

УДК: 553.98:543.51:547.912

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ РЕГУЛЯРНЫХ ИЗОПРЕНАНОВ НЕФТИ СОСТАВА $C_{10}-C_{20}$

© 2016 г. Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц, А. Р. Пошибаева, В. Н. Кошелев

*Российский Государственный Университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

*E-mail: gordadze@rambler.ru*

Поступила в редакцию 24.03.2016 г.

С целью моделирования процессов образования нефтяных изопренанов состава  $C_{10}-C_{20}$  проведен термолиз регулярных и нерегулярных изопренанов состава  $C_{20}-C_{40}$  (фитана, кроцетана, сквалана и ликопана), а также предполагаемых предшественников регулярных нефтяных изопренанов – фитола и изофитола. Показано, что в результате термолиза указанных соединений образуются регулярные, нерегулярные и псевдoreгулярные изопренаны; выявлены закономерности их распределения и определены индексы удерживания. Высказано предположение о том, что к величине отношения пристан/фитан, которую используют в нефтяной геохимии, необходимо относиться с осторожностью.

**Ключевые слова:** регулярные, нерегулярные и псевдoreгулярные изопренаны нефти, термолиз.

**DOI:** 10.7868/S0028242116050075

Алифатические изопренаны нефтей имеют как регулярные, так и нерегулярные и псевдoreгулярные углеродные цепи с числом углеродных атомов от 9 до 45 [1–5]. Изопренаны, как известно, состоят из изопреновых (2-метилбутadiен-1,3) звеньев, которые могут соединяться фрагментами: “голова к хвосту” и тогда они называются регулярными; “голова к хвосту” и “хвост к хвосту” в одной молекуле, которые называются нерегулярными. Псевдoreгулярные изопренаны образуются из нерегулярных в том случае, если место разрыва C–C-связи находится в области нерегулярного звена. В нефтях, конденсатах, углях и рассеянном органическом веществе (ОВ) пород преобладают, как правило, регулярные изопренаны. При этом во всех каустобиолитах присутствует гомологический ряд регулярных изопренанов до  $C_{20}$  и отсутствуют изопренаны состава  $C_{12}$  и  $C_{17}$ . Считается, что регулярные изопренаны в нефтях образовались из фитола (непредельный спирт  $C_{20}$  с регулярной изопреноидной структурой, являющийся боковой цепочкой хлорофилла) [4–7], а отсутствие изопренанов состава  $C_{12}$  и  $C_{17}$  обусловлено малой вероятностью одновременного разрыва двух C–C-связей у третичного атома углерода. Также считается, что если фитол попадает преимущественно в восстановительные условия, то образуется фитан – 2,6,10,14-тетраметилгексадекан (сохраняется число атомов углерода в цепи изопренана), а если в окислительные условия, то фитол окисляется до фитоловой кислоты и в результате декарбоксилирования образуется регу-

лярный изопренан, содержащий на один атом углерода меньше – пристан (2,6,10,14-тетраметилпентадекан). Кроме того, некоторые ученые высокие концентрации пристана иногда связывают с наличием этого углеводорода в заметных количествах в различной биомассе, в частности, в составе липидов зоопланктона [8, 9]. Определенное количество изопреноидных структур может образоваться из изопреноидных кислот – фарнезановой, фитановой и некоторых других, большое количество которых было обнаружено в различных парафинистых нефтях [10]. Процесс образования изопреноидных алканов из изопреноидных кислот очевидно тот же, что и процесс превращения жирных кислот в *n*-алканы. Образуются изопренаны и при термолизе керогена, асфальтенов и смол нефтей и органического вещества пород [11, 12]. Недавно нами в продуктах жизнедеятельности бактерий наряду с другими регулярными изопренанами был найден регулярный изопренан состава  $C_{17}$ , и было высказано предположение, что он мог образоваться из сквалена, который также был обнаружен в растворимой части биомассы бактерий [13, 14].

Мы отдаем себе отчет в том, что выявление путей образования нефтяных углеводородов (УВ), в частности, изопренанов, весьма сложный процесс. Он связан как с составом и строением исходного ОВ, так и с различными геохимическими условиями преобразования его в нефтяные углеводороды. Вместе с тем, очевидно, что нефтяные регулярные изопренаны состава  $C_{10}-C_{20}$  (в том числе пристан и фитан, величина отношения ко-

