

РАЗДЕЛЕНИЕ НЕФТЯНЫХ АДАМАНТАНОИДОВ И ПРОТОАДАМАНТАНОИДОВ МЕТОДОМ ТЕРМОДИФФУЗИИ

© 2021 г. Г. А. Гаджиев¹, Ч. М. Бадмаев², Г. Н. Гордадзе^{1,*}, М. В. Гируц¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

² Калмыцкий государственный университет имени Б.Б. Городовикова, Республика Калмыкия, Элиста, 358000 Россия

*E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 07 октября 2020 г.

После доработки 19 октября 2020 г.

Принята к публикации 5 ноября 2020 г.

Методом термодиффузии проведено отделение адамантаноидов от протоадамтананоидов (предшественников адамантаноидов) из насыщенной фракции нефти 150–350°C. Найдено, что при термодиффузионном разделении адамантаны (трицикло[3,3,1,1^{3,7}]декананы) C₁₀–C₁₃ и диамтананы (пентацикло[7,3,1,1^{4,12},0^{2,7},0^{6,11}]тетрадекананы) C₁₄–C₁₆ отделяются от соответствующих протоадамтананов и протодиамтананов и опускаются в нижние секции термодиффузионной колонки. Вместе с тем, в отличие от адамантанов и диамтананов, триамтананы (гептацикло[7,7,1,1^{3,15},0^{1,12},0^{2,7},0^{4,13},0^{6,11}]октадекананы) C₁₈–C₁₉ не отделяются от прототриамтананов и концентрируются в нижних секциях термодиффузионной колонки. Для дополнительного подтверждения того, что многочисленные соединения, имеющие те же характеристические ионы, что и триамтананы и элюирующие позже их, являются полициклическими (скорее всего, мостиковыми) углеводородами – прототриамтананами, была проведена каталитическая изомеризация этой термодиффузионной фракции с бромистым алюминием. В результате все эти полициклические соединения изомеризовались в триамтананы. Аналогично, при изомеризации термодиффузионных фракций, содержащих протоадамтананы и протодиамтананы, все они превращаются в адамантаны и диамтананы, соответственно.

Ключевые слова: углеводороды алмазоподобного строения, адамантан, диамтантан, триамтантан, термодиффузия

DOI: 10.31857/S0028242121020040

Углеводороды алмазоподобного строения – адамантаны (трицикло[3,3,1,1^{3,7}]декананы), диамтананы (пентацикло[7,3,1,1^{4,12},0^{2,7},0^{6,11}]тетрадекананы), триамтананы (гептацикло[7,7,1,1^{3,15},0^{1,12},0^{2,7},0^{4,13},0^{6,11}]октадекананы) и т.д. – имеют большое практическое значение, т.к. являются перспективными синтонами для тонкого органического синтеза и сырьем для получения объектов нанохимии, молекулярными строительными блоками наноразмерных объектов и т.д.. В частности, они используются как сырье для получения ценных химических продуктов и материалов с уникальными свойствами: лекарственных препаратов, биологических меток, термостойких полимерных материалов, 1-, 2- и 3-х мерных наноматериалов, высокоэнергетических топлив, смазочных материалов и присадок к ним и др. [1–5].

Вместе с тем, широкое применение углеводородов алмазоподобного строения ограничено, с одной стороны, сложностью получения их синтетическим методом (особенно высокомолекулярных членов ряда), а с другой – крайне низкими концентрациями их в нефтях и конденсатах, являющихся единственным их природным источником. Более того, как показали наши исследования [5, 6], эти углеводороды находятся в абсолютном большинстве нефтей и конденсатах в мизерных количествах, причем, в отличие от нефтей континентального генезиса, в нефтях морского генезиса их относительная концентрация значительно ниже, из-за присутствия так называемых «протоадамтананоидов» (предшественников адамантанов). Иными словами, на масс-хроматограммах с характеристическими ионами адамантанов C₁₀–C₁₃, диамтананов C₁₄–C₁₅, триамтананов C₁₈–C₁₉ (*m/z* 135, 136, 149,

163; m/z 187, 188, 201 и m/z 239, 240, соответственно) элюирует множество пиков других углеводородов.

Несмотря на их малые количества в нефтях и конденсатах, нам представляется актуальным изучение возможности их выделения в чистом виде из природных объектов, в частности из нефтей и газовых конденсатов.

