

УДК 66.097:547.912

ГЕНЕЗИС ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ НЕФТЯНЫХ АЛКИЛТОЛУОЛОВ

© 2018 г. С. Б. Остроухов

Филиал ООО “ЛУКОЙЛ-Инжиниринг” “ВолгоградНИПИморнефть”, Волгоград, Россия
E-mail: ostso@mail.ru

Поступила в редакцию 29.03.2017 г.

Статья посвящена изучению генезиса высокомолекулярных алкилтолуолов с алкильной цепью нормального строения (нАТ). Рассмотрены условия их образования как из индивидуальных (изолеиновой и стеариновой) жирных кислот состав C_{18} и спирта C_{14} при термokatалитическом воздействии, так и из планктонных водорослей *Tasmanites* при термическом воздействии без участия катализатора. Исследования подтвердили возможность образования нАТ установлением их состава и строения.

Ключевые слова: алкилтолуолы, водоросли *Tasmanites*, циклизация, жирные кислоты, термодинамическое равновесие.

DOI: 10.7868/S0028242118010021

Данная статья является продолжением работы [1], посвященной изучению состава, строения и путей образования высокомолекулярных *n*-алкилтолуолов (нАТ) в нефтях. В последнее время при решении геохимических задач им все больше уделяется внимание. Это, в свою очередь, требует более полного представления о процессах и условиях их образования, а также распространения в природной среде.

Относительно условий происхождения нАТ в настоящее время нет единого мнения. Это основывается на материалах периодически появляющихся публикаций [2–10]. В них предлагается ряд следующих процессов образования нАТ: циклизация жирных кислот и спиртов [5–7], алкилирование низкомолекулярных ароматических соединений [7, 9], дегидрирование насыщенных аналогов [2], метилирование бензольного кольца *n*-алкилбензолов [10] и т.п. Но нет четкого понимания реально протекающих в природной среде процессов, приводящих к образованию нАТ. Кроме того, в нефтях наблюдаются отдельные соединения сохранившие, как считается, состав и строение природных биологических соединений [11]. Поэтому целью данной работы является получение дополнительной информации о путях образования нАТ.

В этой связи был проведен ряд экспериментальных исследований с целью установления возможности протекания ряда основных процессов в недрах. В экспериментальной части данной работы использовались два подхода. Один из них заключался в получении нАТ за счет

термокatalитической циклизации индивидуальных соединений, другой связан с термическим воздействием на природный биологический объект, в качестве которого использовались водоросли типа *Tasmanites* [12]. Последние являются хорошим объектом исследования, поскольку имеют однородный состав и достаточно чувствительны к термическому воздействию; при этом они широко представлены в природной среде, начиная с докембрия и до настоящего времени. Породы с высоким их содержанием относятся к нефтематеринским и являются предметом глубокого исследования [13–16]. Таким образом, использование этих двух методов (термокatalитического и термического) позволяют расширить представления об образовании нАТ в природной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термокatalитическая циклизация жирных кислот и спиртов. В качестве исходных объектов моделирования были использованы широко представленные в природной среде такие индивидуальные соединения, как стеариновая и олеиновая кислоты (состава C_{18}), а также миристиновый спирт (состава C_{14}).

Моделирование осуществляли в реакционной колбе, снабженной улавливателем воды при атмосферном давлении. В качестве катализатора использовали промышленный алюмосиликат в соотношении к исходному соединению как 3 : 1. Выбор данного катализатора основывался на его высокой

Таблица 1. Состав продуктов термического нагрева *Tasmanites*

Навеска образца, г	Температура нагрева, °С	Выход продуктов термоллиза, %			
		газ	H ₂ O	конденсат	экстракт
2.5	200–300	1.6	2.6	5.5	7.8

дегидратационной способности, приводящей на последующих этапах к циклизации линейных соединений с образованием моноциклических соединений насыщенного и ароматического характера. В данном случае это касается образования НАТ.

Процесс проводили при постоянной температуре 250 °С, соответствующей активной фазе реакции дегидратации, на что указывало интенсивное выделение воды. Подразумевалось, что при данных условиях происходит образование и НАТ. Окончание выделения воды связывали с выработкой исходного соединения и завершением эксперимента. При этом подразумевалось и окончание процесса образования НАТ. Время эксперимента для миристинового спирта составляло 15 ч, для олеиновой кислоты 50 ч и для стеариновой кислоты 150 ч.

Целевые соединения были выделены из продуктов реакции последовательным делением на силикагеле и оксиде алюминия по методике [8].

