

УДК 665.7

ВЫДЕЛЕНИЕ АДАМАНТАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ НЕФТИ СЕНОМАНСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ РУССКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2016 г. О. Н. Бакланова, А. В. Лавренов, В. А. Каширцев¹, О. В. Горбунова,
А. В. Василевич, Е. Н. Кудря, И. И. Нестеров¹,
В. Н. Меленевский¹, Е. А. Фурсенко¹

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск,

*¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Новосибирск*

E-mail: baklanova@ihcp.ru, oxana_gorbunova@inbox.ru

Поступила в редакцию 23.05.2015 г.

Методом аддуктообразования с тиокарбонидом проведено выделение адамантановых углеводородов из тяжелой нефтяной нефти сеноманских отложений месторождения Русское. При перегонке нефти с водяным паром получена фракция (пределы выкипания 105–150°C) с содержанием адамантана 0.36 мас. %, из которой выделен концентрат, содержащий 18.2 мас. % производных адамантанов C₁₀–C₁₄. Методом хромато-масс-спектрометрии в нефти, нефтяных фракциях и в концентрате идентифицированы адамантан и его производные, а также определено количественное содержание адамантана.

Ключевые слова: нефтяная нефть, адамантан, метод аддуктообразования с тиокарбонидом.

DOI: 10.7868/S0028242116020039

Адамантан и его производные занимают важное место в химии соединений *sp*³-гибридизированного углерода. Полиэдрическая структура адамантана обуславливает его необычные свойства: высокую температуру плавления (269°C), термическую стабильность, высокую реакционную способность по сравнению с насыщенными углеводородами алифатического и алициклического ряда [1, 2]. Сегодня широко ведутся исследования по получению и изучению свойств различных полимерных материалов (полиэфиров, поликарбонатов, полиамидов, полиуретанов), содержащих адамантальные группы, и отличающихся повышенной термической, химической и радиационной стойкостью, а также рядом уникальных физических свойств. Еще больший интерес вызывает биологическая активность некоторых производных адамантана. На их основе разрабатываются наиболее эффективные из наиболее известных антивирусных препаратов пролонгированного действия [3, 4].

Развитие химии адамантана началось с конца 1950-х годов, когда был разработан доступный метод его препаративного синтеза на основе последовательных каталитических реакций гидрирования димера циклопентадиена и изомеризации тетрагидродициклопентадиена в адамантан [5]. Несмотря на это, актуальным подходом к по-

лучению адамантановых углеводородов может быть и их выделение из природных источников. На сегодняшний день единственным таким источником является нефть. Содержание адамантана в уже изученных в этом отношении нефтях составляет 0.0001–0.03 мас. % [6, 7]. Недавно было установлено [8], что в составе сеноманских нефтей Западной Сибири (Русское месторождение) содержится уникальное (на 4–5 порядков выше, чем в “ординарных нефтях”) количество адамантановых углеводородов. По сделанным оценкам в некоторых нефтях месторождения Русское содержание адамантоидов может составлять до 6 мас. %. Выделение адамантана и его производных из таких нефтей представляется экономически оправданным.

Для выделения адамантана и его производных из нефтяных фракций известно несколько методов, все они основаны на специфических свойствах адамантанов: способности к аддуктообразованию и концентрированию методом термодиффузии [9, 10]. Наиболее простым, доступным и технологичным является метод аддуктообразования с тиокарбонидом экстракционный метод, который реализуют путем обработки тиокарбамидом соответствующих нефтяных фракций. При охлаждении тиокарбамидного концентрата до –

50°C адамантановые углеводороды кристаллизуются и выделяются фильтрованием.

