

*На правах рукописи*

**ГИРУЦ МАКСИМ ВЛАДИМИРОВИЧ**

*Гирц*

**ПУТИ ГЕНЕЗИСА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
АДАМАНТАНОВ И ДИАМАНТАНОВ В НЕФТЯХ**

02.00.13 – Нефтехимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2006

Работа выполнена на кафедре органической химии и химии нефти  
Российского Государственного Университета нефти и газа им. И.М.Губкина  
и в лаборатории Геохимии нефти и РОВ пород  
Института геологии и разработки горючих ископаемых

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук,  
кандидат химических наук, профессор  
Гордадзе Гурам Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Коренев Константин Дмитриевич

доктор химических наук, профессор  
Паренаго Олег Павлович

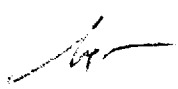
Ведущая организация: Институт химии нефти СО РАН

Защита диссертации состоится « 5 » декабря 2006 г. в 12 часов в ауд. 202 на заседании Диссертационного совета Д 212.200.12 при Российском Государственном Университете нефти и газа им. И.М.Губкина по адресу: 119991, ГСП-1, Москва В-296, Ленинский проспект, д. 65.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина.

Автореферат разослан « 2 » нояб/3 2006 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного Совета,  
кандидат технических наук, доцент



Иванова Л.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Адамантаны и диамантаны являются представителями углеводородов каркасного строения (адамантанойдов). Структура их молекул напоминает фрагмент кристаллической решетки алмаза, что придает им ряд уникальных свойств – высокую термическую стабильность и устойчивость к биодеградации.

В работах проф. Гордадзе Г.Н. было показано, что адамантанойды присутствуют как в молодых, так и в древних нефтях морского и континентального генезиса разной степени зрелости, генерированных как глинистыми, так и карбонатными толщами.

Углеводороды ряда адамантана имеют как большое теоретическое значение с точки зрения проблемы происхождения нефти, так и практическое – для получения ценных химических продуктов, применяемых в различных отраслях промышленности. Так, функциональные производные адамантана широко применяются в фармацевтической промышленности, для получения термостойких полимерных материалов, устойчивых также к гидролизу, окислению и фотолузу. Углеводороды ряда адамантана являются высокоэффективными компонентами реактивных топлив, могут служить сырьем для получения масел, гидравлических жидкостей, смазочных материалов, сохраняющих свои свойства в широком интервале температур, антимикробных присадок к смазочным материалам и т.д.

Адамантанойды формально не являются биомаркерами, применяющимися при расчете различных геохимических показателей, однако попытки использовать их в геохимических исследованиях продолжают до сих пор. Адамантановые и диамантановые показатели особенно ценны при исследовании конденсатов и сильнопреобразованных или легких нефтей, где отсутствуют высокомолекулярные биомаркеры.

Считается, что адамантанойдные структуры в природной биомассе отсутствуют и единственным источником образования адамантанойдов в нефти являются полициклические нафтенновые углеводороды. Эти соединения при каталитическом воздействии кислотных катализаторов, какими являются природные

глинистые минералы (алюмосиликаты), преобразуются при карбоний-ионной перегруппировке в протоадамantanовые структуры, которые в свою очередь изомеризуются в адамantanовые углеводороды. Однако это предположение не согласуется с наличием адамantanов в нефтях, генерированных карбонатными толщами, не обладающими каталитическими свойствами, а также в слабозрелых нефтях. По-видимому, существуют другие пути образования адамantanов и диамantanов в нефтях. В связи с этим нам представлялось интересным установить, присутствуют ли в нефтях высокомолекулярные насыщенные углеводороды с уже готовыми фрагментами адамantanана и диамantanана, а также имеются ли готовые адамantanовые и диамantanовые фрагменты в составе полярных компонентов нефти – смол и асфальтенов. Представлялось также интересным, присутствуют ли в нефтях и высокомолекулярные протоадамantanовые и протодиамantanовые структуры.

Выполненная работа вносит определенный вклад в развитие химии углеводородов нефти в части установления генезиса нефтяных углеводородов и новых геохимических показателей, а также расширяет сырьевую базу углеводородов адамantanового ряда.

**Цель работы.** Установить возможные пути образования адамantanов  $C_{10}$ – $C_{13}$  и диамantanов  $C_{14}$ – $C_{16}$  из высокомолекулярных (выкипающих выше  $350^{\circ}C$ ) насыщенных углеводородов и полярных компонентов – смол и асфальтенов – нефтей различного генетического типа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить закономерности распределения адамantanов  $C_{10}$ – $C_{13}$  и диамantanов  $C_{14}$ – $C_{16}$ , содержащихся в сырых нефтях различного генотипа.
2. Осуществить термический крекинг и кислотно-каталитические превращения высокомолекулярных насыщенных углеводородов (выкипающих выше  $350^{\circ}C$ ) и полярных компонентов (смол и асфальтенов), выделенных из нефтей.

3. Изучить распределение углеводородов адамантанового ряда в продуктах термического крекинга и кислотно-каталитических превращений высокомолекулярных парафино-циклопарафиновых (ПЦП) фракций (выкипающих выше 350°C) и полярных компонентов нефтей различного генотипа.
4. Изучить закономерности изменения состава высокомолекулярных насыщенных углеводородов-биомаркеров до и после термических и кислотно-каталитических превращений насыщенных высокомолекулярных углеводородов и полярных компонентов нефтей (смола и асфальтенов).

#### **Научная новизна.**

1. Впервые найдено, что в результате термического и каталитического крекинга высокомолекулярных (выкипающих выше 350°C) насыщенных углеводородов и полярных компонентов (смола и асфальтенов) нефтей разного генотипа генерируются все теоретически возможные изомеры адамантанов  $C_{10}$ – $C_{13}$  и диамантанов  $C_{14}$ – $C_{16}$ .
2. Впервые показано, что в сырых нефтях и продуктах термического крекинга высокомолекулярных насыщенных углеводородов и полярных компонентов (смола и асфальтенов) наблюдается корреляция в распределении адамантанов  $C_{10}$ – $C_{13}$ .
3. Показана возможность использования адамантановых коэффициентов для установления степени зрелости нефтей и конденсатов.
4. Впервые найдено, что содержание трициклических терпанов (хейлантанов  $C_{19}$ – $C_{26}$ ) и пентациклических терпанов (адиантана  $C_{29}$  и гомогонанов  $C_{31}$ – $C_{35}$ ) практически не изменяется, несмотря на возможность их изомеризации в адамантаны и диамантаны, соответственно.