торых считается генетическим показателем) могли генерироваться не только из жировой (липидной) части (кислот, эфиров насыщенных и ненасыщенных жирных кислот), находящихся в морских и/или континентальных осадках, но и из высокомолекулярных УВ – регулярных и нерегулярных изопренонов, в результате их термических преобразований.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных объектов исследования были отобраны регулярный изопренан – фитан  $C_{20}$  (2,6,10,14-тетраметилгексадекан), нерегулярные изопренаны – кроцетан  $C_{20}$  (2,6,11,15-тетраметилгексадекан), сквалан  $C_{30}$  (2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракозан) и ликопан  $C_{40}$  (2,6,10,14,19,23,27,31-октаметилдотриаконтан), а также спирты регулярного изопреноидного строения  $C_{20}$  – 3,7,11,15-тетраметилгексадецен-2-ол-1 (фитол) и 3,7,11,15-тетраметилгексадецен-3-ол-1 (изофитол).

Термолиз проводили в запаянных ампулах в течение 6 ч при температуре 330°C. Нами экспериментально было установлено, что в диапазоне температур 330–400°C не наблюдается принципиального различия в относительном распределении изопренонов состава  $C_{10}$ – $C_{20}$ , образующихся при термолизе, тогда как при более низких температурах термолиз практически не протекает, а при более высоких происходит крекинг практически всех УВ до легких. При такой же температуре ранее мы проводили и термолиз смол, асфальтенов, керогена, нерастворимой части биомассы прокариот и некоторых гетероатомных соединений – предшественников нефтяных УВ с последующим изучением закономерностей их распределения [11, 12, 15].

Продукты термических превращений анализировали методом хроматомасс-спектрометрии на приборе Agilent 6890N/5975С. Программирование температуры термостата осуществляли от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°C/мин. Газ-носитель – гелий. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура в камере ионизации 250°C. Разделение УВ осуществляли на капиллярной колонке HP-1 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм. Идентификацию соединений проводили путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, а также с помощью библиотеки масс-спектров NIST.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 и на рис. 1 представлено распределение регулярных (Р), нерегулярных (Н) и псевдoreгулярных (П) изопренонов  $C_{10}$ – $C_{20}$ , образовавшихся при термическом распаде регулярных и нерегулярных изопренонов – фитана, кроцетана, сквалана, ликопана, а также регулярных изопреноидов – фитола и изофитола. Интересно отметить, что при термолизе мы не наблюдали образования непределельных углеводов.

Интересно отметить, что при термолизе мы не наблюдали образования непределельных углеводов.

Рассмотрим основные закономерности в распределении изопренонов в продуктах термолиза вышеуказанных соединений. Так, в результате термолиза регулярного изопренона фитана  $i$ - $C_{20}$  следовало ожидать образования регулярных изопренонов  $C_{18}$  и  $C_{19}$  (пристана). Однако этого не происходит (табл. 1, рис. 1а). Вместе с тем, аналогично нефтям, в продуктах термолиза фитана отсутствуют регулярные изопреноны состава  $C_{12}$  и  $C_{17}$  по причине, указанной выше.

В результате термолиза нерегулярного изопренона ликопана  $i$ - $C_{40}$  образуются те же регулярные изопреноны  $C_{10}$ – $C_{20}$ , которые находятся в нефтях. Иными словами здесь также отсутствуют изопреноны состава  $C_{12}$  и  $C_{17}$ . Интересно отметить, что величина отношения пристана к фитану в продуктах термолиза ликопана (0.7) напоминает таковую в морских нефтях (табл. 1, рис. 1г). Необходимо отметить, что из ликопана не образуются изопреноны  $C_{37}$ – $C_{39}$ , т.е. не происходит отрыва концевых метильных и изопропильных групп, чего следовало бы ожидать.

При термолизе нерегулярного изопренона кроцетана  $i$ - $C_{20}$ , так же, как и в случае фитана, образуются регулярные изопреноны  $C_{10}$ – $C_{11}$  (табл. 1, рис. 1б), но, в отличие от последнего, образуются псевдoreгулярные изопреноны  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  и нерегулярные изопреноны  $C_{15}$ ,  $C_{16}$ . Вместе с тем, в продуктах термолиза кроцетана отсутствуют изопреноны состава  $C_{13}$  и  $C_{18}$  из-за малой вероятности одновременного разрыва двух С–С-связей у третичных атомов углерода. Аналогично ликопану здесь также не наблюдается отрыва концевых метильных и изопропильных групп, т.е. не образуются изопреноны состава  $C_{17}$  и  $C_{19}$ .