В рамках данной работы проведена оценка содержания адамантановых углеводородов в тяжелой нафтенной нефти сеноманских отложений месторождения Русское, а также показана возможность их экстракционного выделения методом аддуктообразования с тиокарбамидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований образец нефти был осушен с использованием хлорида кальция и активного оксида алюминия. Элементный состав образца нефти был определен на CHNOS-элементном анализаторе Vario El Cube. Фракционирование осуществляли методом атмосферной перегонки в колбе Вюрца, а также перегонкой с водяным паром. Простой перегонкой были получены три фракции нефти с пределами выкипания 150–240°C (фракция I), 240–280°C (фракция II) и 280–350°C (фракция III). При перегонке с водяным паром получены более легкокипящие фракции: 105–150°C (фракция I-S), 150–240°C (фракция II-S) и 240–280°C (фракция III-S).

Хромато-масс-спектральный анализ (ХМС) образцов нефти, выделенных фракций и тиокарбамидного концентрата проводили с использованием комплекса оборудования Agilent Technologies 6890/5973N, включающего газовый хроматограф HP 6890N и масс-селективный детектор MCD5973N. Для хроматографического разделения: капиллярная колонка HP 5MS (длина 30 м, диаметр 0.25 мм) в условиях программирования температуры (40°C с выдержкой 4 мин, подъем температуры со скоростью 5°C/мин до 280°C, выдержка 10 мин). Регистрацию хроматограмм проводили по общему ионному току. Для обработки результатов использовали программное обеспечение MSD ChemStation и NIST-05 MS Search 05 (библиотека масс-спектров и структурных формул).

Методом абсолютной калибровки с применением ХМС проводили количественное определение адамантана в нефти и в нефтяных фракциях. Аналитическим откликом служили интенсивности сигналов от характеристических ионов с m/z 136 и 135. В качестве калибровочных использовали растворы адамантана ("Aldrich") в гептане (ГОСТ-25828-83) с содержанием адамантана 0.1–7.0 мас. %.

Выделение адамантанов C_{10} – C_{14} проводили методом аддуктообразования из фракции I-S. К 280 г фракции добавляли 28 г метанола и 28 г тиокарбамида с последующим перемешиванием полученной смеси при комнатной температуре в течение 3 ч. Образовавшийся в твердом виде аддукт тиокарбамида и углеводородов отфильтровывали, промывали пентаном и выдерживали 4 ч на

воздухе для удаления растворителя. Аддукт разлагали добавлением 200 мл горячей воды с образованием двух несмешивающихся жидкостей: водного раствора тиокарбамида и жидких углеводородов (концентрата). После отделения концентрат охлаждали до минус 30°C с получением 7.5 г обезвоженного концентрата. Далее его охлаждали до минус 50°C, используя в качестве охлаждающей смеси сухой лед и ацетон.

Содержания адамантанов C_{10} – C_{14} адамантана и его производных в концентрате определяли на газовом хроматографе "Хромос ГХ-1000" с ПИД и капиллярной колонкой DB-1 (длина 100 м, диаметр 0.255 мм). Регистрация и обработка хроматограмм с помощью программы "Хромос". Идентификацию пиков проводили по данным, полученным в условиях ХМС. Расчеты проводили методом внутренней нормализации.

Спектр ЯМР ^{13}C концентрата был получен на ЯМР-спектрометре Avance-400 (Bruker) с использованием широкополосного датчика PABBO.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемый в данной работе образец тяжелой нафтенной нефти сеноманских отложений месторождения Русское ранее был исследован авторами [8], которые показали, что в составе данной нефти практически отсутствуют или находятся в следовых количествах как нормальные, так и разветвленные алканы. Показано, что присутствуют адамантаны, а в легких и средних фракциях нефти были обнаружены алифатические, алициклические и ароматические углеводороды. В числе высокомолекулярных углеводородов были зафиксированы гопановые и стерановые структуры. Результаты проведенного элементного анализа данной нефти подтверждают ее обедненность водородом (11.993 мас. %) за счет доминирования в ее составе углеводородов циклического и каркасного строения, в том числе ароматических. Кроме того, несмотря на повышенную плотность, для данной нефти является характерным относительно низкое содержание гетероатомных соединений. Массовая доля азота ограничена 0.09%, а серы 0.338%.