#### **Практическое значение результатов.**

– Найден новый способ получения всех теоретически возможных изомеров адамантанов  $C_{10}$ – $C_{13}$  и диамантанов  $C_{14}$ – $C_{16}$  путем термического и каталитического крекинга высокомолекулярных (выкипающих выше 350°C) насыщенных углеводородов и полярных компонентов нефтей (смола и асфальтенов) любого генотипа;

– Показана возможность использования в геохимических исследованиях адамантановых и диамантановых показателей не только в сырых нефтях, но и в продуктах термического крекинга высокомолекулярных насыщенных углеводородов и полярных компонентов нефтей (смола и асфальтенов);

**Защищаемые положения.**

1. Генерация адамантанов  $C_{10}-C_{13}$  и диамантанов  $C_{14}-C_{16}$  в результате термического крекинга высокомолекулярных (выкипающих выше  $350^{\circ}C$ ) насыщенных нефтяных углеводородов и полярных компонентов (смола и асфальтенов) нефтей любого генетического типа.
2. Корреляция в распределении адамантанов  $C_{10}-C_{13}$  (в отличие от диамантанов  $C_{14}-C_{16}$ ) в сырых нефтях и продуктах термического крекинга высокомолекулярных насыщенных углеводородов и полярных компонентов (смола и асфальтенов).
3. Генерация адамантанов  $C_{10}-C_{13}$  и диамантанов  $C_{14}-C_{16}$  в результате каталитических превращений высокомолекулярных (выкипающих выше  $350^{\circ}C$ ) насыщенных углеводородов нефтей любого генетического типа в присутствии бромистого алюминия и алюмосиликата.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы докладывались на V и VI Международных конференциях «Химия нефти и газа» (ИХН СО РАН, Томск, 2003 и 2006 гг.), Международной научно-технической конференции «Проблемы нефти и газа» (Варна, 2004 г.), VII и VIII Международных конференциях «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа» (МГУ, Москва, 2005 и 2006 гг.), Международной научной конференции «Углеводородный потенциал фундамента молодых и древних платформ (перспективы нефтегазоносности и оценка его роли в формировании и переформировании нефтяных и газовых месторождений)» (Казань, 2006 г.).

На конкурсах молодых ученых, проводившихся в рамках V и VI Международных конференций «Химия нефти и газа» (Томск, ИХН СО РАН, 2003, 2006гг.), доклады были отмечены дипломами.

**Публикации.** Основные положения и результаты исследования отражены в 10 научных работах, в том числе в 4 статьях в журнале «Нефтехимия» и 6 тезисах докладов на международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка использованной литературы. Содержание диссертации изложено на 132 страницах; включает 31 рисунок, 18 таблиц и перечень использованной литературы из 172 наименований.

Автор искренне благодарит сотрудников лаборатории Геохимии нефти и РОВ пород ФГУП ИГиРГИ к.х.н. Арефьева О.А., к.х.н. Русинову Г.В., к.г-м.н. Тихомирова В.И., к.г-м.н. Виноградову Т.Л., Гордадзе Т.И., Белову Е.А., Иванову В.Ф., Огородникова Ф.Г. и преподавателей кафедры Органической химии и химии нефти РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина – д.х.н., проф. Кошелева В.Н., д.х.н., проф. Рябова В.Д., д.т.н., проф. Сафиеву Р.З., к.х.н., доц. Сокову Н.А., к.х.н., доц. Зиновьеву Л.В., к.т.н., доц. Иванову Л.В. за помощь в проведении исследований и полезные консультации.

Особую признательность и благодарность автор выражает своему научному руководителю д.г-м.н. и к.х.н., проф., член-корр. РАЕН Гордадзе Г.Н. за постоянную всестороннюю поддержку и ценные советы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, определены цель и задачи работы, научная новизна, практическая значимость диссертационного исследования и перечислены основные положения, выносимые на защиту.

**Глава I. Получение, свойства, применение и современные представления о происхождении углеводородов каркасного строения.**

Проанализированы литературные данные, касающиеся физических и химических свойств, методов получения, анализа и применения углеводородов каркасного строения. Подробно рассмотрено строение адамантаноидов, устойчивость изомеров алкилзамещенных адамантанов и диамтананов. Особое внимание уделено геохимическому значению адамантаноидов, критически рассмотрены

возможности применения соотношений их изомеров для определения степени зрелости нефтей и органического вещества (ОВ) пород, определения литолого-фациальных условий залегания нефтей, степени биодеградаци ОВ. Рассмотрен существующий в настоящее время механизм образования адамантоидов в природе из возможных низкомолекулярных предшественников и сделан вывод о необходимости поиска других путей образования адамантанов  $C_{10}$ – $C_{13}$  и диамантанов  $C_{14}$ – $C_{16}$  из высокомолекулярных (выкипающих выше  $350^{\circ}\text{C}$ ) насыщенных углеводородов и полярных компонентов (смола и асфальтенов) нефтей различного генетического типа

## **Глава II. Характеристика объектов и методы исследования.**

В качестве объекта исследования были отобраны нефти разного возраста, степени преобразованности и химического типа (по классификации Ал.А. Петрова). Генотип нефтей определяли на основании распределения высокомолекулярных полициклических углеводородов-биомаркеров – стеранов и терпанов, а также алканов. В табл. 1 дана генетическая характеристика исследованных нефтей. Здесь представлены молодые и древние нефти как морского, так и континентального генезиса, зрелые и незрелые, генерированные в различных литолого-фациальных условиях. Нефть № 1 бисдеградированная.

Для удаления из сырых нефтей низкомолекулярных углеводородов каркасного строения, в частности адамантанов состава  $C_{10}$ – $C_{13}$  и диамантанов состава  $C_{14}$ – $C_{16}$ , были отогнаны фракции ниже  $350^{\circ}\text{C}$ .

Из нефтяных фракций выше  $350^{\circ}\text{C}$  выделяли асфальтены, и из деасфальтированных высокомолекулярных фракций выделяли насыщенную (парафиноциклопарафинову, ПЦП) часть и бензолные смолы.

Насыщенные углеводороды, выкипающие выше  $350^{\circ}\text{C}$  в количестве ~200 мг, а также бензолные смолы и асфальтены в количестве ~200 и 100 мг, соответственно, подвергали термическому крекингу в запаянных стеклянных ампулах. Крекинг проводили при  $450^{\circ}\text{C}$  в течение 5.5 часов. Экспериментальным путем, варьируя температуру крекинга было найдено, что в приведенных условиях про-



исходит как полное разложение смол и асфальтенов, так и практически полный крекинг образующихся углеводородов за исключением углеводородов каркасного строения. ПЦП фракцию из продуктов крекинга выделяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе фирмы «Waters» с рефрактометрическим детектором. Разделение проводили на полупрепаративной колонке «ENERGY ANALISIS (NH2)».

