

Н-АЛКАНЫ – ВОЗМОЖНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ ДИАМАНТАНОВ, НАЙДЕННЫХ В ОРГАНИЧЕСКОМ ВЕЩЕСТВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА ТАТАРСТАНА

Углеводороды алмазоподобного строения – адамантаны и диамантаны – присутствуют практически во всех нефтях, рассеянном органическом веществе осадочных пород и кристаллического фундамента. Вместе с тем, ничего не известно об их происхождении. С целью выяснения возможных путей их генезиса, эти углеводороды нами впервые получены путем высокотемпературного крекинга индивидуальных *n*-алканов, абиогенный синтез которых из углерода и водорода в принципе возможен.

1. Введение

Как известно, все углеводороды нефти можно условно разделить на две группы. В первую группу входят углеводороды-биомаркеры, которые сохранили черты строения, присущие исходным биосинтезированным молекулам. Вторую составляют преобразованные углеводороды, которые эти черты утратили. Одними из представителей преобразованных углеводородов являются углеводороды каркасного строения, среди которых к настоящему времени наиболее изучены углеводороды ряда адамантана. К ним относятся те углеводороды, которые содержат по меньшей мере один фрагмент адамантана, в частности, трицикло [3, 3, 1, 1^{3,7}] деканы (адамантаны) и пентацикло [7, 3, 1, 1^{4,12}, 0^{2,7}, 0^{6,11}] тетрадеканы (диамантаны). Углеводороды каркасного строения благодаря своей высокосимметричной алмазоподобной устойчивой структуре обладают рядом уникальных свойств, к которым следует отнести, прежде всего, высокую термическую устойчивость и высокую устойчивость в процессах биодеградации.

Адамантаны и диамантаны считаются преобразованными углеводородами, так как о присутствии подобных структур, имеющих в основе адамантановый или диамантановый фрагмент, в биосинтезируемом веществе ничего не известно. В то же время углеводороды каркасного строения найдены как в легких фракциях нефтей, так и в продуктах мягкого термолитиза смол, асфальтенов и высокомолекулярных насыщенных фракций нефтей, а также в рассеянном органическом веществе и продуктах термолитиза керогена пород. Эти соединения встречаются в органическом веществе как морского, так и континентального генезиса разной степени преобразованности, генерированного в различных литолого-фациальных условиях (Гордадзе, Арефьев, 1997; Гордадзе, 2002; Гируц и др., 2006).

Вопрос о генезисе углеводородов каркасного строения интересовал исследователей еще со времени открытия адамантана в нефти. В настоящее время считается, что адамантаны и диамантаны в нефтях образовались при каталитических перегруппировках полициклических нафтеновых углеводородов. Действительно, многочисленные работы по катализу индивидуальных полициклических нафтеновых углеводородов показали, что в условиях кислотного катализа они превращаются в адамантоиды как термодинамически наиболее устойчивые структуры (Пет-

ров, 1984; Багрий, 1989). Ввиду того, что в нефтях присутствует большое количество полициклов, природные глины и алюмосиликаты при определенных условиях могли бы сыграть роль катализаторов их превращения в углеводороды каркасного строения. В работе (Гируц и др., 2005) было показано, что в нефтях присутствуют не только низкомолекулярные протоадамантаны и протодиамантаны, о чем было уже известно, но и высокомолекулярные, из которых в процессе кислотного катализа генерируются в результате деструктивной изомеризации адамантаны и диамантаны. Вместе с тем, с этой точки зрения трудно объяснить наличие каркасных структур в нефтях и органическом веществе пород, генерированных карбонатными толщами, не обладающими каталитической активностью. Противоречит такой схеме образования адамантоидов и факт присутствия их в органическом веществе с низкой степенью зрелости (Гордадзе, Арефьев, 1997). Кроме того, трудно представить, что в таких биополимерах, как асфальтены и, тем более, кероген, происходит изомеризация с образованием адамантанов и диамантанов. Таким образом, на основании вышесказанного естественно предположить, что могут существовать и другие, пока неизвестные механизмы образования углеводородов каркасного строения.

