. 172)		46.96	0.30
12	1,4,6-Триметилнафталин $C_{13}H_{14}$ (М.в. 170)		47.49	0.26
13	Флуорен $C_{13}H_{10}$ (М.в. 166)		49.40	0.58
14	1,6,7-Триметилнафталин $C_{13}H_{14}$ (М.в. 170)		49.77	0.27
15	1-Аллилнафталин $C_{13}H_{12}$ (М.в. 168)		50.06	0.80
16	1-Изопропенилнафталин $C_{13}H_{12}$ (М.в. 168)		50.22	0.37
17	2-Метилбифенил $C_{13}H_{12}$ (М.в. 168)		50.43	0.88
18	2,2'-Диметилбифенил $C_{14}H_{14}$ (М.в. 182)		51.70	0.42
19	1,2,3,4-Тетраметилнафталин $C_{14}H_{16}$ (М.в.184)		55.31	0.43
20	4,4'-Диметилбифенил $C_{14}H_{14}$ (М.в.182)		56.16	2.35
21	2,4-Диметилбифенил $C_{14}H_{14}$ (М.в.182)		57.54	1.74
22	1-Метил-3-(3-метилбензил)бензол $C_{15}H_{16}$ (М.в.196)		58.29	1.02

ТАБЛИЦА 4 (ОКОНЧАНИЕ)

№ п/п	Компоненты	Формула	Время выхода, мин	Относительное содержание, %
23	2,2'-Диметилбифенил $C_{14}H_{14}$ (М.в.182)		58.73	0.55
24	Фенантрен $C_{14}H_{10}$ (М.в.178)		59.86	0.20
25	Антрацен $C_{14}H_{10}$ (М.в.178)		60.36	0.40
26	3,5-Диметил-1-(фенилметил)бензол $C_{15}H_{16}$ (М.в. 196)		61.68	0.27
27	1-Метилантрацен $C_{15}H_{12}$ (М.в.192)		66.33	0.65
28	1,1,7,8,12-Пентаметил-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрен $C_{19}H_{28}$ (М.в. 256)		75.06	0.90

логексан, 1-(1,5-диметилгексил)-4-(метилпентил)циклогексан, (1-этилдecil)циклогексан, 2,6,10,14-тетраметилгексадекан. Среди продуктов термогидролитической переработки майомингского сапропелита зарегистрированы 2,6,10-триметилдодекан, *n*-нонилциклогексан, 7,9-диметилгексадекан.

Результаты идентификации алкилароматических и нафтеноароматических углеводородов представлены в табл. 3 и 4.

Исходя из общего содержания алкилароматических и нафтеноароматических углеводородов, которое в случае кушмурунского сапропелита составляет примерно 17 % и в случае майомингского – около 14 %, можно предположить, что по литогенетической зрелости органической массы эти сапропелиты различаются незначительно. Однако данные о со-

держании ароматических нейтральных гетероатомных компонентов, выделенных из продуктов термогидролиза этих сапропелитов, противоречат этому предположению. Так, судя по данным табл. 5, общее содержание арилалкилкетонов, алкилфенолов и инданолов в продуктах термогидролиза майомингского горючего сланца существенно выше по сравнению с таковым для продуктов термогидролиза кушмурунского угля (39 и 20 % соответственно). Гораздо более высокое суммарное количество ароматических компонентов свидетельствует о большей литогенетической зрелости органического вещества майомингского сланца.

На рис. 1 и 2 представлены результаты определения состава *n*-алканов и *n*-алкенов в углеводородных фракциях кушмурунского и майомингского сапропелитов.