Ранее были сделаны попытки выделения адамантаноидов из нефтей физическими методами – комплексообразованием с мочевиной, экстракцией различными растворителями, с использованием адсорбентов или методом препаративной газожидкостной хроматографии [7–15]. Однако в литературе отсутствуют данные о закономерностях разделения адамантаноидов и протоадамтананоидов методом термодиффузии (ТДФ), хотя ранее было известно, что этим методом достаточно удовлетворительно разделяются между собой *n*-алканы, *изо*-алканы, моно-, би-, три- и тетрациклические насыщенные углеводороды [16, 17]. Поэтому целью данной работы было выявление возможности отделения адамантаноидов от протоадамтананоидов методом термодиффузии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования нами была отобрана нефть месторождения Курганное, скв. 406 (интервал отбора 2012–2015 м; возраст пород – нижний мел, апт; плотность при 20°C – 0.8339 г/см³). Содержание адамантаноидов на нефть составило около 0.03%, тогда как содержание протоадамтананоидов – примерно на порядок больше. От нефти была отобрана фракция 150–350°C (выход фракции на нефть 44%), которую перед термодиффузионным разделением подвергли деароматизации на силикагеле.

Для отделения протоадамтананоидов от адамантаноидов использовали наиболее распространенную термодиффузионную колонку Мельпольдера [18] Любой термодиффузионный аппарат представляет собой две поверхности, одна из которых обогревается, а другая охлаждается. Варьированием температур поверхностей устанавливается необходимый температурный градиент. Разделяющая способность термодиффузионной колонки обратно пропорциональна ширине зазора (пространство между поверхностями) в четвертой степени и пря-

мо пропорциональна ее длине. Эффективная ширина зазора обычно 0.25–3.00 мм, загрузка колонки 3–400 мл, в зависимости от типа. Наибольшее распространение получили вертикальные колонки типа «труба в трубе» (с полым зазором, насадочные и со спиралью). В таких колонках конвекционный ток поднимается у горячей стенки и опускается у холодной. Молекулы, диффундирующие к горячей стенке, поднимаются потоком вверх по колонке. Колонка Мельпольдера представляет собой две концентрические трубы с зазором 0.25 мм [18]. Через определенные равные интервалы имеются патрубки для отбора фракций. В нашем случае колонка содержала семь патрубков с кранами с длиной шага около 20 см. Самая нижняя секция отбиралась из последнего крана № 7, а самая верхняя – из крана № 2. Нами экспериментальным путем было найдено, что для разделения фракций градиент температуры между стенками должен составлять не менее 120 градусов. Таким образом, температуру наружной стенки колонки поддерживали на уровне 130°C, внутренней стенки, охлаждаемой водой – 10°C. В ТДФ колонку загружали фракцию нефти 150–350°C и, через 80 ч непрерывного эксперимента выгружали последовательно, начиная с верхнего (второго) крана, продукты термодиффузионного разделения. Объем каждой термодиффузионной фракции составил около 5 мл.

Разделенные термодиффузионные фракции, а также исходную фракцию анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС), используя характеристические ионы m/z 135, 136, 149 и 163 для адамантанов C₁₀–C₁₃ и протоадамтананов; m/z 187, 188 и 201 для диамтананов C₁₄–C₁₆ и протодиамтананов и m/z 239, 240 – для триамтананов C₁₈–C₁₉ и прототриамтананов. ХМС проводили на приборе Agilent 6890N/5975C. Программирование температуры осуществляли от 70 до 290°C со скоростью подъема 4°/мин. Разделение углеводородов проводили на капиллярных колонках с неподвижной фазой HP-1MS 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм. Газ-носитель – гелий. Все спектры были сняты при энергии ионизации 70 эВ и ускоряющем напряжении 3500 В. Температура камеры ионизации составляла 250°C.

Идентификацию соединений проводили путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST 2.0.