Недавно было найдено, что углеводороды ряда адамантана присутствуют и в органическом веществе кристаллического фундамента (Гордадзе, Русинова, 2004). В частности, найдены диамантан (C₁₄) и все три теоретически возможных изомера метилдиамтанов (C₁₅). Было показано, что относительное распределение метилдиамтанов далеко от термодинамического равновесия, а также то, что общее распределение диамтанов состава C₁₄ – C₁₅ в органическом веществе фундамента отличается от их распределения в органическом веществе вышележащих осадочных толщ. Так, для органического вещества осадочных толщ характерны более высокие концентрации адамантана и термодинамически более устойчивого 4-метилдиамтаната (4-МД) по сравнению с 1- и 3-МД. В органическом веществе осадочных толщ распределение метилдиамтанов как бы стремится к равновесию (устойчивость падает в ряду 4-МД > 1-МД > 3-МД), в кристаллическом фундаменте же наблюдается несколько иная картина: 3-МД > 4-МД > 1-МД. В работе отмечается, что хотя распределение диамтанов состава C₁₄ – C₁₅ в органическом веществе фундамента и не соответствует таковому в

девонских и каменноугольных нефтях Татарстана, разнообразие их состава позволяет предположить возможность обнаружения в породах кристаллического фундамента и такого органического вещества, которое было бы близко по распределению алмазов к найденным нефтям.

Исходный алкан	Алмазы			Алмазы	
	1-МА	1,3-дМА	1,3,5-тМА	4-МД	4,9-дМД
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	73	29	17	29	11
<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	74	31	15	28	8
<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	75	31	14	27	8
<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	76	32	15	25	11
<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	69	28	15	24	9
в равновесной смеси	98	92,5	92,5	87	61,5

Табл. 1. Относительное содержание термодинамически наиболее устойчивых изомеров алмазов и алмазов (%) в продуктах высокотемпературного крекинга *n*-алканов.

Присутствие в органическом веществе кристаллического фундамента алмазов, а также биомаркеров (как циклических, так и ациклических) представляет особый интерес в свете проблемы нефтегазоносности фундамента. Углеводороды кристаллического фундамента имеют явно миграционный характер. Об этом свидетельствуют практически полное отсутствие керогена, малое содержание смол и отсутствие асфальтенов в органическом веществе пород фундамента (Грунис и др., 2004). Кроме того, трудно представить, что в сильнометаморфизованных породах, подвергшихся воздействию очень высоких температур, могли бы сохраниться молекулы биомаркеров, особенно высокомолекулярные. Что касается алмазов, то в работе (Гордадзе, Русинова, 2004) высказывается мнение, что они не могли образоваться из ювенильных углерода и водорода. Можно было бы предположить конта-

Исходный алкан	Алмазы			Алмазы			
	A ₁₀ :A ₁₁ :A ₁₂ :A ₁₃	A ₁₁ A	A ₁₂ A ₁₁	A ₁₃ A ₁₂	D ₁₄ :D ₁₅ :D ₁₆	D ₁₅ D	D ₁₆ D ₁₅
<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	7:29:44:20	4,3	1,5	0,4	15:55:30	3,8	0,6
<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	7:30:44:19	4,5	1,4	0,4	17:54:29	3,1	0,5
<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	7:33:43:17	5,1	1,3	0,4	16:56:28	3,4	0,5
<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	9:37:40:14	4,1	1,1	0,4	16:57:27	3,2	0,5
<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	9:33:43:15	3,9	1,3	0,3	17:58:25	3,4	0,4

Табл. 2. Распределение алмазов состава C₁₀ – C₁₃ и алмазов состава C₁₄ – C₁₆ в продуктах высокотемпературного крекинга *n*-алканов.

минацию кристаллического фундамента углеводородами органического вещества вышележащих осадочных толщ. Однако, как было сказано, распределение как углеводородов-биомаркеров, так и алмазов в органическом веществе фундамента и вышележащих осадочных толщ отличается (Гордадзе, Русинова, 2004). То есть присутствие указанных углеводородов в органическом веществе кристаллического фундамента может навести на мысль о том, что глубинную теорию происхождения нефти (но не неорганическую) исключать нельзя. Такое предположение подтверждается и имеющимися в литературе некоторыми косвенными данными о существовании феномена постоянной подпитки углеводородами из фундамента действующих сегодня месторождений Татарстана (Кристаллический..., 2006; Гордадзе и др., 2000).

