

Л. В. ГРИГОРЬЕВА, А. Н. ЕГОРЬКОВ, В. А. ПРОСКУРЯКОВ

О СВЯЗИ МЕЖДУ ПРОДУКТАМИ ТЕРМОЛИЗА  
И ОЗОНИРОВАНИЯ КЕРОГЕНА КУКЕРСИТА

Изучение продуктов термического разложения кукурсита с целью установить его химическую природу привело к выводу о присутствии в керогене малоизмененных остатков жирных кислот  $C_{14}$ — $C_{18}$ . Такое заключение сделано на основании данных о составе *n*-алканов и *n*-алкенов-1 смолы низкотемпературного разложения, в которой концентрация *n*-алканов резко падает после  $C_{17}$ , а *n*-алкенов-1 — после  $C_{16}$  [1—3]. Кроме того, *n*-алканы имеют характерные концентрационные максимумы у  $C_9$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{15}$  и  $C_{17}$ , а *n*-алкены-1 — у  $C_8$ ,  $C_{14}$  и  $C_{16}$  (рис. 1).

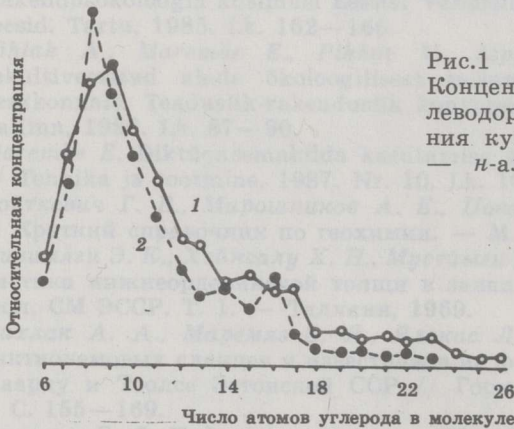


Рис.1

Концентрационные профили углеводородов смолы полукоксования кукурсита (прив. по [3]): 1 — *n*-алканы, 2 — *n*-алкены-1

Превращение жирных кислот, ведущее к возникновению структур керогена, продуцирующих при термическом разложении углеводороды, рассматривается авторами [2, 4] как декарбоксилирование и образование на месте карбоксильной группы углерод-углеродной связи с циклической частью протокерогена. При термолизе такой структуры происходит разрыв вновь возникшей связи с образованием *n*-алкана, имеющего на один атом углерода меньше, чем в исходной кислоте, или разрыв соседней связи в цепи остатка кислоты, в результате которого образуется *n*-алкен-1 с цепью на два атома углерода короче цепи исходной кислоты. В качестве источника образования более коротких парафинов и олефинов рассматривается крекинг длинных цепей, а также разрыв по месту двойной связи в исходной кислоте, где в результате полимеризации образовалось разветвление.

О декарбоксилировании жирных кислот в процессе образования керогена кукурсита, казалось бы, свидетельствует соотношение состава жирных кислот и *n*-алканов битумоида: последние имеют на один атом углерода меньше [4]. Тем не менее распространять представле-

ние об особенностях превращения битумоида на нерастворимый кероген без достаточных на то оснований было бы неправомерно. Изучение состава водонерастворимых продуктов озонирования [5], напротив, со всей определенностью указывает на то, что декарбоксилирования жирных кислот при образовании керогена кукурсита не происходило [6], поэтому для объяснения состава *n*-алканов и *n*-алкенов-1 следует искать другой подход. Превращение ненасыщенных жирных кислот при керогенообразовании по пути полимеризации с одновременной миграцией двойных связей, выявленное на основании изучения состава водонерастворимых продуктов озонирования [6], позволяет дать приводимое ниже, удовлетворительное с нашей точки зрения, объяснение особенностей состава продуктов термоллиза, не прибегая к дополнительным допущениям.

Возникновение *n*-алканов и *n*-алкенов-1 действительно протекает при разрыве углерод-углеродных связей, однако молекула непредельной жирной кислоты, как показывает состав продуктов озонирования, связывается с ядром керогена не связью у второго атома углерода кислоты в результате декарбоксилирования, а посредством полимеризации по двойной связи. При этом декарбоксилирование кислот осуществляется уже в процессе термического разложения, подтверждением чему служит хорошо известный факт выделения при термическом разложении кукурсита заметных количеств диоксида углерода, возникновение которого уже давно однозначно соотносено с распадом кислот и их производных [7].