Таблица 1. Генетическая характеристика исследованных нефтей (определялась по распределению циклических и ациклических биомаркеров)

Номер образца	Месторождение, скважина	Глубина отбора, м	Возраст	Химический тип нефти	Тип исходного ОБ	Нефтегенерирующие породы
1	Анастасиевско-Троицкое, скв. 1616	1500-1516	N <sub>1</sub> , IV гор-т	B <sup>2</sup>	Морское	Глинисто-карбонатные
2	Верхнее-Эчинское, скв. 16	1211-1225	N <sub>1</sub>	A <sup>1</sup>	Континентальное	Глинистые
3	Южно-Невежское, скв. 1-П	1950-2100	N <sub>1</sub>	A <sup>1</sup>	То же	То же
4	Зимнее, скв. 14	2344-2360	K <sub>1</sub>	A <sup>1</sup>	Морское	«-»
5	Сальмское, скв. 49	2820-2830	J <sub>3</sub> , пласт Ю <sub>0</sub>	A <sup>1</sup>	То же	Глинисто-кремнистые
6	Сорымское, скв. 5	2839-2852	J <sub>2</sub> , пласт Ю <sub>2</sub>	A <sup>1</sup>	«-»	Глинисто-карбонатные
7	Восточно-Сартауаюское, скв. 21	4526,4-4562	D <sub>3</sub>	A <sup>1</sup>	Прибрежно-морское	Глинистые
8	Медьн Море 2, скв. 2	3080-3097	D <sub>1</sub>	A <sup>1</sup>	Морское	То же
9	Паханское, скв. 1	4268-4334	S <sub>2</sub>	A <sup>1</sup>	То же	«-»
10	Ярактинское, скв. 16	2685-2687	V, пласт В-13	A <sup>1</sup>	«-»	Карбонатные

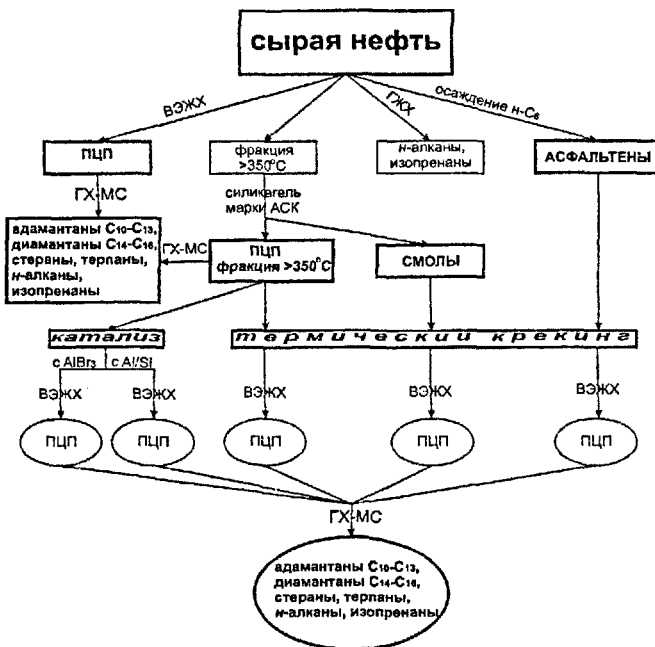
Насыщенные углеводороды нефтей, выкипающие выше 350°C, подвергали также каталитическим превращениям в присутствии бромистого алюминия и алюмосиликата. Катализ в присутствии бромистого алюминия проводился при комнатной температуре и продукты катализа отбирались в разное время – через 0,5; 3 и 20 ч. Катализ в присутствии алюмосиликата проводился при 275°C в течение 2 ч. Из продуктов каталитических превращений выделяли ПЦП фракции методом ВЭЖХ.

Анализ сырых нефтей проводился методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) в режиме линейного программирования температуры.

Исходные ПЦП фракции сырых нефтей, ПЦП фракции выше 350°C и продукты термического крекинга подвергали хроматомасс-спектрометрическому

(ГХ-МС) анализу на приборе HP-5973. Определялись адамантаны  $C_{10}$ – $C_{13}$ , диамантаны  $C_{14}$ – $C_{16}$ , полициклические биомаркеры – стераны и терпаны состава  $C_{19}$ – $C_{35}$ , а также *n*-алканы и изопренаны.

**СХЕМА**  
исследования нефтей, продуктов термического крекинга  
и каталитических превращений ПЦП-фракций, смол и асфальтенов



Примечание: ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография, ГЖХ – капиллярная газо-жидкостная хроматография, ГХ-МС – хроматомасс-спектрометрия, ПЦП – парафиноциклопарафиновая фракция, АСК – активированный силикагель крупнопористый

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, 177 для адамантанов,  $m/z$  188, 187, 201 для диамантанов,  $m/z$  217, 218 для стеранов и  $m/z$  191, 177 для терпанов. Разделение углеводородов проводили на капиллярной колонке с силиконовой фазой типа OV-101. Хроматографирование осуществляли в режиме линейного программирования температуры от 70 до 290°C со скоро-

стью подъема температуры 4°/мин. Газ-носитель – гелий. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ. Идентификацию углеводородов проводили с использованием эталонных соединений лаборатории Геохимии нефти и РОВ пород ИГиРГИ, а также на основании литературных данных.

### **Глава III. Термический крекинг насыщенных высокомолекулярных (выкипающих выше 350°C) и полярных компонентов (смола и асфальтенов) нефтей различного генотипа.**

В результате термического крекинга высокомолекулярных (выкипающих выше 350°C) насыщенных фракций нефтей различного генотипа вновь образуются все теоретически возможные изомеры адамантанов  $C_{10}$ – $C_{13}$  и диамтананов  $C_{14}$ – $C_{16}$ . Поскольку известно, что при термическом крекинге (в отсутствие кислотных катализаторов) не происходит структурная изомеризация протоадамантановых углеводородов в углеводороды ряда адамантана и диамтанана, то, можно предположить, что в составе высокомолекулярных насыщенных углеводородах нефтей уже находятся готовые адамантановые и диамтанановые фрагменты.

Аналогично все теоретически возможные изомеры адамантанов  $C_{10}$ – $C_{13}$  и диамтананов  $C_{14}$ – $C_{16}$  образуются в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей – смола и асфальтенов. То есть, очевидно, что в составе и смола и асфальтенов также находятся уже готовые адамантановые и диамтанановые фрагменты.

На рис. 1 и 2 в качестве примера приводятся типичные масс-хроматограммы углеводородов ряда адамантана и диамтанана, соответственно, в исходных нефтях и в продуктах термического крекинга их насыщенных высокомолекулярных (выкипающих выше 350°C) фракций, а также полярных компонентов (смола и асфальтенов).

Рассматривая закономерности распределения углеводородов ряда адамантана и диамтанана в продуктах термического крекинга ПЦП фракций (выкипающих выше 350°C), а также смола и асфальтенов нефтей разного генотипа интересно отметить, что существует явная связь между высокомолекулярной углеводо-

родной частью, содержащие адамантановые фрагменты, и низкомолекулярными адамантанами C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> в нефтях.