Сторонники неорганической теории происхождения нефти неправильно считают, что в нефти углеводороды находятся в равновесном состоянии и, в частности, относительные концентрации *n*-алканов в нефтях соответствуют равновесным при температурах >1000°C (Тихомолова, Гордадзе, 1971). Вместе с тем, в отличие от циклических и ациклических углеводородов-биомаркеров, образование *n*-алканов из ювенильных углерода и водорода в принципе возможно. Это хорошо известный в промышленности процесс прямого синтеза углеводородных продуктов из СО и Н₂ по методу Фишера-Тропша. В этом процессе образуются смеси алифатических углеводородов (парафинов и олефинов) с числом углеродных атомов от С₁ до примерно С₃₀ – С₄₅. Можно также упомянуть аналогичный процесс Кельбеля – Энгельгарта – образование смесей алифатических углеводородов, преимущественно олефинов из СО и Н₂О.

В свою очередь, представлял интерес генезис углеводородов каркасного строения – алмазов и алмазов. В частности, представляла интерес возможность образования подобных структур из тех соединений, которые теоретически могут образоваться из ювенильного углерода и водорода. В этой связи нами предпринята попытка выяснить возможность образования углеводородов ряда алмаза и алмаза из *n*-алканов при высоких температурах.

2. Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования были отобраны индивидуальные *n*-алканы с разной длиной углеродной цепочки, как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода в молекуле. Были взяты индивидуальные *n*-алканы состава C₁₆H₃₄, C₁₉H₄₀, C₂₂H₄₆, C₃₄H₇₀ и C₃₆H₇₄, которые подвергали крекингу при 450°C в течение 5 ч. (Рис. 1-4).

Продукты термического крекинга *n*-алканов подвергали хроматомасс-спектрометрическому (ГХ-МС) анализу на приборе HP-5973. Определялись алмазы состава C₁₀ – C₁₃, алмазы состава C₁₄ – C₁₆ и *n*-алканы.

ГХ – МС анализ проводили с использованием компьютерной обработки данных в режиме SIM с записью ионов *m/z* 71 для алканов, *m/z* 136, 135, 149, 163 для алмазов и *m/z* 188, 187, 201 для алмазов. Разделение углеводородов проводили на капиллярной колонке с привитой силиконовой фазой типа OV-101. Хроматографирование осуществляли в режиме линейного программирования температуры от 70 до 290 °C со скоростью подъема температуры 4°/мин.

Объект исследования	Метилалмазы (%)			Δ D	A ₁₁ D ₁₅	A ₁₂ D ₁₆	D D+ΣD ₁₅ (%)
	4-МД	1-МД	3-МД				
Продукты термического крекинга	<i>n</i> -C ₁₆ H ₃₄	29	50	21	8	9	26
	<i>n</i> -C ₁₉ H ₄₀	28	52	20	8	11	29
	<i>n</i> -C ₂₂ H ₄₆	27	49	25	9	13	33
	<i>n</i> -C ₃₄ H ₇₀	25	56	18	10	13	29
	<i>n</i> -C ₃₆ H ₇₄	24	57	19	9	11	31
ОВ кристаллического фундамента площади*	Уральская (сред. данные)	33	24	43	-	-	16
	Бавльская	18	11	71	-	-	12

Табл. 3. Распределение алмазов состава C₁₀ – C₁₂ и алмазов состава C₁₄ – C₁₆ в продуктах высокотемпературного крекинга *n*-алканов и органическом веществе изученных образцов пород кристаллического фундамента.

Газ-носитель – гелий. Все спектры сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура в камере ионизации 250°C. Идентификацию углеводородов проводили с использованием эталонных соединений лаборатории Геохимии нефти и РОВ пород ИГиР-ГИ, а также на основании литературных данных.

3. Результаты и их обсуждение

В результате высокотемпературного термического крекинга нормальных алканов образуются адамантан, диамантан и все теоретически возможные изомеры адамантанов состава C₁₁–C₁₃ и диамантанов состава C₁₅–C₁₆ (Рис. 4).

На рисунках 1 и 2 приведены типичные масс-хроматограммы адамантанов и диамантанов, образующихся в результате высокотемпературного крекинга n-алканов.