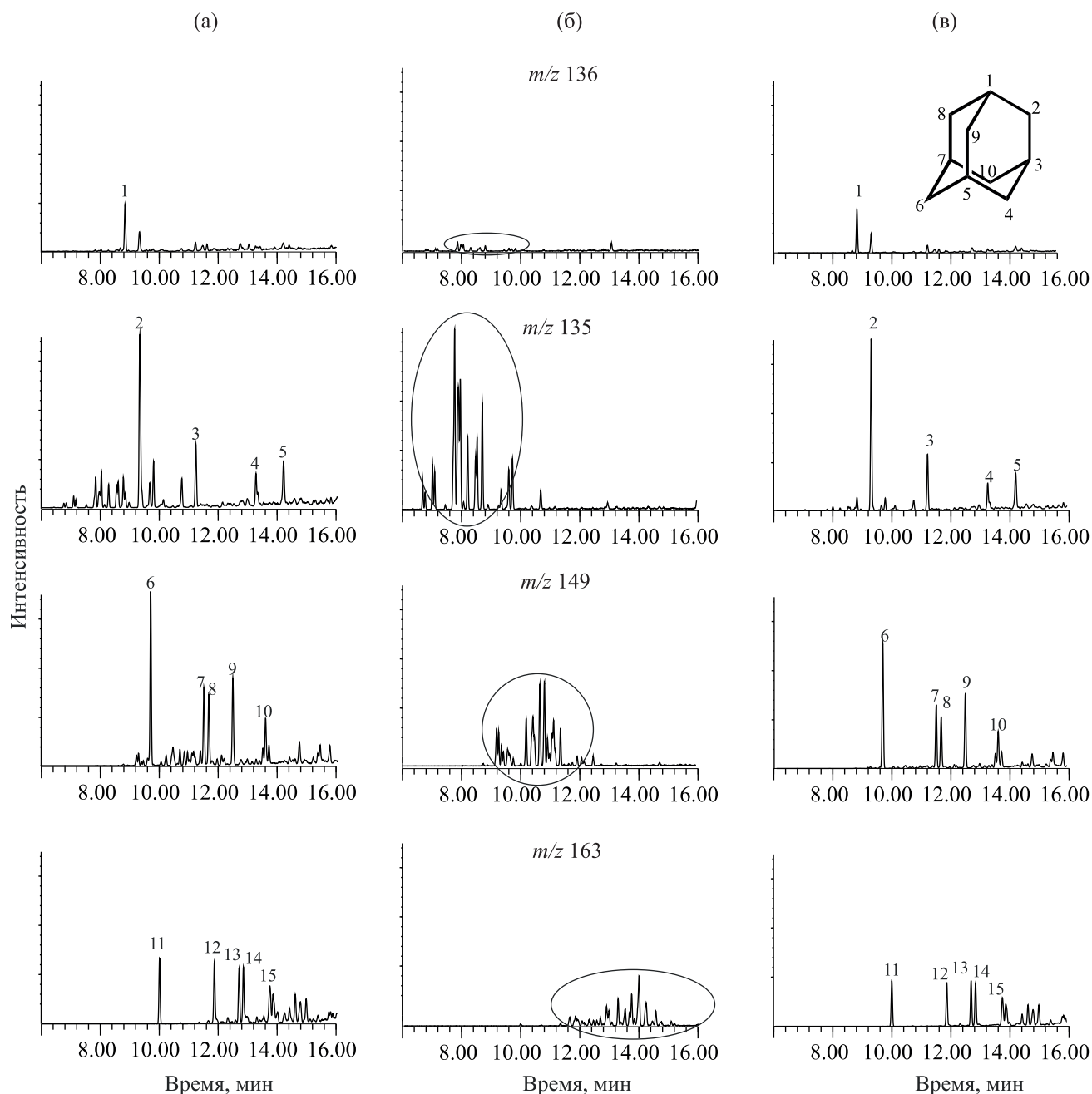


Рис. 1. Масс-хроматограммы адамантанов C_{10} – C_{13} в исходной фракции нефти 150–350°C (а) и в термодиффузионных фракциях, отобранных из четвертой (б) и седьмой (нижней) (в) секции термодиффузионной колонки (краны №№ 4 и 7): 1 – адамантан; 2 – 1-метиладамантан; 3 – 2-метиладамантан; 4 – 1-этиладамантан; 5 – 2-этиладамантан; 6 – 1,3-диметиладамантан; 7 и 8 – *цис*- и *транс*-1,4-диметиладамантаны; 9 – 1,2-диметиладамантан; 10 – 1-этил-3-метиладамантан; 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. Кругжками обведены протоадамантаны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–3 приведены масс-хроматограммы исходной насыщенной фракции нефти 150–350°C, а также термодиффузионной фракции,

отобранной из середины термодиффузионной колонки (кран № 4) и из нижней секции термодиффузионной колонки (кран № 7). Фракция, отобранная из четвертой секции термодиффузионной колонки