Состав продуктов озонирования указывает и на то, что структуры керогена, способные продуцировать длинноцепочечные неразветвленные соединения, возникают из мононенасыщенных кислот, причем чаще всего обнаруживаются компоненты, несущие заместитель по месту двойной связи в исходной кислоте или у углеводородного конца цепи, куда двойная связь успевает мигрировать перед вступлением в полимеризацию. Обнаружение среди продуктов озонирования *n*-дикарбоновой кислоты  $C_{17}$  и 1,7,15-пентадекантрикарбоновой кислоты  $C_{18}$  (с основной цепью в 17 атомов углерода) свидетельствует о том, что миграция двойной связи в молекуле кислоты с цепью в 18 атомов углерода осуществляется в самое крайнее положение 17. В соответствии с этим на примере олеиновой кислоты можно рассмотреть два крайних случая: полимеризация при исходном положении двойной связи 9 и при крайнем положении 17, — которые представлены на схемах I и II соответственно, где буквами обозначены связи, а цифрами — атомы углерода в цепи кислоты.

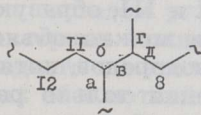


Схема I

Разрыв связи б — образование  $C_{11}$ , в —  $C_{10}$ , ав —  $C_9$ , вг —  $C_8$ , аг —  $C_{17}$

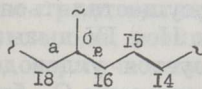


Схема II

Разрыв связи в — образование  $C_{15}$ , аб —  $C_{16}$

На схеме I связи *a* и *г* — связи, вновь образованные в результате полимеризации. Разрыв одной из связей *a*, *в* и *г*, сопровождаемый переносом водорода, не ведет к высвобождению фрагмента кислоты, в то время как разрыв связей *б* и *д* ведет к образованию осколков  $C_8$  и  $C_7$  (последний — с учетом одновременного декарбокислирования), а разрыв двух связей — уже к образованию осколков: *a* и *в* (разрыв *ав*) —  $C_9$ , *вг* —  $C_8$ , *аг* —  $C_{17}$ . Возможные варианты крекинга у третичного атома углерода указаны в подписях.

На схеме II связь *б* — одна из новых связей, образовавшихся при полимеризации. К высвобождению фрагмента кислоты приводит одиночный разрыв лишь связи *в*, равно как и разрыв *аб*.

Схемы III и IV составлены для периферийных структур. Именно структуры такого типа продуцируют при озонировании идентифицированные в работе [5] компоненты. На этих схемах одиночный разрыв каждой обозначенной связи ведет к высвобождению фрагмента кислоты.

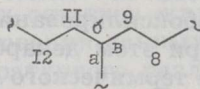


Схема III

Разрыв связи *a* — образование  $C_{17}$ , *б* —  $C_8$ , *в* —  $C_8$

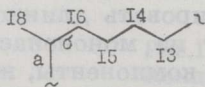


Схема IV

Разрыв связи *a* — образование  $C_{17}$ , *б* —  $C_{15}$

Длина цепи образующихся на схемах I—IV углеводородов в подавляющем большинстве случаев соответствует длине цепи компонентов, имеющих концентрационные максимумы в составе углеводородов смолы термоллиза. При этом насыщенный или непредельный характер углеводорода, видимо, в значительной степени зависит от окружающих структур, хотя, например, на схеме II ясно видно, что разрыв *аб* ведет к образованию *n*-алкана-1  $C_{16}$ , который среди углеводородов смолы термоллиза образуется с наибольшей селективностью. Конкурирующая с полимеризацией миграция двойных связей к углеводородному концу молекулы кислоты приводит к тому, что по механизмам, представленным на схемах I и III, образуются осколки с разной длиной цепи. Этим в частности можно объяснить возникновение всего ряда рассматриваемых углеводородов, хотя, разумеется, ограничивать возможности их возникновения только рамками приведенных схем было бы упрощением. В образование углеводородов смолы, несомненно, вносят вклад и другие процессы, но тем не менее рассмотренные выше примеры объясняют повышенную концентрацию их отдельных представителей. Преобладание же низших углеводородов связано еще и с участием в образовании керогена полиненасыщенных кислот, крекинг цепи которых может осуществляться уже в нескольких местах.