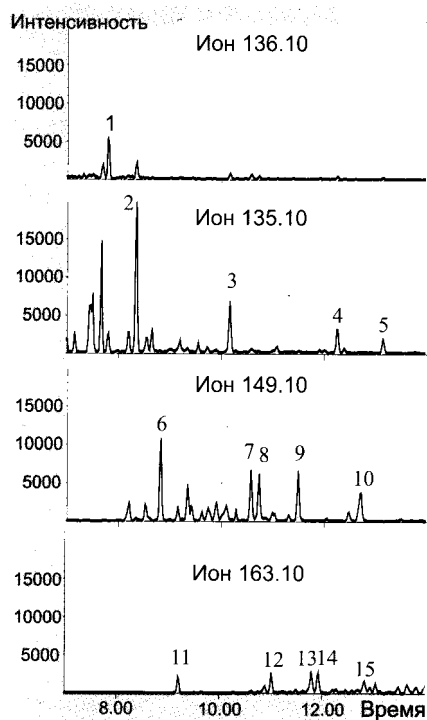
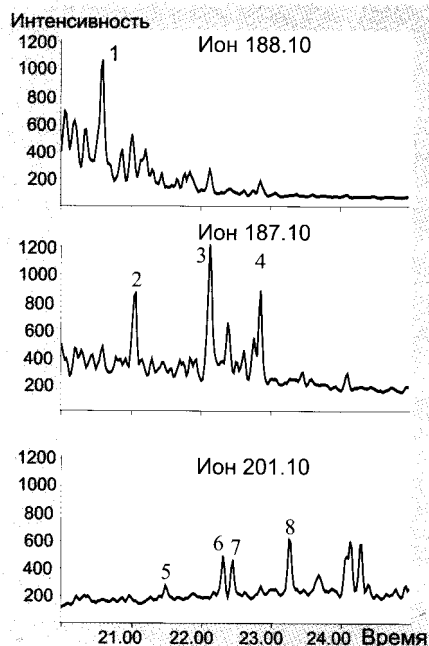


Рис. 1. Типичные масс-хроматограммы адамантанов состава C₁₀–C₁₃, образующихся в результате высокотемпературного крекинга n-алканов на примере n-C₂₂H₄₆. 1 – адамантан; 2 – 1-метиладамантан; 3 – 2-метиладамантан; 4 – 1-этиладамантан; 5 – 2-этиладамантан; 6 – 1,3-диметиладамантан; 7 и 8 – цис- и транс-1,4-диметиладамантаны; 9 – 1,2-диметиладамантан; 10 – 1-этил-3-метиладамантан; 11 – 1,3,5-триметиладамантан; 12 – 1,3,6-триметиладамантан; 13 и 14 – цис- и транс-1,3,4-триметиладамантаны; 15 – 1-этил-3,5-диметиладамантан.

В Таблице 1 приведены относительные концентрации термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов и диамантанов в продуктах термического крекинга индивидуальных n-алканов. Как видно из таблицы, относительные концентрации термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов и диамантанов довольно близки, они ниже равновесных и падают с увеличением молекулярной массы. Такая же закономерность была выявлена и для генетически различных нефтей (Гордадзе, Арефьев, 1997). Так, относительное содержание 1-МА составляет 69 – 76%, 1,3-дМА – 28 – 32%, 1,3,5-тМА – 14 – 17%. В случае диамантанов относительные концентрации следующие: 4-МД – 24 – 29% и 4,9-дМД – 8 – 11%. Если сравнить относительное содержание 4-метилдиамантана в продуктах крекинга и в органическом веществе кристаллического фундамента (Гордадзе, Русинова, 2004), то нетрудно заметить, что в последнем случае оно варьирует в большем диапазоне: 18% для органического вещества кристаллического фундамента площади Бавлинская и 26 – 37% для площади Уратьминская.

Рис. 2. Типичные масс-хроматограммы диамантанов состава C₁₄–C₁₆, образующихся в результате высокотемпературного крекинга n-алканов на примере n-C₂₂H₄₆. 1 – диамантан; 2 – 4-метилдиамантан; 3 – 1-метилдиамантан; 4 – 3-метилдиамантан; 5 – 4,9-диметилдиамантан; 6 – 1,4- и 2,4-диметилдиамантаны; 7 – 4,8-диметилдиамантан; 8 – 3,4-диметилдиамантан.



Групповой состав адамантанов состава C₁₀–C₁₃ и диамантанов состава C₁₄–C₁₆ приведен в Табл. 2.