В результате термолиза нерегулярного изопренона сквалана  $i$ - $C_{30}$  по вышеуказанной причине также не образуются изопреноны  $C_{12}$  и  $C_{18}$  (табл. 1, рис. 1в). Но наблюдается образование регулярных изопренонов состава  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{13}$ – $C_{16}$ , псевдoreгулярные  $C_{17}$ ,  $C_{19}$  и нерегулярный изопренан  $C_{20}$ . Так же как и в случае кроцетана и ликопана, при термическом распаде сквалана не происходит отрыва концевых метильных и изопропильных групп и, следовательно, не образуются изопреноны  $C_{27}$  и  $C_{29}$ . Следует отметить, что в продуктах термолиза сквалана псевдoreгулярный изопренан состава  $C_{19}$ , значительно превалирует над нерегулярным изопреноном состава  $C_{20}$ : величина отношения нерегулярных изопренонов  $C_{19}/C_{20}$  составляет 7.0.

В результате термолиза фитола и изофитола, в отличие от термолизатов регулярных и нерегулярных изопренонов, наряду с образованием ре-

**Таблица 1.** Относительное распределение (в %) изопренанов состава  $C_{10}-C_{20}$  в продуктах термоллиза изопренанов  $C_{20}-C_{40}$ , фитола и изофитола

Число атомов С в изопренане	Углеводород	Тип изопренана	Продукты термоллиза					
			фитана	кроцетана	скалана	ликопана	фитола	изофитола
10	2,6-дМС8	Р	38.0	18.9	26.4	21.2	10.1	7.7
11	2,6-дМС9	Р	13.7	17.9	10.0	10.2	10.5	6.7
12	2,6-дМС10	П	—	4.8	—	—	—	—
13	2,6-дМС11	Р	14.4	—	12.2	11.8	14.6	15.8
14	2,6,10-тМС11	Р	6.4	—	7.4	7.9	14.8	14.5
	2,6-дМС12	П	—	13.1	—	—	—	—
15	2,6,10-тМС12	Р	20.7	—	5.4	13.0	17.5	24.0
	2,6,11-тМС12	Н	—	10.3	—	—	—	—
16	2,6,10-тМС13	Р	6.8	—	13.1	8.5	14.2	16.4
	2,6,11-тМС13	Н	—	10.2	—	—	—	—
17	2,6,10-тМС14	П	—	—	3.7	—	—	—
	2,6,11-тМС14	Н	—	—	—	—	—	—
18	2,6,10-тМС15	Р	—	—	—	6.8	9.1	11.3
19	2,6,10,14-теМС15 (пристан)	Р	—	—	—	8.1	6.6	1.8
	2,6,10-тМС16	П	—	—	19.0	—	—	—
	2,6,11-тМС16	Н	—	—	—	—	—	—
20	2,6,10,14-теМС16 (фитан)	Р	—	—	—	12.4	2.3	1.9
	2,6,10,15-теМС16	Н	—	—	2.7	—	—	—
	2,6,11,15-теМС16 (кроцетан)	Н	—	—	—	—	—	—
	Пристан/фитан		—	—	7.0*	—	2.9	0.9

Примечание. Р – регулярный, Н – нерегулярный, П – псевдoreгулярный; \*) нерегулярные изопренаны; д – ди-, т – три-, те – тетра-, М – метил; “С” – количество атомов углерода в главной цепи изопренана

гулярного изопренана фитана  $i-C_{20}$  образуются регулярные изопренаны состава  $C_{18}$  и  $C_{19}$ . Здесь также не образуются регулярные изопренаны состава  $C_{12}$  и  $C_{17}$  по вышеуказанной причине (табл. 1, рис. 2). Следует отметить то, что величина отношения пристан/фитан в результате термоллиза фитола составляет 2.9, тогда как из изофитола это отношение значительно меньше – 0.9.

Как было отмечено выше, в силу принятого на сегодняшний день пути образования пристана и фитана в нефтях, их отношение является генетическим показателем. Причем высокие значения этого отношения (больше 3) свидетельствуют о континентальном генезисе нефти, а низкие (1 и менее) – о морском. В то же время из табл. 2, в которой приведены индексы удерживания на полиметилсилексановой неподвижной фазе НР-1 регулярных, нерегулярных и псевдoreгулярных изопренанов  $C_{10}-C_{20}$ , видно, что индексы удерживания регулярного 2,6,10,14-тетраметилгексадекана (фитана), нерегулярных 2,6,11,15-тетра-

тилгексадекана (кроцетана) и 2,6,10,15-тетраметилгексадекана, имеющих одинаковое количество углеродных атомов в молекуле, практически совпадают. Следовательно, к величине отношения генетического показателя пристан/фитан необходимо относиться с осторожностью, поскольку совместно с фитаном могут элюироваться его изомеры, которые могут образоваться не только из фитола (или изофитола), но и из высокомолекулярных регулярных и нерегулярных изопренанов, находящихся в нефтях. Поэтому величина отношения пристан/фитан будет завышена.