Особый интерес на схемах II и IV вызывает разрыв связи, по которому из кислоты  $C_{18}$  образуется углеводород  $C_{15}$ . Дело в том, что по такому же механизму из кислоты  $C_{16}$  будет образовываться углеводород  $C_{13}$ . По нашему мнению, именно как результат этого явления имеет место повышенная концентрация *n*-алкана  $C_{13}$ , которую авторы работ [1—4] объясняют тем, что в образовании керогена кукурсита

участвовала жирная кислота  $C_{14}$ . Состав продуктов озонирования, однако, противоречит представлению о видимом участии кислоты  $C_{14}$  в образовании керогена кукурсита. Подтверждением того, что углеводород  $C_{15}$  может иметь в качестве предшественника кислоту  $C_{18}$ , а углеводород  $C_{13}$  — кислоту  $C_{16}$ , служит тот факт, что концентрация  $n$ -алкана  $C_{15}$  превышает концентрацию гомолога  $C_{17}$ , в то время как состав продуктов озонирования однозначно указывает на сугубо подчиненную роль ненасыщенных кислот  $C_{16}$  по отношению к  $C_{18}$ . При таком сопоставлении становится ясно, что в образование  $n$ -алкана  $C_{15}$  вносит вклад кислота  $C_{18}$ , а в образование  $n$ -алкана  $C_{13}$  — кислота  $C_{16}$ , но не  $C_{14}$ .

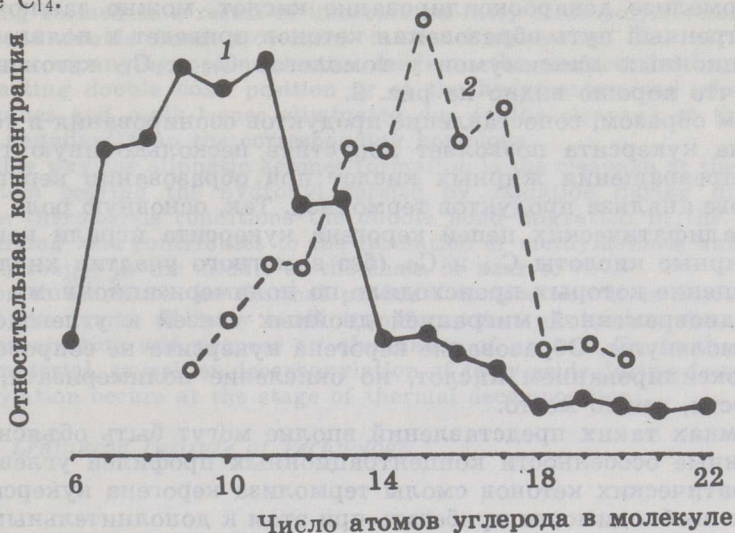
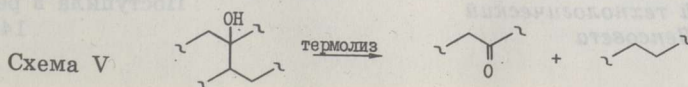


Рис. 2

Концентрационные профили алифатических кетонов нормального строения смолы полукоксования кукурсита (прив. по [3]): 1 — метилкетоны, 2 — кетоны с карбонилем в середине цепи или в близком к этому положении

Механизм превращения ненасыщенных жирных кислот, установленный на основе изучения продуктов озонирования, можно привлечь и для объяснения некоторых особенностей концентрационного профиля образующихся при термолитизе керогена кукурсита кетонов, представленного на рис. 2. Состав алифатических кетонов смолы термолитиза, среди которых преобладают неразветвленные метилкетоны и кетоны с карбонилем в середине или близком к середине положении, в основном не коррелирует с составом углеводородов, однако и среди кетонов наблюдаются характерные концентрационные максимумы у гомологов  $C_{15}$  и  $C_{17}$  (у последнего в метилкетонах лишь слабо обозначен) при резко различной их абсолютной концентрации у метилкетонов и диалкилкетонов. Ясно, что образование кетонов происходило по более сложному, чем у углеводородов, механизму, представляющему собой, видимо, сложение нескольких путей. Предположение о том, что в процессе фоссилизации жирных кислот образуются  $\beta$ -кетоструктуры [3] — предшественники метилкетонов, — не нашло подтверждения. Гораздо более реальным представляется путь, связанный с окислением третичных атомов углерода, возникших в результате полимеризации, и последующим термическим распадом образующихся структур, например:



Хотя прямое определение третичных гидроксильных групп в керогене кукурсита не показывает их высокого содержания [8], тем не менее нет никаких оснований предполагать, что они полностью доступны для реагентов в условиях функционального анализа.

