

МОНОАЛКИЛБЕНЗОЛЫ В НЕФТЯХ ВЕНД-КЕМБРИЙСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ

Иванова И.К.

Институт проблем нефти и газа СО РАН

Изучены особенности распределения высокомолекулярных нормальных алкилбензолов в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы по данным хромато-масс-спектрометрии. Установлено преобладание высокомолекулярных гомологов с нечетным количеством атомов углерода в молекуле и предложены возможные биохимические предшественники и вероятный механизм образования «нечетных» моноалкилбензолов.

Введение

Детальное изучение состава и особенностей распределения высокомолекулярных ароматических углеводородов (УВ) представляет интерес для решения вопросов происхождения и эволюции нефтей в литогенезе. Весьма информативны в этом отношении моноароматические УВ, относящиеся к гомологическому ряду алкилбензолов, содержание которых в сумме моноаренов составляет от 5 до 25 % [1].

Установлено [1-9], что высококипящие алкилбензолы представлены углеводородами нескольких гомологических рядов различного строения и могут содержать 2-3 метильные группы и одну длинную цепь нормального или разветвленного строения с числом углеродных атомов до C_{20} и более. К ним относятся н-алкилбензолы, 1,2-, 1,3-, 1,4-метилалкилбензолы, 1,3-, 1,4-этилалкилбензолы, углеводороды C_{20} и C_{27} с алкильными цепями изопреноидного строения. Концентрация алкилбензолов падает с увеличением их молекулярного веса, при этом концентрация пара-замещенных метилалкилбензолов значительно меньше концентрации остальных дизамещенных изомеров.

С ростом температуры и давления состав алкилбензолов изменяется в сторону накопления термодинамически более устойчивых компонентов. В их составе увеличивается доля н-алкилбензолов, 1,3-метилалкилбензолов и 1,3-этилалкилбензолов за счет превращения о-изомеров в термодинамически более стабильные м-изомеры.

Согласно существующему мнению, ароматические УВ не синтезируются живыми организмами, а образуются из содержащихся в них органических соединений в процессе преобразования органического вещества в результате биохимических и термохимических реакций. Наличие в следовых количествах полициклических ароматических УВ у некоторых представителей растительного и животного мира обусловлено не синтезом, а накоплением их в процессе жизнедеятельности. Обнаруженные в природе ароматические структуры связаны с лигнином, пигментами и эфирными маслами [1, 10, 11].

Биохимическим источником высокомолекулярных алкилбензолов с неразветвленной цепью считаются ненасыщенные жирные кислоты липидных компонентов живого вещества. Предполагается, что в результате их дегидратационной циклизации, происходящей на природных катализаторах, и последующих реакций деструкции, присоединения свободных радикалов и декарбоксилирования образуется гомологический ряд *n*-алкилбензолов. Процесс идет по схеме: кислота – лактон – кетон – углеводороды [1 - 3]. Согласно вышеприведенной схеме, ненасыщенные жирные кислоты могут быть биохимическим источником как *n*-алкилбензолов, так и всей гаммы алифатических, циклических и ароматических УВ состава C₆-C₃₅, которые обычно и образуются при контакте жирных кислот с алюмосиликатами [1]. Это позволяет говорить о генетическом родстве *n*-алкилбензолов, алкилциклогексанов и *n*-алканов.

Таким образом, анализируя имеющуюся информацию, вырисовывается достаточно определенное представление о составе и строении нефтяных моноароматических УВ, их биологических предшественниках и путях преобразования в нефтяные УВ, а также трансформации в залежах. Тем не менее, остается ряд нерешенных вопросов, связанных с проблемой их образования. В данной статье на основании литературного и собственного материала делается попытка представить свое видение процессов образования моноароматических УВ в недрах и, в частности, алкилбензолов с алкильными цепями нормального строения. Выбор *n*-алкилбензолов обусловлен отсутствием их аналогов в живой природе и, следовательно, процесс их образования должен в определенной степени отражать один из путей трансформации биоорганического вещества в недрах.

Объекты исследования

Объекты исследования – венд-кембрийские нефти Среднеботуобинского, Иреляхского и Талаканского месторождений Непско-Ботуобинской антеклизы. Нефти месторождений Непско-Ботуобинской НГО характеризуются широким диапазоном значений физико-химических показателей: плотность – 821-907 кг/м³, содержание парафинов – от следовых концентраций до 4,4 %, серы – 0,1-2,0 %, выход бензиновых фракций от 7 - 38 %. Нефти отличаются преимущественно метановым составом (41 - 73 % метаново-нафтеновых УВ). Кроме Талаканской, остальные нефти имеют повышенные содержания асфальто-смолистых компонентов: смолы - до 43 %, асфальтены - до 11 %.