## ВЫВОДЫ

В результате термоллиза регулярных и нерегулярных изопренанов, найденных в нефтях (фитана, кроцетана, скалана и ликопана), а также природных предшественников регулярных нефтяных изопренанов (фитола и изофитола) были

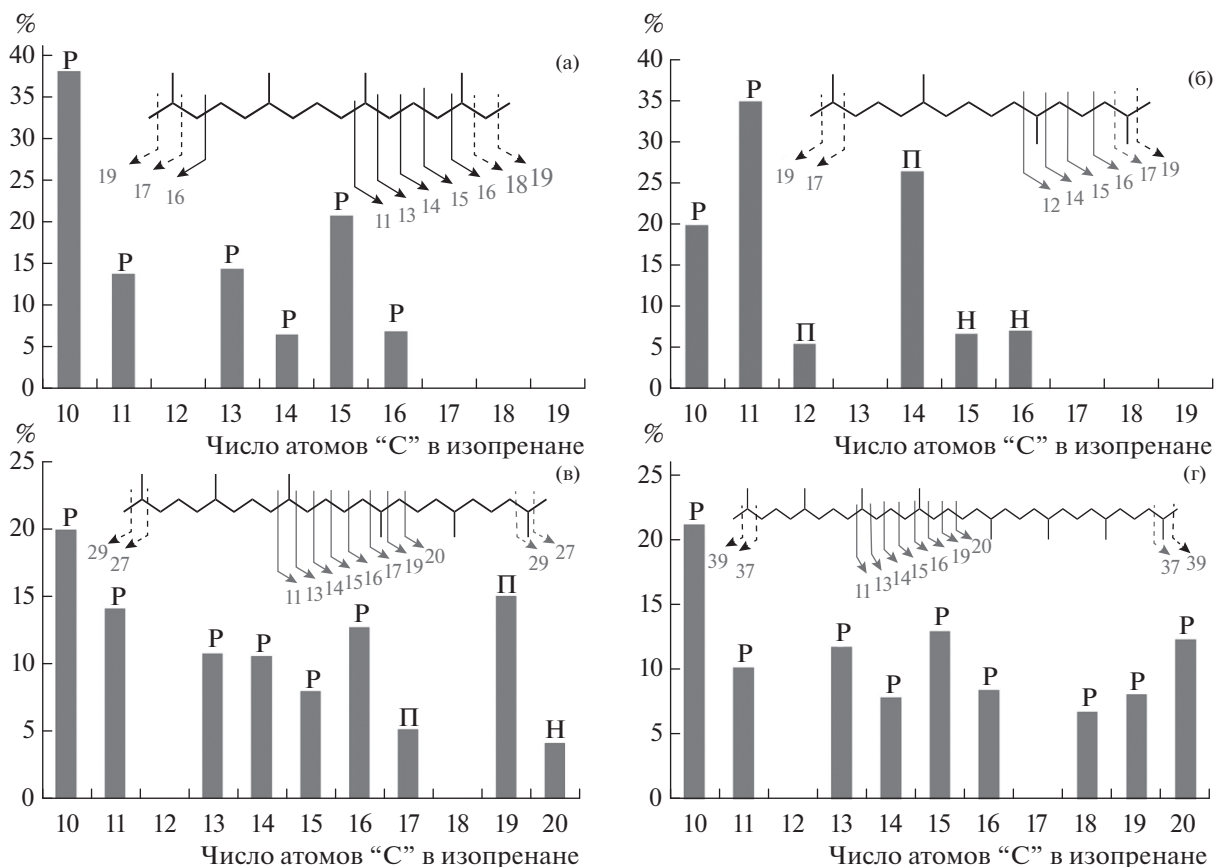


Рис. 1. Распределение изопренов C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> в продуктах термолитза фитана (а), кроцетана (б), сквалана (в) и ликопана (г). Изопрены: Р – регулярные, Н – нерегулярные, П – псевдoreгулярные. Цифры под стрелками указывают число атомов С в изопрене.