На рис. 1 представлены масс-хроматограммы нефти и выделенной из нее атмосферной перегонкой фракции I, где обнаружены адамантан и его алкилзамещенные, состав реконструирован по следующим характеристическим ионам: m/z 136, 135, 149, 163 и 177 [8].

Перегонка с водяным паром позволяет практически полностью концентрировать адамантановые углеводороды во фракции I-S (105–150°C). Во фракциях II-S (150–240°C) и III-S (240–280°C) адамантан и его производные не были обнаружены.

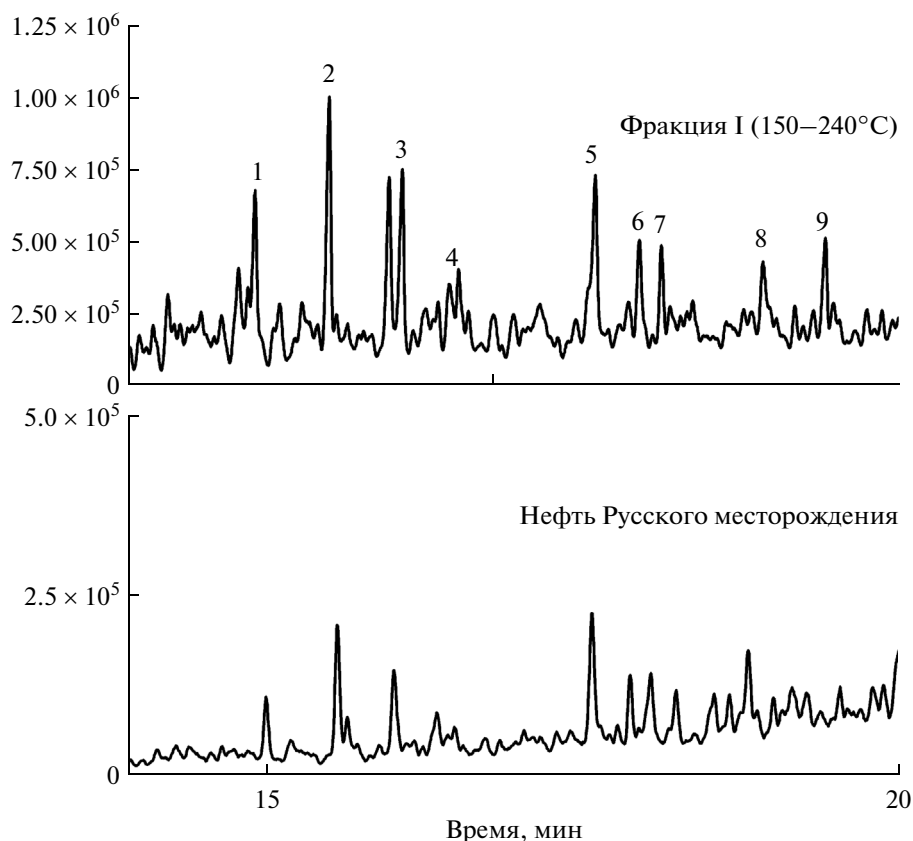


Рис. 1. Масс-хроматограммы: нефти Русского месторождения, фракции I (150–240°C). 1– адамантан, 2 – 1-метиладамантан, 3 – 1,3- диметиладамантан, 4 – 1,3,5-триметиладамантан, 5 – 2-метиладамантан, 6 – 1,4-диметиладамантан цис, 7 – 1,4-диметиладамантан транс, 8 – 1,2-диметиладамантан, 9 – 3,5-диметил-1этиладамантан.