ТАБЛИЦА 5

Содержание нейтральных гетероатомных компонентов во фракциях, полученных из угля/сланца

Гетероатомные компоненты	Содержание, %	
	Кушмурунский уголь	Майомингский сланец
<i>n</i> -Алкилкетоны	60.34	43.71
Арилалкилкетоны	4.09	9.78
Алкилфенолы	11.33	22.11
Инданолы	4.50	7.04
Азотсодержащие	5.27	7.10
Другие	14.47	10.26

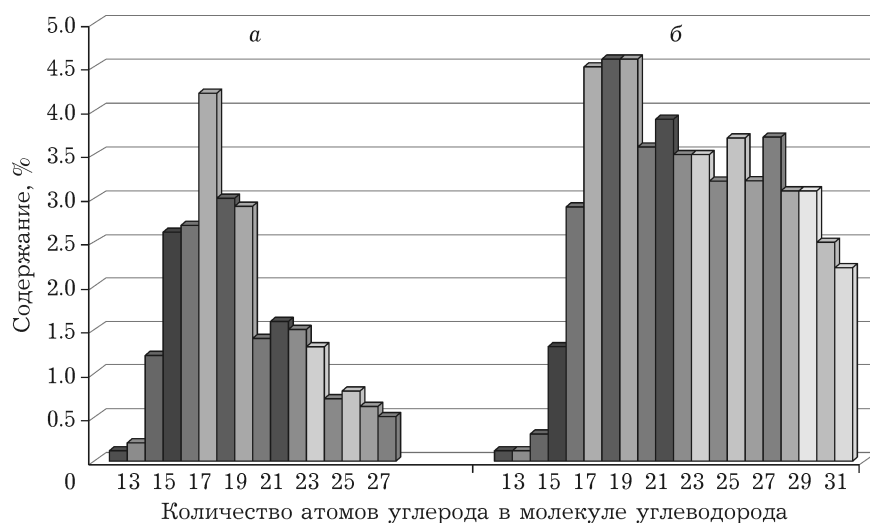


Рис. 1. Зависимость содержания *n*-алканов  $C_{12}$ – $C_{31}$  от числа атомов углерода в молекуле во фракциях парафино-нафтено-ароматических компонентов, выделенных из кушмурунского (а) и майомингского (б) сапропелитов.

Картина распределения *n*-алкенов в случае кушмурунского сапропелита немного беднее: набор прямоцепных соединений с двойной связью не столь многообразен, как в случае майомингского сапропелита.

Образование углеводородов связано с превращениями органического вещества липидного происхождения, в том числе с декарбоксилированием жирнокислотных структурных элементов. Характер распределения алканов отражает природу и происхождение исходного вещества. В ходе преобразования исходной биомассы континентального генезиса – липидов высших растений – возрастает

содержание в продуктах водного пиролиза *n*-алканов  $C_{25}$ – $C_{33}$  [7]. Однако для продуктов термогидролитической трансформации кушмурунского и майомингского сапропелитов характерна относительно высокая концентрация *n*-алканов  $C_{10}$ – $C_{24}$  и низкая – *n*-алканов  $C_{25}$ – $C_{33}$ . Отношение суммы содержаний *n*-алканов  $C_{25}$ – $C_{33}$  к суммарному содержанию всех *n*-алканов равно 0.07 и 0.37 соответственно. Эти данные указывают на морское происхождение исходной биомассы этих сапропелитов.

В растительном мире липидные биомембраны частично сложены ненасыщенными структурными элементами, которые имеют не-