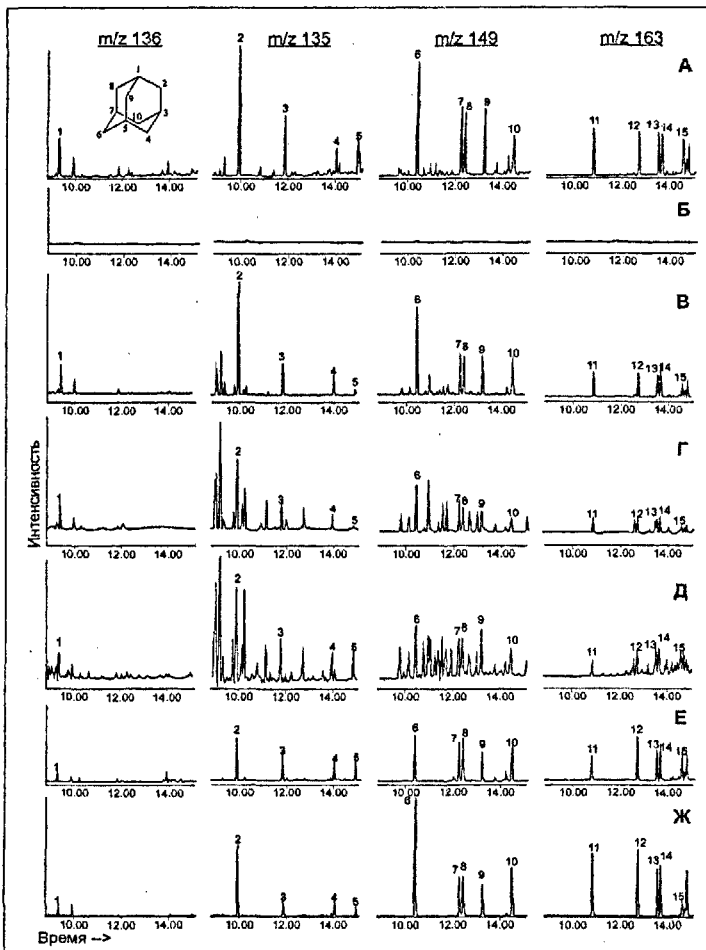


Рисунок 1. Типичные масс-хроматограммы адамантанов состава C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> исходной сырой нефти (А), исходной ПЦП фракции (>350°C) (видно отсутствие адамантанов C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub>) (Б), продуктов термического крacking ПЦП фракции (>350°C) (В), смол (Г), асфальтенов (Д) и продуктов катализа ПЦП фракции в присутствии бромистого алюминия (Е) и аллмосиликата (Ж)

Цифрами обозначены: 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-метиладмантан; 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

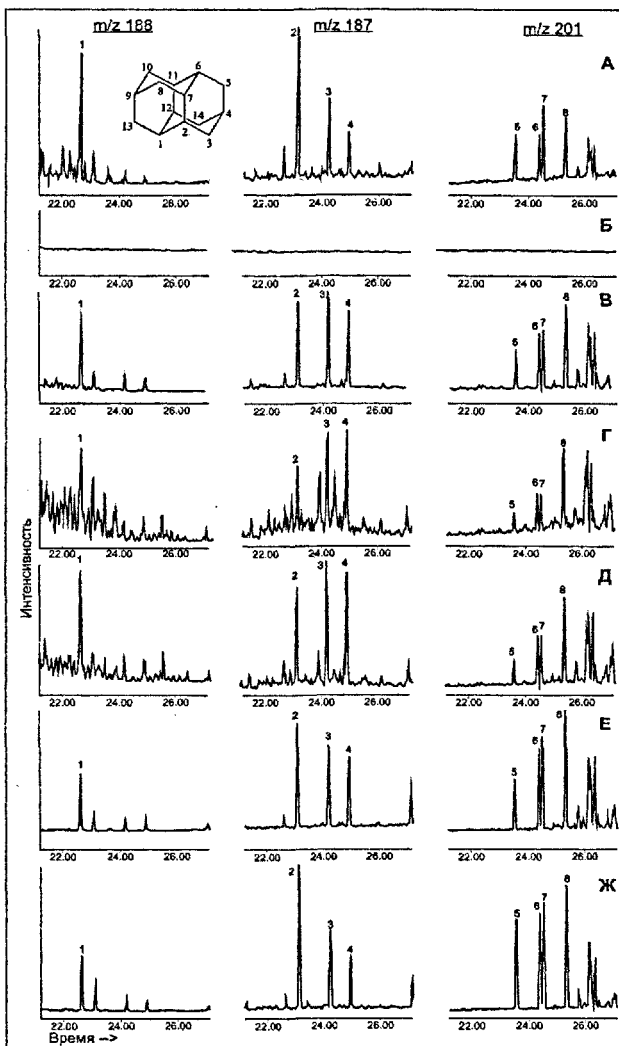


Рисунок 2. Типичные масс-хроматограммы диамантов состава  $C_{14}-C_{16}$  исходной сырой нефти (А), исходной ПЦП фракции ( $>350^{\circ}C$ ) (видно отсутствие диамантов  $C_{14}-C_{16}$ ) (Б), продуктов термического крекинга ПЦП фракции ( $>350^{\circ}C$ ) (В), смол (Г), асфальтенов (Д) и продуктов катализа ПЦП фракции в присутствии бромистого алюминия (Е) и алумосиликата (Ж)

Цифрами обозначены: 1 – диамант; 2 – 4-метилдиамант; 3 – 1-метилдиамант; 4 – 3-метилдиамант; 5 – 4,9-диметилдиамант; 6 – 1,4- и 2,4-диметилдиамантаны; 7 – 4,8-диметилдиамант; 8 – 3,4-диметилдиамант

Так, во всех изученных сырых нефтях, также как и в продуктах крекинга высокомолекулярных насыщенных фракций, смол и асфальтенов, относительные концентрации более устойчивых изомеров алкиладамантанов  $C_{11}$ – $C_{13}$  значительно ниже равновесных и падают с увеличением молекулярной массы (относительные концентрации термодинамически наиболее устойчивых изомеров алкиладамантанов  $C_{11}$ – $C_{13}$  в равновесии близки (92,5–98%). Процентное отношение 1-МА/ΣМА в нефтях варьирует в пределах 61÷73%, 1,3-дМА/ΣдМА – 24÷32%, 1,3,5-тМА/ΣтМА – 14÷22%. Аналогичное распределение термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов  $C_{11}$ – $C_{13}$  наблюдается и в продуктах термического крекинга насыщенных высокомолекулярных (>350°C) нефтяных фракций, но при этом, за исключением 1,3,5-триметиладамантана, их относительная концентрация несколько выше, чем в исходных нефтях. Так, процентное отношение 1-МА/ΣМА составляет 70÷78%, 1,3-дМА/ΣдМА – 25÷37%, 1,3,5-тМА/ΣтМА – 14÷20%. Близкая картина наблюдается и в случае продуктов крекинга полярных компонентов нефти. Так, величина отношения 1-МА/ΣМА варьирует в пределах 69÷79% для смол и 74÷92% для асфальтенов, 1,3-дМА/ΣдМА – соответственно 24÷38% и 31÷61%, 1,3,5-тМА/ΣтМА – 15÷20% и 16÷30%. Видно, что в результате термического крекинга асфальтенов образуется большее количество термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов по сравнению с продуктами термического крекинга смол.