Нетрудно заметить, что относительное содержание адамантанов и диамантанов близко, причем наибольшее содержание среди алкиладмантанов имеют диметилзамещенные (40 – 44 %), а среди алкилдиамантанов монозамещенные (54 – 58 %) гомологи. Относительные концентрации незамещенных адамантана и диамантана наименьшие среди своих гомологов: соответственно 7 – 9 % и 15 – 17 %.

Как уже упоминалось, метилзамещенные диамантаны в порядке увеличения термодинамической устойчивости располагаются следующим образом:

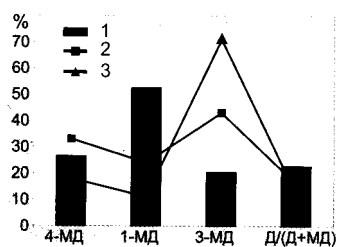
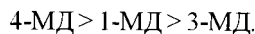


Рис. 3. Распределение диамантанов состава C₁₄–C₁₅ в продуктах термического крекинга n-алканов (средние значения) и органическом веществе кристаллического фундамента. 1 – продукты крекинга n-алканов; 2 – кристаллический фундамент, Уратьминская площадь; 3 – кристаллический фундамент, Бавлинская площадь.

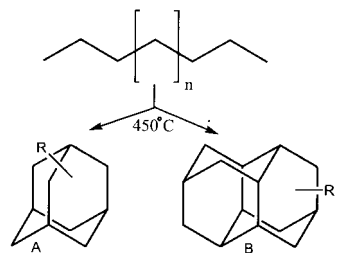


Рис. 4. 1 – Адамантаны (трицикло[3,3,1,1^{3,7}]деканы); 2 – Диамантаны пентацикло [7,3,1,1^{4,12},0^{2,7},0^{6,1}] тетрадеканы.

В работе (Гордадзе, Русинова, 2004) было показано, что во всех изученных образцах органического вещества кристаллического фундамента относительное содержание термодинамически наименее устойчивого 3-МД выше, чем содержание термодинамически более устойчивых 4- и 1-МД. В случае термического крекинга n-алканов, как видно из табл. 3 и рис. 3, наибольшее относительное содержание имеет 1-МД (относительная концентрация 49 – 57 %), занимающий промежуточное положение по устойчивости между 4-МД и 3-МД.

Среди двух оставшихся изомеров метилдиамантанов 3-МД имеет относительную концентрацию ниже, чем 4-МД. Из табл. 3 видно, что относительное содержание алмазоподобного в случае продуктов крекинга *n*-алканов несколько больше, чем в органическом веществе кристаллического фундамента: 21 – 24 % против 12 – 17 %.

Также из табл. 3 видно, что при термическом крекинге *n*-алканов образуется гораздо больше алмазоподобных, чем алмазоподобных, причем с увеличением количества заместителей относительное содержание алмазоподобных по сравнению с алмазоподобными значительно увеличивается.

Необходимо отметить, что, как и следовало ожидать, кроме углеводородов каркасного строения (алмазоподобных и алмазоподобных) в результате высокотемпературного крекинга образуется гомологический ряд *n*-алканов с числом углеродных атомов до 35 (включительно) и кокс. Образования насыщенных циклических углеводородов не наблюдается.

Выводы

Таким образом, на основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

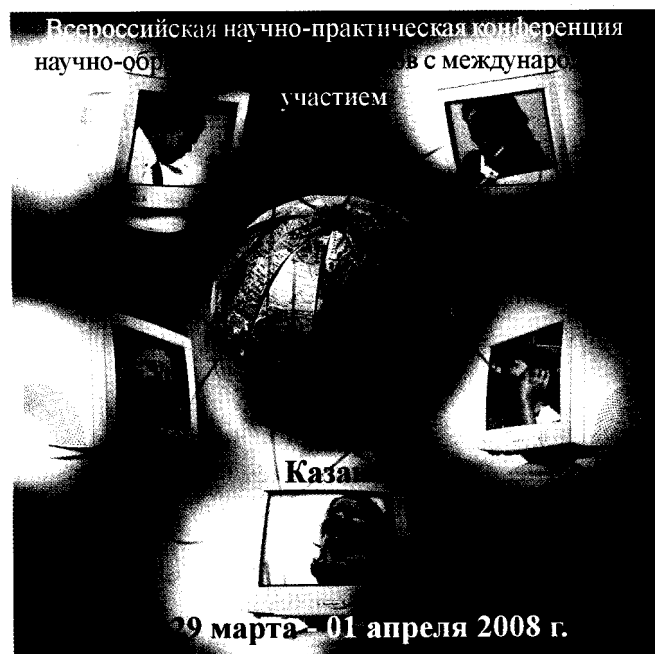
- Впервые показано, что при высокотемпературном крекинге индивидуальных нормальных алканов с разным числом углеродных атомов в молекуле образуются углеводороды ряда алмазоподобного и алмазоподобного.