Термическое моделирование с использованием водорослей *Tasmanites*. Нагрев *Tasmanites* проводили в длинной запаянной стеклянной трубке, 1/3 часть которой с образцом помещали вертикально в печь, а другую оставляли вне ее. Данная конструкция способствовала выводу из реакционной зоны в верхнюю холодную часть основного количества целевых продуктов в виде конденсата. Это позволило сохранить начальный состав продуктов и исходное соотношение изомеров НАТ.

Нагрев проводили в температурном диапазоне от 200 до 300°С в режиме программирования 1.5 °С/ч со стабилизацией в течение 2 ч через каждые 18 °С. Это способствовало равномерному прогреву всего объема образца, установленного по

равномерности цветовой гаммы цист *Tasmanites*. При достижении 300 °С процесс нагрева останавливали. Начало процесса деструкции *Tasmanites* при данной системе нагрева устанавливали по первым признакам конденсации продуктов в холодной части трубки в районе 225–230°С.

По окончании эксперимента стеклянную трубку вскрывали с учетом сохранения газа и конденсата для дальнейшего их анализа. *Tasmanites* из зоны нагрева экстрагировали хлороформом для полного извлечения всех продуктов деструкции с его поверхности. Выход основных продуктов пиролиза представлен в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термокаталитическое моделирование с индивидуальными соединениями подтвердило способность жирных кислот и спиртов в свободном состоянии преобразовываться в моноциклические ароматические соединения нефтяного ряда. Присутствие НАТ было установлено во всех продуктах использованных соединений. Это хорошо иллюстрирует рис. 1, представляющий фрагменты хроматограмм моноароматических фракций, содержащих *n*-алкилбензолы и три изомера НАТ. При этом во всех случаях состав целевых продуктов соответствовал исключительно составу исходного соединения. НАТ другого состава в продуктах реакции обнаружены не были, что указывает на отсутствие процесса декарбоксилирования жирных кислот, приводящего к образованию соединений с меньшей массой. Последнее дает основание предполагать, что каждое из соединений НАТ в составе нефти характеризует соответствующую жирную кислоту или спирт в исходном

Таблица 2. Характеристика НАТ в продуктах термокаталитического превращения кислот и спирта

Соединение	Состав, число атомов углерода	НАТ, мас. %				
		выход на исходное вещество	состав, число атомов углерода	изомеры, %		
				<i>o</i> -	<i>m</i> -	<i>n</i> -
Стеариновая кислота	18	4	18	48	40	12
Олеиновая кислота	18	9	18	84	10	6
Миристиновый спирт	14	2	14	47	39	14

нефтематеринском веществе. В таком случае это имеет большое практическое значение и высокую информативность по сравнению с другими методами.

Среди трех изомеров нАТ в составе продуктов (табл. 2) наблюдается доминирование *o*-изомера, что связано с характером циклизации жирных кислот и спиртов, приводящей к его образованию. На последующих этапах происходит изомеризация *o*-изомера в более стабильные изомеры с *n*- и *m*-замещением бензольного кольца. При этом содержание *n*-изомера, как правило, не превышает 14%, соответствующего термодинамическому состоянию.

Продукты термоллиза *Tasmanites*. В продуктах термоллиза *Tasmanites* нАТ представлены широким набором состава C_8 – C_{30} хорошо иллюстрируемые масс-фрагментограммами, построенными по массам 105 и 106 (рис. 2). Данное построение позволило также установить характер изменений в молекулярно-массовом распределении (ММР) членов в рядах изомеров нАТ. Выявленные закономерности позволили сгруппировать их в три основные группы (I, II и III). Основной среди них является группа II, объединившая соединения состава C_{15} – C_{18} с самым высоким содержанием в ряду. В группы I и III составов C_{11} – C_{14} и C_{19} – C_{23} вошли соединения с низким содержанием в рядах. Помимо этого, значительный интерес представляет и соотношение изомеров нАТ в данных группах.

Среди трех групп наибольший интерес представляют нАТ группы II, вследствие высокого содержания соединений и доминирования в них нАТ с четным числом атомов углерода (нАТ_ч) состава C_{16} и C_{18} над соединениями с нечетным числом (нАТ_н) состава C_{15} и C_{17} . Высокое содержание нАТ_ч перекликается с результатами описанного выше моделирования, дающими основание предполагать наличие в структуре *Tasmanites* исключительно жирных кислот состава C_{16} и C_{18} . Этот вывод хорошо согласуется с составом природных органических веществ, в липидной части которых данный набор соединений является доминирующим. При этом близкое соотношение нАТ_ч состава C_{16} и C_{18} позволяет предположить равное количество соответствующих жирных кислот в структуре *Tasmanites*. Доминирование жирных кислот данного состава в структуре *Tasmanites* также подтверждается исследованием образцов с их содержанием из отложений мелового возраста на территории Аляски [20].