Окисление вполне могло иметь место, поскольку образование керогена кукурсита происходило как раз в окислительных условиях [9], а миграция двойной связи, способная привести к сдвигу заместителя, а следовательно, и гидроксила к концу цепи, делает возможным возникновение при термоллизе керогена кукурсита и метилкетонов, и кетонов, имеющих карбонил в середине цепи. Учитывая происходящее при термоллизе декарбоксилирование кислот, можно заключить, что рассмотренный путь образования кетонов приведет к появлению концентрационных максимумов у гомологов  $C_{15}$  и  $C_{17}$  кетонов разных рядов, что хорошо видно на рис. 2.

Таким образом, сопоставление продуктов озонирования и термолиза керогена кукурсита позволяет допустить несколько иную трактовку путей превращения жирных кислот при образовании керогена, чем на основе анализа продуктов термолиза. Так, основную роль в образовании алифатических цепей керогена кукурсита играли ненасыщенные жирные кислоты  $C_{16}$  и  $C_{18}$  (без заметного участия кислоты  $C_{14}$ ), превращение которых происходило по полимеризационному механизму с одновременной миграцией двойных связей к углеводородному концу молекулы. Образование керогена кукурсита не сопровождалось декарбоксилированием кислот, но окисление полимеризата, по всей видимости, имело место.

В рамках таких представлений вполне могут быть объяснены рассмотренные особенности концентрационных профилей углеводородов и алифатических кетонов смолы термолиза керогена кукурсита, причем нет необходимости прибегать при этом к дополнительным гипотетическим превращениям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Клесмент И. Р. Роль жирных кислот при генезисе эстонского горючего сланца-кукурсита // Химия тв. топлива. 1973. № 2. С. 33—39.
2. Клесмент И. Р. Об образовании парафинов и олефинов при низкотемпературном разложении эстонского горючего сланца-кукурсита // Там же. № 3. С. 112—118.
3. Klesment I. Investigation of aliphatic structures of oil shales by pyrolysis and chromatographic methods // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 1980. N 2. P. 63—77.
4. Клесмент И. Р., Бондарь Е. Б. Биогеохимические аспекты эволюции сапропелитов по данным молекулярной палеонтологии // Горючие сланцы. 1988. Т. 5, № 2. С. 129—146.
5. Егорьков А. Н., Митера И. Состав водонерастворимых кислот озонирования керогена кукурсита // Там же. С. 160—176.
6. Егорьков А. Н. Превращение жирных кислот при образовании керогена кукурсита // Там же. № 3. С. 234—244.
7. Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР. — Л., 1947.
8. Аарна А. Я., Уров К. Э. Исследование гидроксильных групп керогена сланца-кукурсита // Тр. Таллинн. политех. ин-та. Сер. А. 1965. № 230. С. 33—42.
9. Клесмент И. Р. О генезисе прибалтийских горючих сланцев // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 1. С. 12—22.

**RELATIONSHIP BETWEEN THE THERMOLYSIS AND OZONIZATION PRODUCTS OF KUKERSITE KEROGEN**

The mechanism of unsaturated fatty acids transformation during kukersite kerogen formation developed on the analysis of kerogen ozonization products allows us to elucidate some peculiarities of *n*-alkanes, *n*-alk-1-enes and aliphatic ketones obtained by kerogen low-temperature pyrolysis.

One of the ways for hydrocarbons formation at kerogen thermal degradation is the cleavage of carbon-carbon bonds at the tertiary carbon atom of crosslinking formed as a result of unsaturated fatty acids polymerization. The simultaneous double bond movement to the hydrocarbon end of the acid molecule accompanying polymerization leads to the preferential crosslinking at the starting double bond position or at the hydrocarbon end of the acid. The *n*-alkanes and *n*-alk-1-enes eliminated due to the cleavage at these sites are more abundant than the corresponding homologs.

A possible way for aliphatic ketones formation is the cleavage at the tertiary carbon atom bearing the hydroxyl formed by oxidation during diagenesis. Under the thermolysis conditions the double bond migration in the molecule of the starting acid contributes to the formation of methylketones and ketones with the carbonyl in the middle of the chain or near to it.

In order to elucidate the thermal products composition it is not necessary to exceed the frame of fatty acids transformation mechanism developed on kerogen ozonization and propose an abundance of an acid C<sub>14</sub> in the kerogen starting material, as well as decarboxylation of fatty acids during fossilization. Decarboxylation occurs at the stage of thermal decomposition.

*Lensviet Leningrad Insitute of Technology*