Методы исследований

Хромато-масс-спектрометрическое исследование осуществлялось на приборе Q-mass-910-Autosystem (Perkin Elmer). Разделение УВ проводилось на капиллярной колонке с силиконовой фазой типа PE-5. Хроматографирование велось в режиме линейного программирования температуры, начало — 40 °С, скорость подъема температуры — 5 °С/мин, конец программы — 320 °С. Сканированием хроматограммы по фрагментарным ионам m/z 71, 82 и 91 (рис. 1) позволило идентифицировать гомологические ряды *n*-алканов, *n*-алкилциклогексанов и *n*-алкилбензолов в исследуемых нефтях. Распределение *n*-алканов проанализировано для предварительного сравнения нефтей, т.к. *n*-алканы являются одними из широкоприменяющихся УВ – биомаркерами. Идентификация УВ выполнялась сравнением полученных индивидуальных масс-спектров с уже имеющимися спектрами в библиотеке системы, а также с опубликованными данными [12].

Обсуждение результатов

Масс-фрагментограммы (m/z 71, 83 и 91) для всех трех проб нефтей идентичны и поэтому ниже они обсуждаются на примере нефти Талаканского месторождения.

Как показано на рис. 1 и табл. 1, *n*-алкилбензолы представлены гомологическим рядом $C_{12}H_{18}$ - $C_{23}H_{40}$, т.е. неразветвленный алкильный заместитель содержит от 6 до 17 атомов углерода. Низкомолекулярные гомологи доминируют. Сумма УВ $C_{12}-C_{16}$ - 44,5 %, $C_{17}-C_{20}$ - 37,9 %. Относительное содержание высокомолекулярных гомологов составляет 17,6 %. Молекулярно-массовое распределение *n*-алкилбензолов носит бимодальный характер с максимумами на C_{17} и C_{21} . Гомологи с нечетным количеством атомов углерода в молекуле преобладают среди *n*-алкилбензолов $C_{17}-C_{23}$. Коэффициент нечет/чет составляет 1,90.

n-алканы представлены гомологическим рядом $C_{11}-C_{27}$. Максимум распределения *n*-алканов приходится на C_{15} и C_{17} , соотношение нечет/чет составляет 1,11. Распределение индивидуальных *n*-алканов в области $C_{12}-C_{17}$ идентично распределению *n*-алкилбензолов, но в высокомолекулярной области имеются существенные отличия. Наряду с *n*-алканами были идентифицированы 12- и 13-монометилалканы – своего рода «визитные карточки» нефтей Восточной Сибири.

n-алкилциклогексаны представлены гомологическим рядом C_{11} - C_{23} . Низкомолекулярные гомологи преобладают. Относительное содержание $C_{11}-C_{13}$ - 56,2 %, $C_{17}-C_{20}$ - 36,8 %, $C_{21}-C_{23}$ - 7,0%. Максимум распределения *n*-алкилциклогексанов приходится на C_{15} и C_{17} . Коэффициент нечет/чет составляет 1,27. Характер распределения алкилциклогексанов схож с распределением *n*-алканов.

Различия в диапазонах гомологических рядов *n*-алкилбензолов и *n*-алкилциклогексанов по сравнению с *n*-алканами, возможно объясняется особенностями катагенеза нефти, которые привели к деструкции более длинных алкильных заместителей, а преобладание низкомолекулярных гомологов в рассматриваемых группах нефтяных соединений демонстрирует планктонно-водорослевый характер исходного органического вещества.