Во-вторых следует отметить, что наблюдается близость группового состава адамантанов  $C_{10}$ – $C_{13}$  исходных сырых нефтей и продуктов крекинга как полярных, так и высокомолекулярных ПЦП их компонентов (табл. 2). Так, содержание адамантана ( $C_{10}$ ) составляет 3÷6% в нефтях против 3÷8% в продуктах крекинга ПЦП фракции (выкипающей выше 350°C), адамантанов состава  $C_{11}$  соответственно 18÷27% против 23÷33%,  $C_{12}$  – 44÷48% против 41÷47%, и  $C_{13}$  – 22÷32% против 19÷28%. Близкий групповой состав наблюдается и в случае продуктов крекинга полярных компонентов нефти: содержание адамантана в продуктах

крекинга смол и асфальтенов составляет 3+8%, алмаданов состава  $C_{11}$  – 24+38%,  $C_{12}$  – 40+46% и  $C_{13}$  – 16+30%.

Таблица 2. Распределение алмаданов  $C_{10}$ – $C_{13}$  в сырых нефтях и продуктах термического крекинга их ПЦП фракций (выкипающих выше 350°C), смол и асфальтенов

Номер образца	Объект исследования*	Алмаданы $C_{10}:C_{11}:C_{12}:C_{13}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{11}$	$C_{12}$
			$C_{10}$	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{13}$
1	1	5:25:45:25	5.0	1.8	0.6	1.0	1.8
	2	7:33:41:19	4.7	1.2	0.5	1.7	2.1
	3	5:24:46:25	4.9	1.9	0.6	1.0	1.8
	4	6:30:43:22	5.3	1.4	0.5	1.4	2.0
2	1	5:26:44:25	5.2	1.7	0.6	1.0	1.8
	2	5:27:43:25	5.4	1.6	0.6	1.1	1.7
	3	8:30:43:19	3.6	1.4	0.4	1.6	2.3
	4	7:34:41:18	5.3	1.2	0.4	1.9	2.3
3	1	4:22:43:31	5.5	2.0	0.7	0.7	1.4
	2	6:30:42:22	5.0	1.4	0.5	1.4	1.9
	3	5:25:40:30	5.3	1.6	0.8	0.8	1.3
	4	6:30:42:22	5.1	1.4	0.5	1.4	1.9
4	1	-	-	-	-	-	-
	2	8:30:43:19	3.8	1.4	0.5	1.6	2.3
	3	7:30:41:22	4.0	1.4	0.5	1.4	1.9
	4	3:27:42:28	8.8	1.6	0.7	0.9	1.5
5	1	-	-	-	-	-	-
	2	6:30:42:22	5.0	1.4	0.5	1.4	2.0
	3	7:31:43:19	4.5	1.4	0.4	1.7	2.3
	4	5:38:41:16	6.9	1.1	0.4	2.3	2.5
6	1	-	-	-	-	-	-
	2	6:31:43:20	5.2	1.4	0.5	1.6	2.2
	3	7:28:43:22	4.1	1.6	0.5	1.2	1.9
	4	3:27:42:29	8.8	1.6	0.7	0.9	1.5
7	1	6:27:45:22	4.5	1.7	0.5	1.2	2.1
	2	5:29:44:22	5.8	1.5	0.5	1.3	2.0
	3	8:32:42:17	3.8	1.3	0.4	1.8	2.4
	4	7:32:43:18	4.6	1.3	0.4	1.7	2.3
8	1	3:21:47:29	7.0	2.2	0.6	0.7	1.6
	2	3:26:45:26	8.7	1.8	0.6	1.0	1.8
	3	6:27:44:23	4.3	1.6	0.5	1.2	1.9
	4	8:33:42:17	4.2	1.3	0.4	1.9	2.5
9	1	5:25:44:26	5.0	1.8	0.6	1.0	1.7
	2	6:27:43:24	4.5	1.6	0.6	1.1	1.8
	3	7:31:42:20	4.4	1.3	0.5	1.6	2.1
	4	5:35:42:18	7.6	1.2	0.4	2.0	2.3
10	1	3:18:47:32	6.0	2.6	0.7	0.6	1.4
	2	5:23:44:28	4.6	1.9	0.6	0.8	1.6
	3	4:25:45:27	7.0	1.8	0.6	0.9	1.7

\*1 – Исходная нефть, 2 – продукты термического крекинга ПЦП фракции (выкипающей выше 350°C), 3 – продукты крекинга смол, 4 – продукты крекинга асфальтенов

В-третьих, интересно также отметить следующий факт. В случае тех нефтей, где на масс-хроматограммах среди адамантанов присутствуют посторонние пики (скорее всего, протоадамантановые) с теми же характеристическими ионами ( $m/z$  135, 136, 149, 163), в продуктах крекинга их ПЦП фракций (выкипающих выше  $350^{\circ}\text{C}$ ) на масс-хроматограммах адамантанов также наблюдаются посторонние пики. И наоборот, если на масс-хроматограммах адамантанов сырой нефти посторонних пиков не наблюдается, нет их и в продуктах крекинга высокомолекулярных ПЦП фракций. В случае же продуктов крекинга смол и асфальтенов на масс-хроматограммах адамантанов посторонние пики присутствуют в случае нефти любого гснотипа.

При рассмотрении распределения диамантанов  $\text{C}_{14}$ – $\text{C}_{16}$  видно, что, в отличие от сырых нефтей, где практически во всех образцах наблюдается множество посторонних пиков (скорее всего, протодиамтанов) с теми же характеристическими ионами, что и у диамтанов, в продуктах термического крекинга высокомолекулярных насыщенных фракций и полярных компонентов нефтей – смол и асфальтенов – образуются относительно чистые углеводороды ряда диамтанана (на масс-хроматограммах присутствует лишь небольшое количество посторонних пиков, имеющих те же характеристические ионы, что и у диамтанов). Причем в случае продуктов крекинга асфальтенов посторонних пиков на масс-хроматограммах с  $m/z$  188, 187, 201 значительно меньше по сравнению с продуктами крекинга бензольных смол. Еще меньше посторонних пиков на масс-хроматограммах диамтанов наблюдается в продуктах термического крекинга высокомолекулярных (выкипающих выше  $350^{\circ}\text{C}$ ) насыщенных фракций.

Относительное содержание термодинамически наиболее устойчивых изомеров диамтанов в продуктах крекинга и смол и асфальтенов достаточно близко к содержанию их в продуктах термического крекинга высокомолекулярных ПЦП фракций и также, как и в случае адамантанов, уменьшается с увеличением молекулярной массы диамтанов. Содержание наиболее устойчивого изомера среди метилдиамтанов – 4-метилдиамтанана – во всех случаях находится в пределах  $23\div 35\%$ , тогда как относительное содержание 4,9-диметилдиамтанана



ниже – 8÷13%, что значительно ниже равновесного. В равновесии содержание 4-метилдиамантана составляет 87.0%, а содержание 4,9-диамантана – 61.5%.