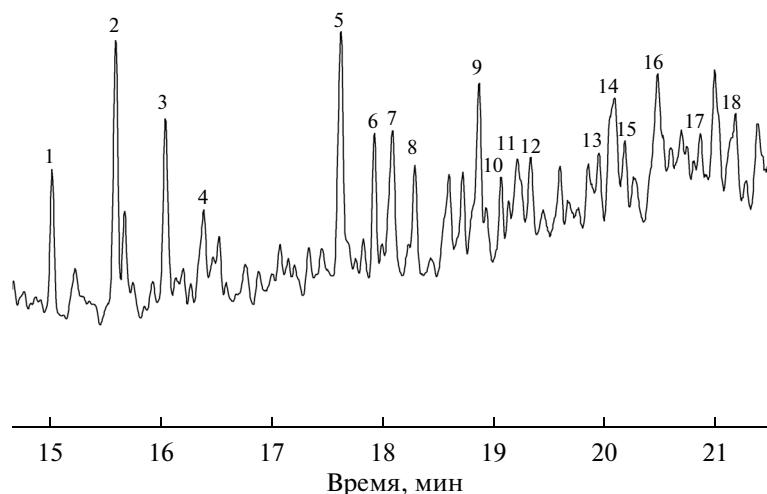


Рис. 2. Фрагмент масс-хроматограммы фракции I-S (105–150°C) нефти Русского месторождения с идентификацией 18 адамантановых углеводородов.

На рис. 2 дан фрагмент масс-хроматограммы фракции I-S (105–150°C) нефти Русского месторождения, на которой идентифицированы адамантан и 17 адамантановых углеводородов.

Названия углеводородов представлены в табл. 1.

Учитывая, что практически все адамантановые углеводороды находятся во фракции I-S (105–

Таблица 1. Адамантановые углеводороды, идентифицированные в составе нефти Русского месторождения

№ пика	Углеводород	№ пика	Углеводород
1	Адамантан	10	<i>цис</i> -1,3,4-Триметиладамантан
2	1-Метиладамантан	11	<i>транс</i> -1,3,4-Триметиладамантан
3	1,3- Диметиладамантан	12	1-Этиладамантан
4	1,3,5-Триметиладамантан	13	2,4-Диметиладамантан
5	2-Метиладамантан	14	3,5-Диметил-1этиладамантан
6	<i>цис</i> -1,4-Диметиладамантан	15	1,2,6-Триметиладамантан
7	<i>транс</i> -1,4-Диметиладамантан	16	2-Этиладамантан
8	1,3,6-Триметиладамантан	17	1,3-Диэтиладамантан
9	1,2-Диметиладамантан	18	1,3,5,6-Тетраметиладамантан

150°C), полученной при перегонке с водяным паром, выделение адамтанов методом аддуктообразования с тиокарбонидом проводили именно из этой фракции. Аналогичный состав адамтановых углеводородов описан в [8] для нефти сеноманских отложений Русского месторождения.

Проведенный с использованием ХМС количественный анализ на содержание адамтана показал, что количество адамтана в исходной нефти составляет 0.03 мас. %, а во фракции I-S (105–150°C) 0.36 мас. %. Полноту выделения адамтановых углеводородов из нефтяной фракции I-S (105–150°C) контролировали по содержанию адамтана в фильтрате, полученном после выделения адамтанового аддукта. По результатам хромато-масс-спектрального анализа в фильтрате остаются следовые количества адамтана по сравнению с количеством адамтана в тиокарбонидном концентрате.

Наличие адамтана и его производных в концентрате было подтверждено результатами ЯМР ¹³C спектроскопии. На рис. 3 приведен ЯМР-спектр фракции I-S (105–150°C).

Как видно из рис. 3, основными компонентами выделенного концентрата, являются адамтан и его метил-производные, а также циклогексан, метилциклогексан, пентан. В соответствии с расчетными данными (ACDlabs) к перечисленным соединениям были отнесены следующие сигналы, δ м.д.: адамтан – 28.50, 37.76 м.д.; 1-метиладамантан – 28.90, 29.80, 31.30, 36.95, 44.65 м.д.; 2-метиладамантан – 18.85, 28.85, 31.55, 34.40, 34.75, 38.40, 42.50, 45.85 м.д.; пентан – 14, 22.89, 34.53 м.д.; циклогексан – 27.27 м.д.; метилциклогексан – 22.90, 26.68, 26.80, 26.85, 31.75, 34.85 м.д.