Все это дает основание предположить образование нАТ_н из жирных кислот с четным числом атомов С в процессе потери ими одного атома С при декарбоксилировании на одной из стадий. Таким образом, из единого исходного вещества

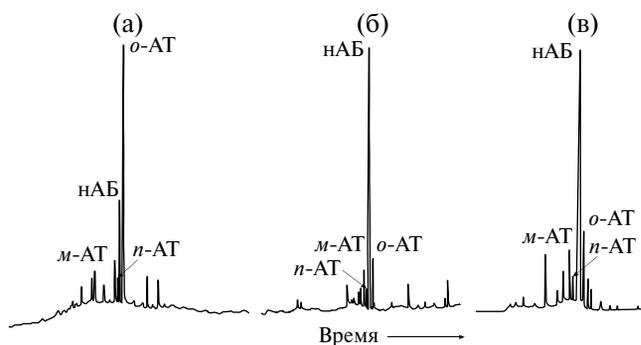


Рис. 1. Фрагменты хроматограмм моноароматических фракций продуктов термokatалитического превращения: а – олеиновой кислоты, б – стеариновой кислоты, в – миристинового спирта. Обозначение для а и б: нАБ – додецилбензол, *o*-АТ – 1-метил-2-ундецилбензол, *n*-АТ – 1-метил-4-ундецилбензол, *m*-АТ – 1-метил-3-ундецилбензол. Для в: *o*-АТ – октилбензол, *o*-АТ – 1-метил-2-гептилбензол, *n*-АТ – 1-метил-4-гептилбензол, *m*-АТ – 1-метил-3-гептилбензол.

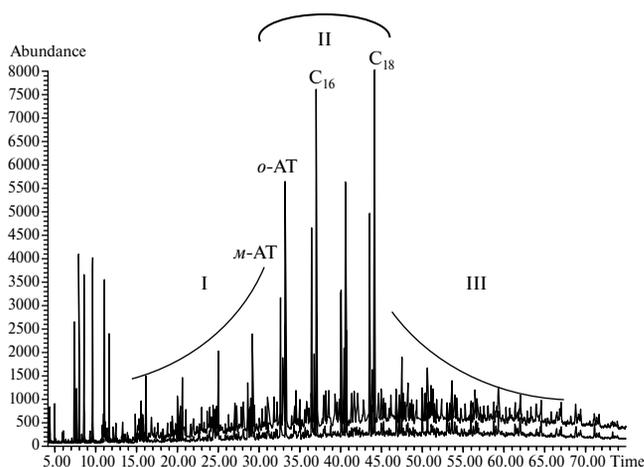


Рис. 2. Масс-фрагментограммы по ионам m/z 105 и 106, характеризующие состав нАТ в продуктах пиролиза до 300°C.

образуются нАТ как с четным, так и с нечетным числом атомов углерода. Данный факт достаточно интересен и заслуживает более подробного изучения, поскольку доминирование тех или иных соединений отражает соответствующий путь их образования, а, следовательно, и всего исходного биоорганического вещества. При этом необходимо отметить, что характер четности и нечетности в распределении членов в рядах соединений в настоящее время используется только для *n*-парафинов с целью установления зрелости нефти или органического вещества (ОВ) пород, и, в этой связи, нАТ могут быть более информативными.

Таблица 3. Характеристика состава продуктов пиролиза *Tasmanites*

Область соединений, состав											
I (C ₁₁ –C ₁₄)				II (C ₁₅ –C ₁₈)				III (C ₁₉ –C ₂₅)			
изомеры				изомеры				изомеры			
содержание, %	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>	содержание, %	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>	содержание, %	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
	15	60.6	23.3		16.1	75	56.9		26.8	16.3	10

Высокие значения соотношения $\text{нАТ}_q/\text{нАТ}_n$ для соединений состава C₁₈, C₁₇ и C₁₆, C₁₅ на уровне 1.5 и 1.4 (для условий данного моделирования) указывают на доминирование процесса циклизации с сохранением исходного числа атомов углерода. Но уже в составе продуктов термолита *Tasmanites*, начиная с 300°C и выше, наблюдается снижение доли нАТ_q и возрастание нАТ_n . При этих условиях их соотношение снижается до единицы и менее. Это указывает на возрастающую роль процесса декарбоксилирования жирных кислот на начальной стадии образования нАТ при данных условиях.