Таблица 3. Распределение диамтанов C<sub>14</sub>–C<sub>16</sub> в продуктах термического крекинга ПЦП фракций (выкипающих выше 350°C), смол и асфальтенов

Номер образца	Объект исследования*	Диамтананы C <sub>14</sub> :C <sub>15</sub> :C <sub>16</sub>	C <sub>13</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>16</sub>
			C <sub>14</sub>	C <sub>15</sub>	C <sub>14</sub>
1	1	16:54:30	3.3	0.6	1.9
	2	15:51:35	3.5	0.7	2.4
	3	16:51:33	3.1	0.6	2.0
2	1	10:49:41	4.9	0.8	4.1
	2	18:51:32	2.8	0.6	1.8
	3	18:49:33	2.7	0.7	1.8
3	1	14:51:35	3.6	0.7	2.5
	2	14:48:38	3.5	0.8	2.8
	3	13:51:36	3.9	0.7	2.7
4	1	15:52:33	3.4	0.6	2.2
	2	16:51:33	3.1	0.7	2.0
	3	17:50:33	3.0	0.7	1.9
5	1	16:53:31	3.2	0.6	1.9
	2	18:53:29	2.9	0.5	1.6
	3	18:51:32	2.9	0.6	1.8
6	1	15:54:31	3.6	0.6	2.1
	2	16:53:31	3.3	0.6	1.9
	3	19:51:30	2.7	0.6	1.6
7	1	14:53:33	3.8	0.6	2.4
	2	15:49:36	3.2	0.7	2.3
	3	19:53:28	2.8	0.5	1.5
8	1	13:50:37	3.8	0.8	2.9
	2	15:48:36	3.1	0.8	2.4
	3	19:52:29	2.8	0.5	1.5
9	1	19:44:37	2.3	0.8	1.9
	2	18:51:31	3.8	0.9	3.4
	3	18:50:32	2.8	0.6	1.8
10**	1	13:46:41	3.4	0.9	3.1
	2	12:46:42	3.7	0.9	3.4
	3	-	-	-	-

\*1 – продукты термического крекинга ПЦП фракции (выкипающей выше 350°C), 2 – продукты крекинга смол, 3 – продукты крекинга асфальтенов

\*\*Нефть м-ия Ярактинское характеризуется ничтожно малым содержанием асфальтенов, что делает невозможным их количественное выделение

Групповое распределение диамтанов C<sub>14</sub>–C<sub>16</sub> аналогично групповому распределению адамантанов C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> и довольно близко для продуктов термического крекинга ПЦП фракций всех изученных нефтей, независимо от их генотипа

(табл. 3). Иными словами, с увеличением молекулярной массы алкилдиамантанов, их относительная концентрация падает. Так, относительное содержание диамантана составляет  $8\div 16\%$ , диамантанов  $C_{15}$  –  $45\div 54\%$  и диамантанов  $C_{16}$  –  $30\div 46\%$ . Та же закономерность наблюдается и в распределении диамантанов  $C_{15}$ – $C_{16}$  в продуктах крекинга полярных компонентов нефтей (смола и асфальтены): относительное содержание диамантана варьирует в пределах  $12\div 19\%$ , диамантанов  $C_{15}$  –  $46\div 53\%$  и диамантанов  $C_{16}$  –  $30\div 42\%$ .

Таким образом, как и в случае адамантанов, также очевидно, что существует связь между распределением диамантанов  $C_{14}$ – $C_{16}$  в продуктах термического крекинга высокомолекулярной насыщенной фракции, смола и асфальтены, выделенных из одной и той же нефти. Вместе с тем необходимо отметить, что в отличие от адамантанов, относительное распределение диамантанов в сырых нефтях и продуктах термического крекинга высокомолекулярных нефтяных соединений отличается.

Из рис. 3 видно, что относительное содержание адамантанов  $C_{10}$ – $C_{12}$  в продуктах термического крекинга ПЦП фракций (выкипающих выше  $350^\circ\text{C}$ ) значительно выше, чем содержание соответствующих диамантанов  $C_{14}$ – $C_{16}$ . С увеличением молекулярной массы соответствующих алкилаадамтанов и алкилдиамтанов отношения увеличиваются:  $1.4\div 7.9$  для отношения А/Д ( $C_{10}/C_{14}$ ),  $3.3\div 9.1$  для  $A_{11}/D_{15}$  ( $C_{11}/C_{15}$ ) и  $7.7\div 21.0$  – для отношения адамантанов состава  $C_{12}$  к диамантанам состава  $C_{16}$ . Интересно отметить, что в распределении продуктов термического крекинга полярных компонентов нефти наблюдается аналогичная тенденция, причем эти отношения увеличиваются в ряду асфальтены – смолы – ПЦП фракция. Данный факт, видимо, связан с тем, что диамтананы, как более высокомолекулярные соединения, образуются сложнее, чем адамантананы не только в результате каталитических превращений, но и при термическом крекинге (рис. 3).

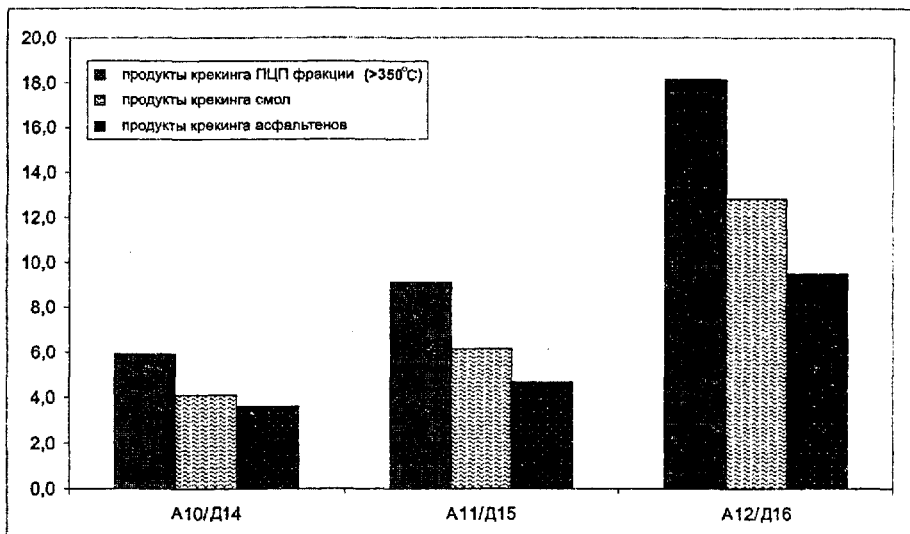


Рисунок 3. Типичное распределение адамантанов  $C_{10}-C_{12}$  и диамтананов  $C_{14}-C_{16}$  в продуктах термического крекинга ПЦП фракций (выкипающих выше  $350^{\circ}C$ ), смол и асфальтенов

#### Глава IV. Каталитические превращения насыщенных высокомолекулярных фракций (выкипающих выше $350^{\circ}C$ ) нефтей различного генотипа в присутствии бромистого алюминия и алюмосиликата.