- В результате термического крекинга *n*-алканов образуются все теоретически возможные изомеры алмазоподобных состава $C_{10} - C_{13}$ и алмазоподобных состава $C_{14} - C_{16}$, а также *n*-алканы до $C_{35}H_{72}$ и кокс.

- Можно предположить, что алмазоподобные, найденные в органическом веществе кристаллического фундамента, могли образоваться в результате высокотемпературного крекинга *n*-алканов. Однако это предположение требует серьезной проверки.

Литература

- Багрий Е.И. *Алмазоподобные*. М.: Наука. 1989.
- Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация алмазоподобных и алмазоподобных в результате термического крекинга высокомолекулярных насыщенных фракций нефти разного генотипа. *Нефтехимия*. Т.46. 2006.
- Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация алмазоподобных и алмазоподобных из высококипящих насыщенных фракций нефти разного генотипа в присутствии кислотных катализаторов. *Нефтехимия*. № 3. Т.45. 2005.
- Гордадзе Г.Н. *Термолиз органического вещества в нефтяногазовой геохимии*. М.: ИГиРГИ. 2002.
- Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А. Алмазоподобные генетически различных нефтей. *Нефтехимия*. № 5. Т.37. 1997.
- Гордадзе Г.Н., Арефьев О.А., Каюкова Г.П. и др. О генезисе органического вещества кристаллического фундамента Татарстана. *Материалы IV Межд. конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа»*. Москва: МГУ. 2000.
- Гордадзе Г.Н., Русинова Г.В. Алмазоподобные состава $C_{14} - C_{15}$ в органическом веществе кристаллического фундамента. *Геохимия*. № 11. 2004.
- Грунис Е.Б., Трофимов В.А., Гордадзе Г.Н. Пути решения проблемы оценки перспектив нефтегазоносности кристаллического фундамента на основе геофизических и геохимических исследований. *Геология нефти и газа*. Межрег. совещ. «Роль новых геологических идей в развитии «старых» нефтедобывающих регионов в первой четверти XXI столетия (на примере Республики Татарстан)». 2004.
- Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его нефтегазоносности*. Под ред. Р.Х. Муслимова, Т.А. Лапинской. Казань: «Дента». 1996.
- Петров Ал.А. *Углеводороды нефти*. М.: Наука. 1984.
- Тихомолова Т.В., Гордадзе Г.Н. О равновесии углеводородов в нефтях и температурах их образования. *Геология нефти и газа*. № 8. 1971.



Развитие связей между университетами и промышленностью в области трансфера технологий

КГУ, Физический факультет
Отв. Захаров Ю.А. Тел. 89053193670 yuri.zakharov@ksu.ru

М.: ЗАО «Издательство «Нефтяное хозяйство», 2007. 304 с.

Щелкачев В.Н. Дорога к истине

Главный редактор - В.И. Грайфер



Книга посвящена столетию крупного русского ученого в области разработки нефтяных месторождений, прекрасного педагога, профессора Российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина Владимира Николаевича Щелкачева, известного своими трудами по подземной гидродинамике, анализу и обобщению мирового опыта разработки нефтяных месторождений. Предлагаемая книга содержит очерк о жизни и деятельности В.Н. Щелкачева, его личные воспоминания, письма, а также воспоминания о Владимире Николаевиче его учеников, коллег и друзей. В воспоминаниях ученого содержится интересный рассказ о детстве и юности; даны портреты профессоров-математиков Московского государственного университета – Д.Ф. Егорова, Н.Н. Лузина, Н.Н. Бухгольца, Л.С. Лейбензона и других; описаны первые шаги советской высшей школы, жизнь и быт москвичей, религиозная жизнь Москвы в 1920-х годах; показаны картины жизни и быта политических заключенных и ссылки Щелкачева 1920 – 1930-х годов и многое другое.