В табл. 2 перечислены основные компоненты выделенного концентрата и указано их общее со-

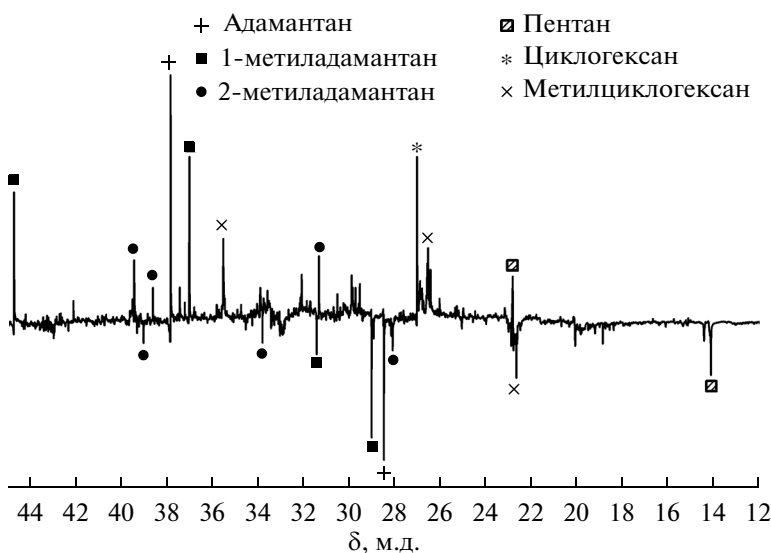
**Рис. 3.** Спектр ЯМР ¹³C тиокарбонидного концентрата.

Таблица 2. Содержание адамантанов (%) в выделенном тиокрбамидом концентрате

Название	Содержание, мас. %
Адамантан	6.1
2-Метиладамантан	3.5
1,3-Диметиладамантан	1.6
1-Метиладамантан	5.6
1-Этиладамантан	1.4

держание, определенное методом газовой хроматографии.

Как видно из таблицы, общее количество адамантановых углеводородов в выделенном концентрате составляет 18.2 мас. %, в том числе 6.1 мас. % адамантана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, из образца нефти сеноманских отложений Русского месторождения при перегонке с водяным паром получена фракция с пределами выкипания 105–150°C, из которой методом аддуктообразования с тиокрбамидом выделены адамантановые углеводороды. Методом хромато-масс-спектрометрии в нефти, и в нефтяных фракциях идентифицированы адамантан и его производные, а также определено количественное содержание адамантана. Количество адамантана в нефти составляет 0.03 мас. %, во фракции с пределами выкипания 105–150°C - 0.36 мас. %, в концен-

трате – 6.1 мас. %. Общее содержание адамантановых углеводородов в концентрате составляет – 18.2 мас. %.

Работа выполнена при реализации программ фундаментальных исследований в рамках междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 18 (2012–2014 гг).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Багрий Е.И.* Адамантаны: получение, свойства, применение. М.: Наука. 1989. с. 264.
2. *Багрий Е.И., Сафир Р.Е., Ариничева Ю.А.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 1. С. 3. [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 1 P. 1.]
3. *Zoidis G., Kolocouris N., Naesens L., Clercq E.* // Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2009. V. 17. P. 1534.
4. *Kouatly O., Geronikaki A., Kamoutsis C., Hadjipavlou-Litina D., Eleftheriou P.* // European Journal of Medicinal Chemistry. 2009. V. 44. P. 1198.
5. *Sheleyer P.R.* // J. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3292.
6. *Багрий Е.И., Амосова Е.И., Санин П.И.* // Нефтехимия. 1966. Т. 6. № 5. С. 665.
7. *Гордадзе Г.Н.* // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 24 // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 4. P.
8. *Каширцев В.А., Нестеров И.И., Меленевский В.Н., Фурсенко Е.А., Казаков М.О., Лавренов А.В.* // Геология и геофизика. 2013. Т. 54. № 8. С. 1227.
9. *Гала С., Кураш М., Ланда С.* // Нефтехимия. 1966. Т. 6. № 1. С. 3.
10. *Landa S., Hala S.* // Erdol und Kohle. 1958. № 10. P. 698.