Особо следует отметить характер концентрационного изменения в составе трех изомеров нАТ, образовавшихся в процессе нагрева *Tasmanites*. В их составе во всех случаях преобладает *о*-изомер (табл. 3). Его содержание по отношению наиболее стабильного *м*-изомера (*орто/мета*) составляет от 2.1 до 2.6. При этом необходимо отметить, что соотношение *орто/мета* во всех зонах (I–III) на начальном этапе практически одинаковое (выше 1), что может быть связано с одновременным их образованием на стадии циклизации. В дальнейшем изомеры нАТ в составе продуктов стремятся к термодинамическому равновесию с преобладанием *м*-изомера и соотношение *орто/мета* становится одинаковым (менее 1) для всех зон.

При рассмотрении образования нАТ при термическом воздействии на *Tasmanites* обращает на себя внимание присутствие в составе продуктов низкомолекулярных нАТ до C₁₅ и высокомолекулярных выше C₁₈. Их появление в составе продуктов термолита, как и в нефтях, не всегда можно объяснить присутствием жирных кислот данного состава в исходном природном веществе. В структуре *Tasmanites* данный набор жирных кислот отсутствует, но, тем не менее, нАТ в продуктах термолита присутствуют в полном составе от C₈ и до C₃₀. При этом их доля возрастает с увеличением интенсивности и времени нагрева. Это

связано, вероятнее всего, с активизацией вторичных процессов на стадии преобразования исходного вещества. К ним могут быть отнесены: деструкция высокомолекулярных ранее образованных нАТ, циклизация низкомолекулярных продуктов крекинга – алкенов и дегидрирование ранее образованных насыщенных циклических аналогов.

Деструкцию нАТ необходимо исключить из рассмотрения, поскольку она происходит исключительно по β -связи алкильной цепи по отношению ароматического кольца с образованием ксилолов и соответствующего *n*-парафина. На это также указывает низкое содержание ксилолов в составе продуктов термолита, связанное со стабильностью нАТ при данных условиях нагрева.

При рассмотрении образования нАТ необходимо иметь в виду и другие возможные их предшественники, получающиеся в процессе термолита. В первую очередь это касается алкенов. Основное содержание последних отмечается, как правило, в области I нАТ; при этом их ММР с увеличением массы соединения всегда имеет равномерно убывающий характер. По аналогии нАТ также должны иметь подобный характер распределения членов ряда. Однако это не так. ММР нАТ в данной области имеет характер, связанный с увеличением их содержания при увеличении массы. Это факт позволяет исключить алкены из состава предполагаемых предшественников соединений нАТ.

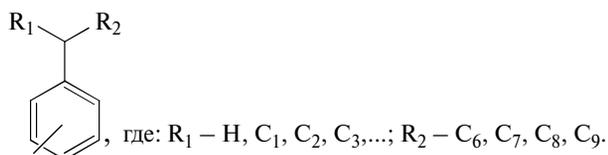
Одним из процессов, способствующих появлению низкомолекулярных нАТ, может быть дегидрирование насыщенных аналогов соответствующего состава. Появление их в продуктах термолита скорее всего связано с деструкцией алкильной цепи высокомолекулярных алкилциклогексанов (нАЦГ), образование которых возможно по тому же механизму циклизации, что и алкилбензолов. Исходя из этого, схема образования низкомолекулярных нАТ может быть представлена в виде

следующих стадий: алифатическое соединение → образование насыщенного цикла → деструкция по алкильной цепи → дегидрирование насыщенного цикла → нАТ.

При низкотемпературном нагреве данный процесс реализован слабо, на что указывает низкое содержание нАТ до состава C_{15} в продуктах реакции. Высокое же содержание в нефтях циклогексановых соединений по отношению аналогичных нАТ указывает на то, что лимитирующей стадией в данной схеме образования является стадия дегидрирования. Низкий выход нАТ может быть связан с каталитической активностью вмещающей среды в недрах.

Число атомов углерода в составе нАТ области III превышает число атомов углерода предполагаемых исходных соединений состава C_{16} и C_{18} . При этом их содержание возрастает с увеличением температуры нагрева. Появление высокомолекулярных соединений в составе продуктов может быть связано как с укрупнением молекулы исходных соединений, так и промежуточных продуктов реакции.