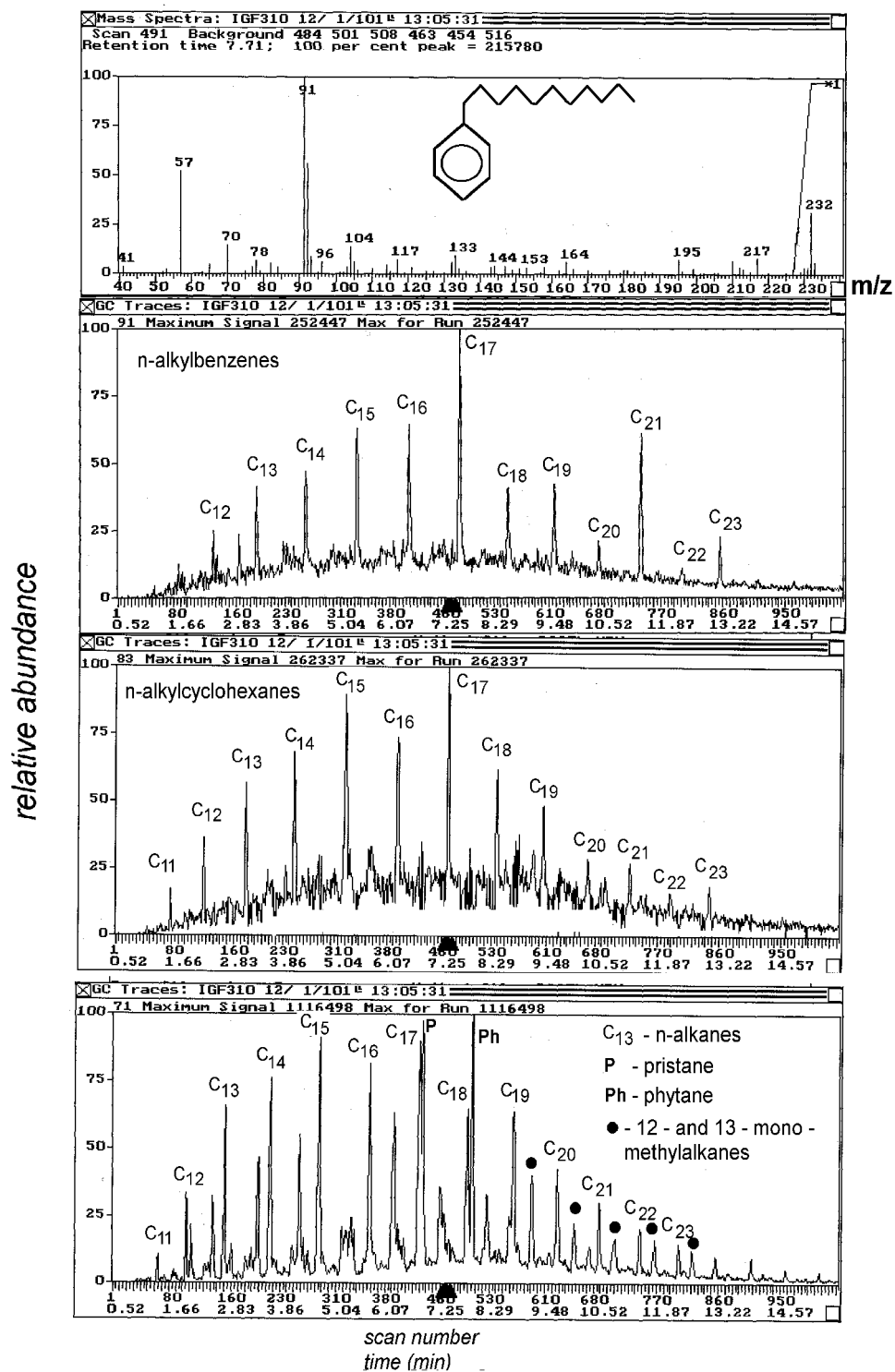


Рисунок 1. Масс-фрагментограммы (m/z 71, m/z 83, m/z 91) н-алканов, н-алкилциклогексанов и н-алкилбензолов в нефти Талаканского месторождения. Наверху-масс-спектр н-ундецилбензола.

Таблица 1

Индивидуальный состав н-алкилбензолов, алкилциклогексанов
и н-алканов в нефти Талаканского месторождения

Параметры	Гомологические ряды углеводородов		
	н-алкилбензолы	алкилциклогексаны	н-алканы
Относительное содержание, %			
C ₁₁		3,24	1,58
C ₁₂	4,58	5,95	5,18
C ₁₃	8,50	9,73	9,91
C ₁₄	8,50	10,81	11,26
C ₁₅	11,76	14,59	13,51
C ₁₆	11,11	11,89	11,71
C ₁₇	20,26	16,76	13,06
C ₁₈	6,54	9,73	9,01
C ₁₉	7,84	7,03	8,11
C ₂₀	3,27	3,24	5,41
C ₂₁	12,42	3,24	3,60
C ₂₂	1,31	1,62	2,25
C ₂₃	3,92	2,16	1,80
C ₂₄	-	-	1,35
C ₂₅	-	-	1,13
C ₂₆	-	-	0,68
C ₂₇	-	-	0,45
ΣC ₁₁ -C ₁₆	44,45	56,21	53,15
ΣC ₁₇ -C ₂₀	37,90	36,76	35,59
ΣC ₂₁ -C ₂₅	17,65	7,02	10,13
ΣC ₂₆ -C ₂₇	0,00	0,00	1,13
Максимум	C ₁₅ и C ₂₁	C _{15,17}	C _{15,17}
К нечет/чет	1,90	1,27	1,11