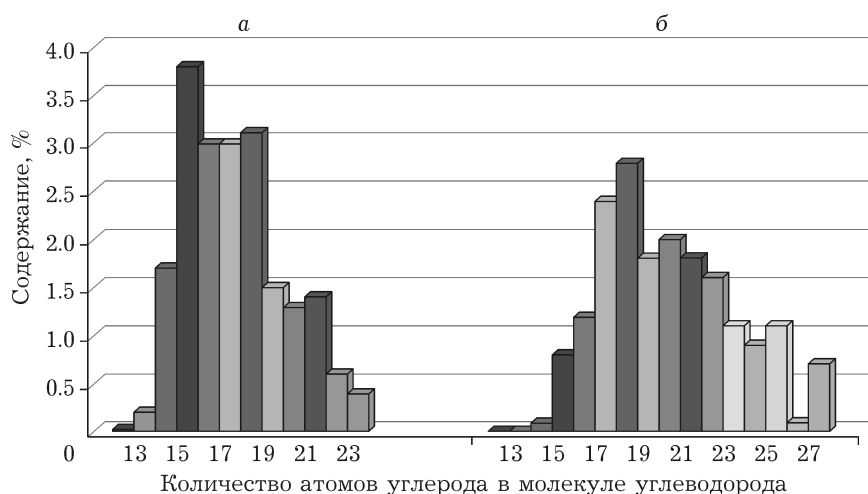


Рис. 2. Зависимость содержания *n*-алкенов  $C_{13}$ – $C_{27}$  от числа атомов углерода в молекуле во фракциях парафино-нафтено-ароматических компонентов, выделенных из кушмурунского (а) и майомингского (б) сапропелитов.

ТАБЛИЦА 6

Результаты исследования алкенов нормального строения

<i>n</i> -Алкен	Молекулярная масса	Содержание во фракции парафино-нафтено-ароматических соединений, %
<i>Кушмурунский сапропелит</i>		
C <sub>13:2</sub> + C <sub>13:3</sub>	182	0.2
C <sub>14:2</sub> + C <sub>14:3</sub> + C <sub>14:5</sub>	196	1.7
C <sub>15:1</sub> + C <sub>15:2</sub> + C <sub>15:3</sub> + C <sub>15:7</sub>	210	3.8
C <sub>16:1</sub> + C <sub>16:3</sub> + C <sub>16:7</sub>	224	3.0
C <sub>17:2</sub> + C <sub>17:3</sub> + C <sub>17:8</sub>	238	3.0
C <sub>18:1</sub> + C <sub>18:3</sub> + C <sub>18:5</sub>	252	3.1
C <sub>19:1</sub> + C <sub>19:3</sub> + C <sub>19:5</sub>	266	1.5
C <sub>20:3</sub> + C <sub>20:5</sub>	280	1.3
C <sub>21:10</sub>	294	1.4
C <sub>22:3</sub>	308	0.6
C <sub>23:1</sub> + C <sub>23:9</sub>	322	0.4
<i>Майомингский сапропелит</i>		
C <sub>14:2</sub> + C <sub>14:3</sub>	196	0.1
C <sub>15:1</sub> + C <sub>15:2</sub> + C <sub>15:3</sub>	210	0.8
C <sub>16:3</sub> + C <sub>16:7</sub>	224	1.2
C <sub>17:3</sub>	238	2.4
C <sub>18:1</sub> + C <sub>18:3</sub> + C <sub>18:5</sub>	252	2.8
C <sub>19:3</sub> + C <sub>19:5</sub>	266	1.8
C <sub>20:3</sub> + C <sub>20:5</sub>	280	2.0
C <sub>21:8</sub> + C <sub>21:10</sub>	294	1.8
C <sub>22:1</sub> + C <sub>22:3</sub>	308	1.6
C <sub>23:1</sub> + C <sub>23:9</sub>	322	1.1
C <sub>24:1</sub> + C <sub>24:10</sub>	336	0.9
C <sub>25:1</sub> + C <sub>25:12</sub>	350	1.1
C <sub>26:9</sub>	364	0.1
C <sub>27:1</sub>	380	0.7

разветвленную или слабо разветвленную цепь, а иногда представляют собой изопреноидные звенья алифатического и алициклического типов. Происхождение алкенов, идентифицированных в продуктах термогидролитической трансформации, можно объяснить наличием в составе биомембран неопределенных неразветвленных липидных компонентов. Хромато-масс-спектрометрическое детектирование ионов с  $m/z = 97$  выявило, что по временам удерживания многочисленные пики алкенов отличаются от соответствующего алкана в сторону как больших, так и меньших значений. Данные о содержании всех ненасыщенных углеводородов нормального строения во фрак-

циях парафино-нафтено-ароматических соединений, выделенных из продуктов термогидролитической трансформации кушмурунского и майомингского сапропелитов, приведены в табл. 6.