В результате каталитических превращений в присутствии как бромистого алюминия, так и алюмосиликата насыщенных высокомолекулярных (выкипающих выше  $350^{\circ}C$ ) фракций нефтей разного генотипа вновь образуются углеводороды ряда адамантана и диамтанана. На рис. 1 и 2 приведено типичное распределение углеводородов ряда адамантана и диамтанана в исходной нефти, а также до и после катализа ПЦП фракции (выкипающей выше  $350^{\circ}C$ ) в присутствии алюмосиликата и бромистого алюминия. Из рис. 4 видно, что на начальной стадии катализа образуются преимущественно термодинамически менее устойчивые изомеры алкиладамтананов и алкилдиамтананов, а на следующих стадиях увеличивается доля термодинамически наиболее устойчивых изомеров. Так, например, монометилзамещенные адамантаны приходят в равновесие уже через 3 ч. Аналогично стремятся к равновесию ди- и триметиладамтананы а также моно- и диме-

тилдиамантаны, но еще не достигают его. Это, по-видимому, связано с более трудной генерацией полиметилзамещенных УВ каркасного строения в отличие от монометилзамещенных. Последние УВ генерируются уже на начальных стадиях катализа, и катализатор затем работает только на изомеризацию адамантанов и диамантанов. Адамантан и диамантан также образуются на начальных стадиях катализа и впоследствии их относительное содержание практически не изменяется. Относительное содержание адамантанов и диамантанов определяли по отношению к  $n$ -C<sub>20</sub>, который в данных условиях практически не подвергается изомеризации и, следовательно, его концентрацию можно считать постоянной.

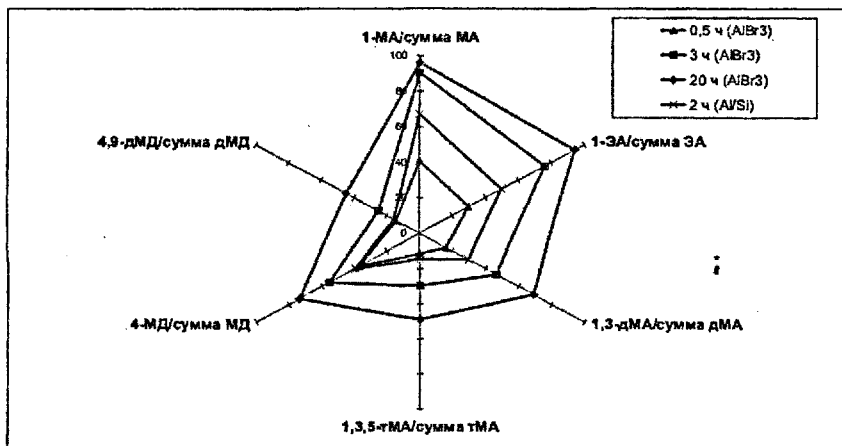


Рисунок 4. Типичное изменение содержания термодинамически наиболее устойчивых изомеров углеводородов ряда адамантана (C<sub>11</sub>–C<sub>13</sub>) и диамантана (C<sub>15</sub>–C<sub>16</sub>) в процессе каталитических превращений ПЦП-фракций (выкипающих выше 350°C)

*Примечание.* А – адамантан, Д – диамантан, М – метил, Э – этил, д – ди-, т – три-

С увеличением степени превращения увеличивается общее содержание адамантанов C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> и диамантанов C<sub>14</sub>–C<sub>16</sub>. Одновременно увеличивается относительная концентрация полиметилзамещенных адамантанов и диамантанов (рис. 5). Интересно отметить, что при каталитических превращениях в присутствии алюмосиликата эта закономерность проявляется в большей степени.

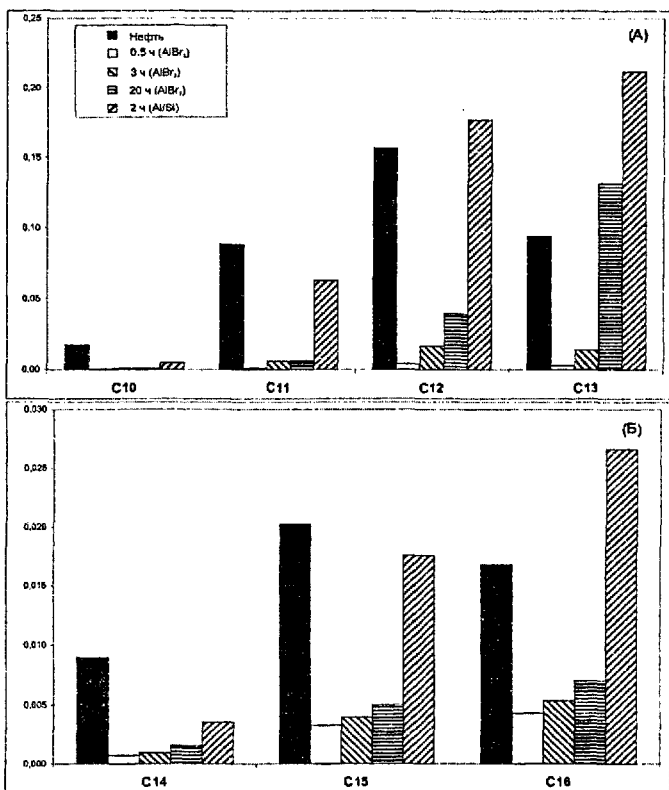
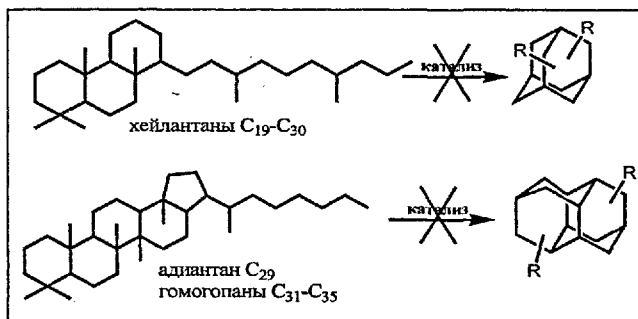


Рисунок 5. Типичное изменение содержания адамантанов  $\text{C}_{10}$ – $\text{C}_{13}$  (А) и диамантанов  $\text{C}_{14}$ – $\text{C}_{16}$  (Б) относительно  $n\text{-C}_{20}$  в процессе каталитических превращений ПЦП фракций, выкипающих выше  $350^\circ\text{C}$

Таким образом, полиметилзамещенные углеводороды каркасного строения хоть и образуются медленнее, чем монометилзамещенные, но ресурс протоадамтановых и протодиамтановых углеводородов для них значительно больше, и в процессе каталитических превращений происходит постоянная подпитка их вновь образующимися полиметилзамещенными аналогами. Следовательно, не содержание термодинамически наиболее устойчивых изомеров адамантанов и диамтанов, а величины отношений полиметилзамещенных адамантанов и диамтанов к моно- и дизамещенным, могут быть использованы при оценке степени зрелости органического вещества. То есть, при прочих равных условиях, сте-

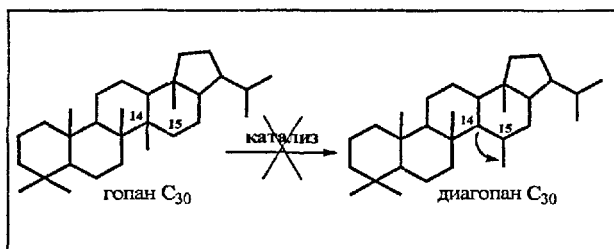
пень зрелости тем выше, чем больше полиметилзамещенных адамантанов и диамантанов.