Как было отмечено выше, только в распределении н-алкилбензолов наблюдается максимум в высокомолекулярной области, который приходится на C₂₁, а также ярко-выраженный нечет/чет. Как отметил С.Б. Остроухов [13], преобладание н-алкилбензола - C₂₁ в нефтях возможно объясняется участием в образовании данного УВ определенного органического соединения состава C₂₁.

Повышенное содержание "нечетных" н-алкилбензолов в высокомолекулярной области, возможно, объясняется высоким содержанием в морских растениях "нечетных" полиолефинов с прямой цепью и 1-6 двойными связями в ряду C₁₅-C₂₁ [11]. Преобладание углеводорода C₂₁ можно объяснить тем, что некоторые виды планктонных водорослей содержат всего один углеводород -

полиолефин $C_{21}H_{32}$ с шестью двойными связями - генэйкозагексаен - 3,6,9,12,15,18 [14]. Последнее позволило предположить схему образования н-пентадецилбензола из вышеназванного гексаена (рис. 2). Вероятно, остальные нечетные гомологи образуются в результате циклизации и ароматизации остальных вышеназванных олефинов.

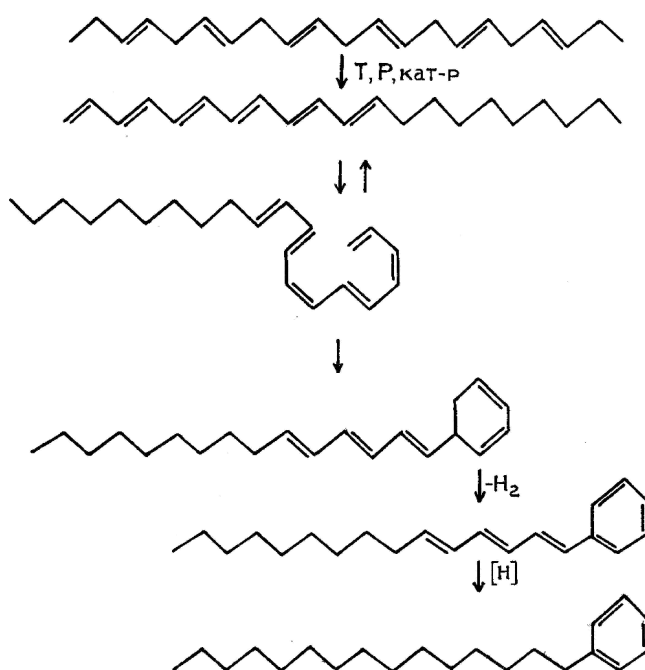


Рисунок 2. Возможная схема образования н-пентадецилбензола из полиолефина $C_{21}H_{32}$

Цель превращений, приводящих к образованию высокомолекулярных нечетных н-алкилбензолов, предположительно состоит из 4-х стадий.

Первая стадия – изомеризация генэйкозагексаена - 3,6,9,12,15,18. Продукт изомеризации сопряженный и термодинамически стабильный полиен - генэйкозагексаен - 1,3,5,7,9,11. Известно, что различные сопряженные полиены способны к согласованной циклизации или под влиянием света, или при нагревании. В итоге такой реакции исчезает двойная связь, другие двойные связи перемещаются, и новая простая связь завязывается между двумя реакционно-способными концами сопряженной системы. Реакции этого типа и обратные им (в которых циклический продукт превращается в ациклический полиен)

называются электроциклическими реакциями. Поскольку эти реакции обратимы, то сам факт, пойдет ли реакция в прямом или обратном направлении, определяется термодинамическими факторами [15-22].

Вторая стадия – циклизация сопряженного полиена до циклогексадиена с ненасыщенным углеводородным радикалом.