В продуктах термогидролитической трансформации сапропелитов среди углеводородов в незначительных или следовых количествах неизменно присутствуют соединения, имеющие в молекуле структурные элементы гопапа [6]. Во фракциях парафино-нафтено-ароматических углеводородов, извлеченных из обоих сапропелитов, обнаруживаются следующие гопапы: 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-норгопапа C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>, норгоп-17(21)-ен C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>, 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-норморетан



$C_{29}H_{50}$ , 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-30-гопан  $C_{30}H_{52}$ , гоп-17(21)-ен  $C_{30}H_{50}$ , 17 $\beta$ (H),21 $\alpha$ (H)-30-моретан  $C_{30}H_{52}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя полученные результаты, можно констатировать, что кушмурунский уголь и майомингский горючий сланец генерируют в условиях термогидролиза в 4–6 раз меньше парафино-нафтено-ароматических углеводородов, чем ранее изученные горючие сланцы Дмитриевского (Кузнецкий бассейн, Россия) и Хуутбулагского (Монголия) месторождений [6]. Однако для всех исследованных сапропелитов основные углеводородные прямые компоненты, генерируемыми их органической массой в условиях термогидролитической обработки, представлены алканами и алкенами нормального строения. Суммарное содержание этих углеводородов в парафино-нафтено-ароматических фракциях термогидролитической переработки кушмурунского и майомингского сапропелитов составляет 45 и 75 % соответственно. Диапазоны распределения *n*-алканов –  $C_{12}$ – $C_{27}$  и  $C_{12}$ – $C_{31}$  с максимумами распределения при  $C_{17}$ ,  $C_{18}$  и  $C_{19}$ . По сравнению с *n*-алканами мононенасыщенные *n*-алкены имеют более узкие диапазоны распределения ( $C_{13}$ – $C_{23}$  и  $C_{14}$ – $C_{27}$ ). По сравнению с парафино-нафтено-ароматическими фракциями, получаемыми методом обычного безводного пиролиза сапропелитов [8], в продуктах их термогидролитической трансформации выше содержание мононенасыщенных олефинов с различным положением двойной связи. Помимо алканов и алкенов, в парафино-

нафтено-ароматических фракциях в значительных количествах (не менее 20 и 15 % в случае кушмурунского и майомингского сапропелитов соответственно) присутствуют ароматические, нафтеноароматические, алкилциклические, разветвленные и изопреноидные углеводороды. Более высокое суммарное содержание ароматических компонентов в продуктах термогидролиза свидетельствует о литогенетически более зрелом органическом веществе майомингского горючего сланца в сравнении с органическим веществом кушмурунского угля.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук В. И. Родионову (НИОХ СО РАН, Новосибирск) за помощь в проведении автоклавных экспериментов по термогидролитической переработке сапропелитов.

Хромато-масс-спектрометрические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФИЦ угля и углехимии СО РАН (Кемерово).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 McKay J. F., Chong S.-L., Gardner G. W. // *Liquid Fuels Technol.* 1983. Vol. 1, No. 4. P. 259.
- 2 Рокосов Ю. В. // *Химия уст. разв.* 1996. Т. 4, № 5. С. 525.
- 3 Рокосова Н. Н., Рокосов Ю. В. // *Кокс и химия.* 2011. Т. 7. С. 22.
- 4 Рокосов Ю. В., Рокосова Н. Н., Биогенетические основы углехимии. Теория и практика изучения структурно-молекулярного строения органической массы каустобиолитов. Deutschland, Saarbrücken: LAP LAMBERT Acad. Publ., 2013. P. 3.
- 5 Рокосов Ю. В., Рокосова Н. Н. // *Естественные и технические науки.* 2008. № 4. С. 151.
- 6 Рокосова Н. Н., Рокосова В. Ю., Рокосов Ю. В. // *Химия и технология топлив и масел.* 2016. № 4. С. 31.
- 7 Бодоев Н. В. Сапропелитовые угли. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991.
- 8 Рокосова Н. Н., Козлов А. П., Рокосов Ю. В., Бодоев Н. В. // *Химия уст. разв.* 2003. Т. 11, № 4. С. 409.