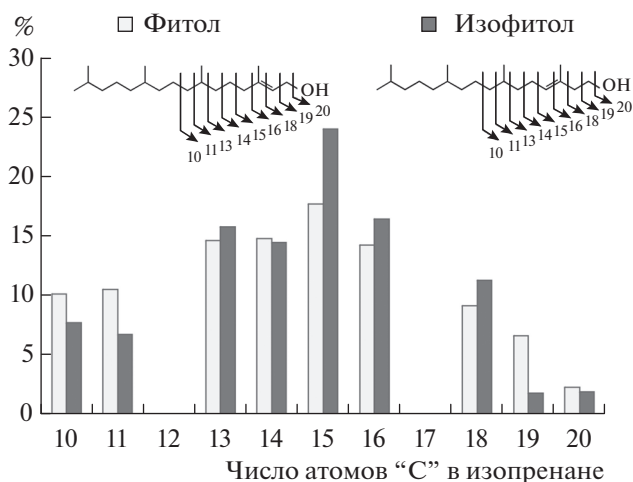


Рис. 2. Распределение регулярных изопренов C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> в продуктах термолитза фитола и изофитола. Цифры под стрелками указывают число атомов углерода в изопрене.

получены регулярные, нерегулярные и псевдoreгулярные изопрены C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>.

Установлено, что в результате термолитза фитана, кроцетана, сквалана и ликопана не происходит отрыва конечных метильных, этильных и изопротильных групп, а также не происходит одновременного разрыва С-С-связей у третичных атомов углерода в молекуле изопренов. При термолитзе фитола, изофитола и ликопана образуются те же регулярные изопрены C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>, которые находятся в нефтях. Следует отметить то, что величина отношения пристан/фитан в результате термолитза фитола составляет 2.9, тогда как из изофитола это отношение значительно меньше – 0.9. Кроме того, необходимо иметь в виду и то, что совместно с фитаном могут элюироваться его изомеры, которые могут образовываться не только из фитола (или изофитола), но и из высокомолекулярных регулярных и нерегулярных изопренов, находящихся в нефтях. Таким образом, к величине отношения генетического показателя пристан/фитан, которую используют при корре-

**Таблица 2.** Индексы удерживания на НР-1 регулярных, нерегулярных и псевдoreгулярных изопренанов состава C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub>

Число атомов С в изопренане	Углеводород	Тип изопренана	I <sub>НР-1</sub>
10	2,6-дМС8	Р	931
11	2,6-дМС9	Р	1022
12	2,6-дМС10	П	1118
13	2,6-дМС11	Р	1215
14	2,6,10-тМС11	Р	1275
	2,6-дМС12	П	1314
15	2,6,10-тМС12	Р	1379
	2,6,11-тМС12	Н	1375
16	2,6,10-тМС13	Р	1464
	2,6,11-тМС13	Н	1481
17	2,6,10-тМС14	П	1560
18	2,6,10-тМС15	Р	1652
19	2,6,10,14-теМС15 (пристан)	Р	1710
	2,6,10-тМС16	П	1718
20	2,6,10,14-теМС16 (фитан)	Р	1813
	2,6,10,15-теМС16	Н	1813
	2,6,11,15-теМС16 (кроцетан)	Н	1816

Примечание. Р – регулярный, Н – нерегулярный, П – псевдoreгулярный; д – ди-, т – три-, те – тетра-, М – метил.

ляции в системах нефть–нефть и нефть–рассеянное органическое вещество пород, необходимо относиться с осторожностью.

Найдено, что в условиях термолитиза вышеуказанных соединений образование неопредельных соединений не наблюдается.

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания (проект № 2470).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. // Нефтехимия. 1982. Т. 22. № 5. С. 587.
2. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Поладов К., Эрнепесов Х.Н., Петров Ал.А. // Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 6. С. 723.
3. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Головкина Л.С., Петров Ал.А. // Нефтехимия. 1987. Т. 27. № 3. С. 308.
4. Петров Ал.А. Химия алканов. М.: Наука, 1974. 244 с.
5. Saito R., Kaiho K., Oba M., Fujibayashi M., Tong J., Tian L. // Org. Geochemistry. 2015. V. 85. P. 66.
6. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти. М.: Мир, 1981. 501 с.
7. Кальвин М. Химическая эволюция. М.: Мир, 1971. 240 с.
8. Blumer M., Mullin M., Thomas D. // Science. 1963. V. 140. P. 974.
9. Вассоевич Н.Б. Сб. Происхождение нефти и газа и формирование их месторождений. М.: Недра, 1972. С. 39.
10. Blumer M., Snyder W. // Science. 1965. V. 150. P. 1588.
11. Гордадзе Г.Н. Термолитиз органического вещества в нефтегазовой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
12. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
13. Строева А.Р., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 352. [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 5. P. 347].
14. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н., Строева А.Р., Кошелев В.Н. // Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. 2014. № 2(275). С. 82.
15. Окунова Т.В., Гируц М.В., Эрдниева О.Г., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 3. С. 225. [Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 3. P. 207].