Так как из литературных данных известно, что любой трициклический насыщенный углеводород с числом атомов углерода 10 и более при изомеризации в присутствии кислотных катализаторов превращается в углеводород ряда адамантана, а любой пентациклический углеводород с числом атомов углерода 14 и более превращается в углеводород ряда диамантана, то логично было бы предположить образование адамантанов из трициклических терпанов – хейлантанов ( $C_{19}$ – $C_{26}$ ) а образование диамантанов из пентациклических терпанов – гопанов ( $C_{29}$ – $C_{35}$ ). Однако, как показали наши исследования, относительное содержание хейлантанов в продуктах каталитических превращений практически не меняется. Также незначительно изменяется относительное содержание пентациклических терпанов (за исключением гопана  $C_{30}$ ). Хотя углеводороды каркасного строения на этой стадии уже образовались при катализе ПЦП фракций всех исследованных нефтей как в присутствии  $AlBr_3$ , так и в присутствии  $Al/Si$ . Следовательно, можно предположить, что адамантановые углеводороды в нефтях образуются путем изомеризации из каких-то других, на сегодняшний день неизвестных высокомолекулярных протоадамантановых и протодиамантановых структур:



Интересно отметить поведение  $17\alpha(H),21\beta(H)$ -гопана  $C_{30}$ . В процессе катализа его относительное содержание резко уменьшается, в отличие от адиантана ( $30$ -норметилгопана  $C_{29}$ ) и гомогопанов состава  $C_{31}$ – $C_{35}$ . Селективное убывание гопана можно было бы объяснить его изомеризацией в термодинамически более

устойчивый 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-диагопан. Однако, как показали наши исследования, этого не происходит:



Необходимо также отметить изменение содержания регулярных стеранов состава C<sub>27</sub>–C<sub>29</sub>: в процессе каталитических превращений наблюдается значительное уменьшение концентрации более низкомолекулярных стеранов – холестерина (C<sub>27</sub>) и эргостана (C<sub>28</sub>), по сравнению с ситостаном (C<sub>29</sub>). Кроме того неожиданным является селективное убывание  $\beta\beta$ -эпимеров ситостана по сравнению с  $\alpha\alpha$ -эпимерами.

### Выводы

1. Впервые показано, что в результате термического крекинга и кислотно-каталитических превращений высокомолекулярных насыщенных углеводородов (выкипающих выше 350°C), а также полярных компонентов (смол и асфальтенов) нефтей различного генетического типа образуются все теоретически возможные изомеры адамантанов C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> и диамантанов C<sub>14</sub>–C<sub>16</sub>. Это указывает на наличие как адамантановых и диамантановых фрагментов в составе высокомолекулярных нефтяных соединений, так и высокомолекулярных протоадамантановых и протодиамантановых углеводородов, а также расширяет сырьевую базу углеводородов адамантанового ряда.
2. Выявлена корреляция между распределением адамантанов C<sub>10</sub>–C<sub>13</sub> в сырых нефтях, продуктах термического крекинга высокомолекулярных (выкипающих выше 350°C) насыщенных фракций, смол и асфальтенов, что свидетельствует о генетической связи низкомолекулярных нефтяных ада-

мантанов и высокомолекулярных насыщенных углеводородов, смол и асфальтенов, содержащих в своем составе адамантановые фрагменты.

3. Показана возможность использования адамантановых коэффициентов для установления степени зрелости нефтей и конденсатов.
4. На основании изучения распределения полициклических углеводородов-биомаркеров, полученного в результате каталитических превращений насыщенных высокомолекулярных фракций нефтей разного генотипа найдено, что:
  - содержание трициклических терпанов (хейлантанов  $C_{19}-C_{26}$ ) и пентациклических терпанов (адиантана  $C_{29}$  и гомоганов  $C_{31}-C_{35}$ ) практически не изменяется, несмотря на возможность их изомеризации в адамантаны и диамантаны, соответственно;
  - среди тетрациклических углеводородов (регулярных стеранов  $C_{27}-C_{29}$ ) содержание холестана ( $C_{27}$ ) уменьшается быстрее по сравнению с эргостаном ( $C_{28}$ ) и ситостаном ( $C_{29}$ ); среди регулярных стеранов  $C_{29}$  превращению преимущественно подвергаются термодинамически более устойчивые  $\beta\beta$ -эпимеры по сравнению с  $\alpha\alpha$ -эпимерами.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Изменение содержания биомаркеров и углеводородов каркасного строения в процессе катализа насыщенных высокомолекулярных фракций нефтей разного типа// Материалы V Международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск, ИХН СО РАН. – 2003. – С. 14–16.
2. Гируц М.В., Гордадзе Т.И., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Необычный состав нефтяных биомаркеров// Материалы VII Международной конференции «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа». – Москва, МГУ. – 2004. – С. 120–121.
3. Гордадзе Г.Н. Гируц М.В., Гордадзе Т.И., Русинова Г.В. О генезисе диагона и его гомологов в нефтях// Материалы Международной научно-



- технической конференции «Проблемы нефти и газа». – Варна. – 2004. – С. 48–53.
4. Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Гордадзе Т.И., Русинова Г.В. О генезисе диагопана и его гомологов в нефтях// Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 2. – С. 83–89.
  5. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Пути образования адамантанов и диамантанов в нефтях// Материалы VIII Международной конференции «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа». – Москва, МГУ. – 2005. – С. 105–107.
  6. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов из высококипящих насыщенных фракций нефтей разного генотипа в присутствии кислотных катализаторов// Нефтехимия. – 2005. – Т. 45. – № 3. – С. 163–177.
  7. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга высокомолекулярных насыщенных фракций нефтей разного генотипа// Нефтехимия. – 2005. – Т. 46. – № 4. – С. 251–261.
  8. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. К вопросу о генезисе углеводородов каркасного строения в органическом веществе кристаллического фундамента// Материалы Международной научной конференции «Углеводородный потенциал фундамента молодых и древних платформ (перспективы нефтегазоносности и оценка его роли в формировании и переформировании нефтяных и газовых месторождений)». – Казань. – 2006. – С. 61–62.
  9. Гируц М.В., Русинова Г.В., Гордадзе Г.Н. Образование адамантанов и диамантанов при крекинге насыщенных высокомолекулярных и полярных соединений нефти// Материалы VI Международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск, ИХН СО РАН. – 2006. – С. 72–73.
  10. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Генерация адамантанов и диамантанов в результате термического крекинга полярных компонентов нефтей разного генотипа// Нефтехимия. – 2007. – Т. 47. – № 1. – С. 11–22.

Принято к исполнению 27/10/2006  
Исполнено 30/10/2006

Заказ № 822  
Тираж: 100 экз.

Типография «11-й ФОРМАТ»  
ИНН 7726330900  
Москва, Варшавское ш., 36  
(495) 975-78-56  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)