В качестве одного из таких процессов может рассматриваться алкилирование ранее образованных толуолов жирными кислотами или спиртами. Данный процесс образования нАТ рассмотрен в работе [9]. Но состав и строение продуктов алкилирования не отражает характер строения соединений нефтяного ряда. Как правило, они представлены соединениями следующего ряда:



Основными продуктами алкилирования являются АТ с изомеризованной алкильной цепью. На соединения с алкильной цепью нормального строения в продуктах реакции приходится лишь небольшой процент. Исходя из этого, содержание АТ с изомеризованной алкильной цепью в нефтях должно значительно превышать содержание нАТ, но это не наблюдается. Все это указывает на отсутствие данного процесса образования нАТ в природной среде.

При рассмотрении соединений области III нельзя обойти вниманием процесс полимеризации (сополимеризации), способствующий образованию высокомолекулярных соединений линейного строения, которые могут быть промежуточными продуктами в процессе образования нАТ. Данный процесс в области геохимии практически не рассматривается, но хорошо изучен и широко

используется в промышленности для получения полимерных материалов. Процесс полимеризации может проходить как с участием низкомолекулярных нАТ с последующим их укрупнением, так и с образованием высокомолекулярных алифатических соединений, являющихся исходными продуктами для последующего их преобразования. Последний процесс более предпочтителен, поскольку высокое содержание *o*-изомеров в области III указывает на образование нАТ посредством циклизации высокомолекулярных алифатических соединений.

Таким образом, термокаталитическое моделирование с участием свободных жирных кислот и спиртов показало возможность их преобразования в нАТ. При этом состав полученных целевых продуктов соответствовал составу исходных соединений.

На примере термического воздействия на *Tasmanites* показана возможность образования нАТ из природных биологических объектов. Широкий состав нАТ в продуктах термолиза указывает на более сложный характер их образования.

Основным путем образования нАТ в проведенных экспериментах является циклизация высокомолекулярных алифатических цепей с образованием *o*-изомера с последующим его превращением в *m*- и *n*-изомеры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Остроухов С.Б.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 206 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 3. P. 195].
2. *Остроухов С.Б.* // Материалы IV Международной конференции "Химия нефти и газа" Томск. 2000. Т. 1. С. 349.
3. *Певнева Г.С., Савельев В.В., Головкин А.К.* // Нефтехимия. 2013. Т. 53. С. 327 [Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 5. P. 288].
4. *Гордадзе Г.Н., Плотникова И.Н., Гируц М.В., Пошибаева А.Р., Богатырев С.О., Кошелев В.Н.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 6. С. 460 [Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 8. P. 604].
5. *Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Петров Ал.А.* // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 1. С. 20 [Petrol. Chemistry. 1983. V. 23. № 1. P. 1].
6. *Иванова И.К., Каширцев В.А.* // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 11. С. 1539.
7. *Williams J.A., Dolcater D.L., Torkelson B.E. Winters J.C.* // Adv. Org. Geoihem. 1988. V.13. № 1–3. P. 47.
8. *Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Зобродина М.Н.* // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. М.: Наука, 1985. С. 33.
9. *Rigby D., Gilbelrt T.D., Smith J.W.* // Org. Geoihem. 1986. V. 9. № 5. P. 255.

10. *Ellis L., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1995. V. 59. Issue 24. P. 5133.
11. *Остроухов С.Б.* // *Материалы V II Международной конференции “Химия нефти и газа” Томск.* 2009. С. 189.
12. *Newton E.T.* // *Geol. Mag.* 1875. № 12. P. 337.
13. *Philp R.P., Gilbert T.D., Russell N.J.* // *Fuel.* 1982. 61. P. 221.
14. *Greenwood, P. F., George, S. C., Hall K.* // *Org. Geochem.* 1998. V. 29. P. 1075.
15. *Greenwood P.F., Arouri K.R., George S.C.* // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2000. V. 64. P. 1249.
16. *Dutta S., Greenwood P.F., Brocke R., Schaefer R.G., Mann U.* // *Org. Geochem.* 2006. V. 37. P. 117.
17. *Ostroukhov S., Chaouche A., Mokri V., Ragozina A.* // *Seiminaire National des Sciences de la terre Alger.* 1986. P. 52.
18. *Рагозина А.Л., Остроухов С.Б.* // *Материалы X Всерос. палинологической конференции.* М.: ИГиРГИ. 2002. С. 212.
19. *Здобнова Е.Н., Остроухов С.Б., Рагозина А.Л.* // *Палеонтология, палеобиогеография и палеоэкология. Материалы LIII сессии ПО при РАН.* СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ. 2007. С. 57.
20. *Burlingame A.L., Wszolek P.C., Simoneit B.R.* // *Advances in org. geochem.* 1968. P. 131.