Третья стадия - дегидрирование циклогексадиенового кольца до бензольного. Продукт превращения - 1-фенилпентадецатриен-1,3,5.

Последняя стадия – восстановление ненасыщенного заместителя, поскольку созревание ископаемого органического вещества происходило в восстановительных обстановках, то в результате гидрирования ненасыщенного радикала образуется н-пентадецилбензол.

Выводы

1. В нефтях месторождений Непско-Ботуобинской антеклизы идентифицирован гомологический ряд н-алкилбензолов с ярко выраженным преобладанием молекул с нечетным количеством атомов углерода в молекуле над четными в диапазоне C_{17} - C_{23} .

2. Предложена возможная модель образования нечетного н-алкилбензола состава C_{21} (н-пентадецилбензола) из полиолефина - генэйкозагексаена-3,6,9,12,15,18 - соединения, содержащегося в морских планктонных водорослях.

3. Установленный гомологический ряд н-алкилбензолов, наряду с известными геохимическими особенностями нефтей этой области, возможно, говорит о близком, либо едином генетическом источнике углеводородных флюидов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-4561.2007.5).

Литература

1. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984. – 263 с.
2. Головкин А.К. Нефтяные алкилароматические углеводороды // Дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. – Томск, 1997. – 353 с.
3. Головкин А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. Геохимическая характеристика нефтей Западной Сибири по составу алкилбензолов // Геохимия. – 2000. - №3. – с. 282-293.
4. Коржов Ю.В., Головкин А.К., Туров Ю.П. Изучение состава нефтяных алкилбензолов методом хромато-масс-спектрометрии // Известия СО АН СССР (Серия химич.). – 1989. - №4. – с. 19-24.
5. Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Макушина В.М., Забродина М.Н., Петров Ал.А. Моноциклические ароматические углеводороды с изопреноидной цепью // Нефтехимия. – 1982. –Т.22, №6. – с. 723-728.
6. Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Петров Ал.А. Н-алкилбензолы состава C_{12} - C_{30} в нефтях // Нефтехимия. – 1983. –Т.23, №1. – с.20-30.
7. Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Забродина М.Н. Выделение моноциклических ароматических углеводородов из нефти // Методы исследования состава органических соединений нефти и битумоидов. – М.: Наука, 1985. – с. 33-40.
8. Gallegos E.J. Alkylbenzenes Derived from Carotenes in Coals by GC/MS // J.of Chromatographic Sci. – 1981. - V.19. – p. 177-182.
9. Seifert W.K. and Moldovan J.M. Applications of Steranes, Terpanes and Monoaromatics to the Maturation, Migration and Source of Crude Oils // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1978. – V.42. – p. 77-95.
10. Тиссо В., Вельте Д. Образование и распространение нефти. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
11. Хант Дж. Геохимия и геология нефти. – М.: Мир, 1982. – 500 с.
12. Петров Ал. А., Головкина Л. С., Русинова Г. В. Масс-спектры нефтяных углеводородов. Справочник (атлас). Под ред. Ал. А. Петрова. М.: Недра, 1986. - 313 с.
13. Остроухов С.Б. К вопросу о происхождении нефтяных алкилбензолов состава C_{10} и выше // Мат-лы IV междунар. конф. "Химия нефти и газа". Томск, 2000.- Т.1. - с. 349-354.

14. Blumer M., Mullin M.M., Guillard R.R.L. A polyunsaturated hydrocarbon (3-,6-,9-,12-,15-,18-heneicosahexaene) in the marine food web // *Mar. Biol.* 6 (3). 1970. p. 226-235.
15. Kinney R.E. and Clowley D.J. Pyrolysis of C₂ and C₃ hydrocarbons. // *Ind. Eng. Chem.* 46. 1954.- p. 258-265.
16. Nohara D. and Sakai T. Thermal reaction of 1,5-hexadiene, mechanism proposal // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 12.1973.- p. 322-325.
17. Nohara D. and Sakai T. Addition reaction of allyl radical and butadiene.// *Ind. Eng. Chem. Res.* 27.1988.- p. 1925-1929.
18. Nohara D. and Sakai T. Kinetic study of model reactions in the gas phase at the early stage of coke formation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 31. 1992.- p. 14-19.
19. Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 1996. - 496 с.
20. Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981.- 682 с.
21. Березин Б.Д., Березин Д.Б. Курс современной органической химии. Учебное пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1999.- 768 с.
22. Ким А.М. Органическая химия. Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2001.- 814 с.