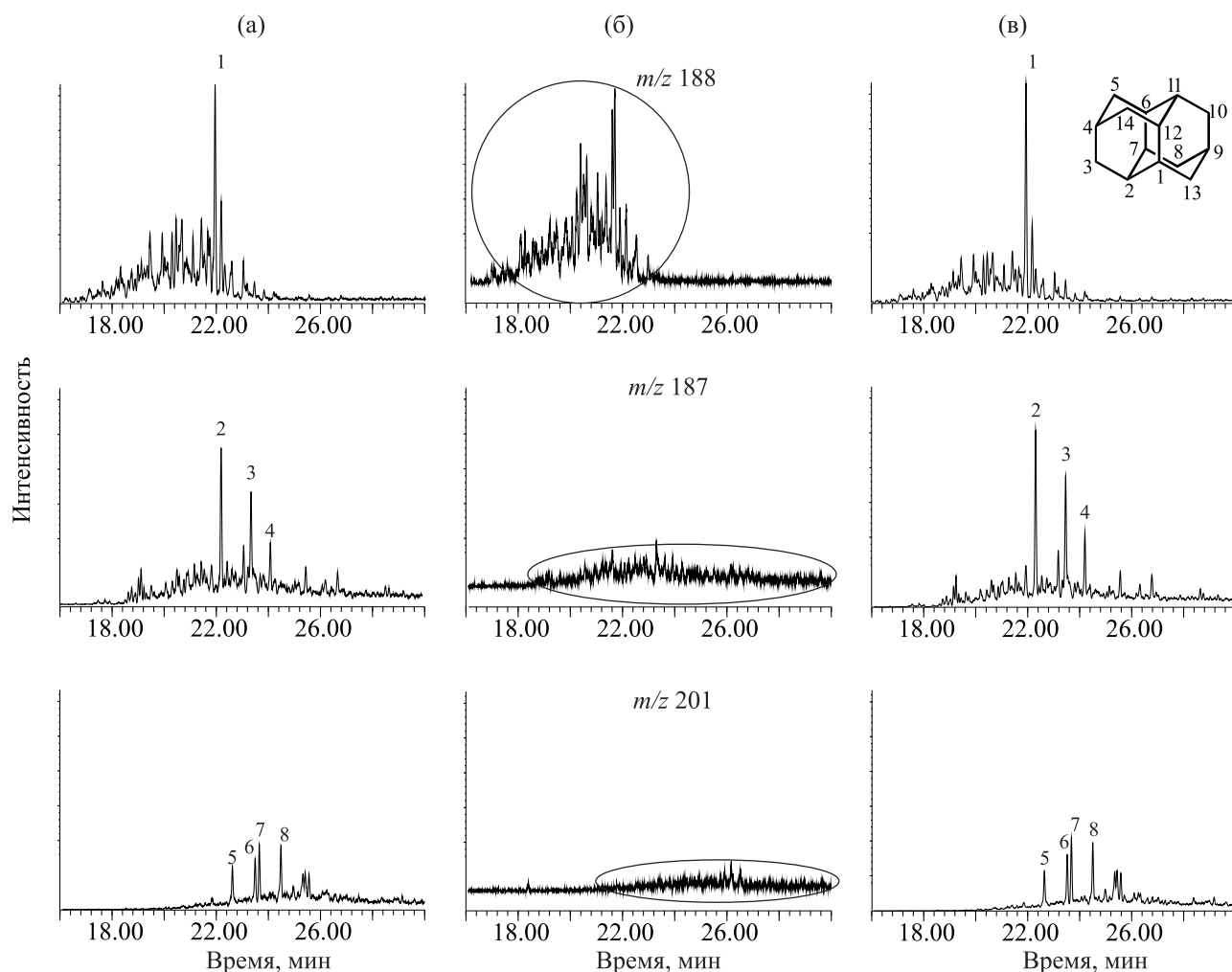


Рис. 2. Масс-хроматограммы диамантанов C_{14} – C_{16} в исходной фракции нефти 150–350°C (а) и в термодиффузионных фракциях, отобранных из четвертой (б) и седьмой (нижней) (в) секции термодиффузионной колонки (краны №№ 4 и 7): 1 – диамантан; 2 – 4-метилдиамтан; 3 – 1-метилдиамтан; 4 – 3-метилдиамтан; 5 – 4,9-диметилдиамтан; 6 – 1,4- и 2,4-диметилдиамтан; 7 – 4,8-диметилдиамтан; 8 – 3,4-диметилдиамтан. Кружками обведены протоадамантаны.

ки, была выбрана в качестве наглядного примера потому, что она содержала распределение углеводородов примерно среднее между верхом и низом колонки.

Как наглядно демонстрирует рис. 1, произошло распределение адамантанов и протоадамтанов по высоте термодиффузионной колонки.

Так, если в термодиффузионных фракциях, отобранных из четвертой секции колонки, присутствуют только протоадамтананы, то в термодиффузионной фракции, отобранной из нижней, седьмой секции термодиффузионной колонки, как можно видеть из рис. 1, протоадамтананы практически

отсутствуют. Как было отмечено выше, распределение углеводородов в четвертой секции представляет собой среднее между верхом и низом колонки: во второй и третьей секциях, аналогично четвертой, присутствуют только протоадамтананы, тогда как ниже ее, в секциях №№ 5 и 6, наряду с протоадамтананами, уже присутствуют и адамантананы, причем их относительное содержание, по сравнению с предшественниками, увеличивается по мере продвижения к низу термодиффузионной колонки.

Аналогичную картину мы наблюдали и в случае диамтанов (рис. 2). Видно, что во фракции, отобранной из четвертой секции (так же как во

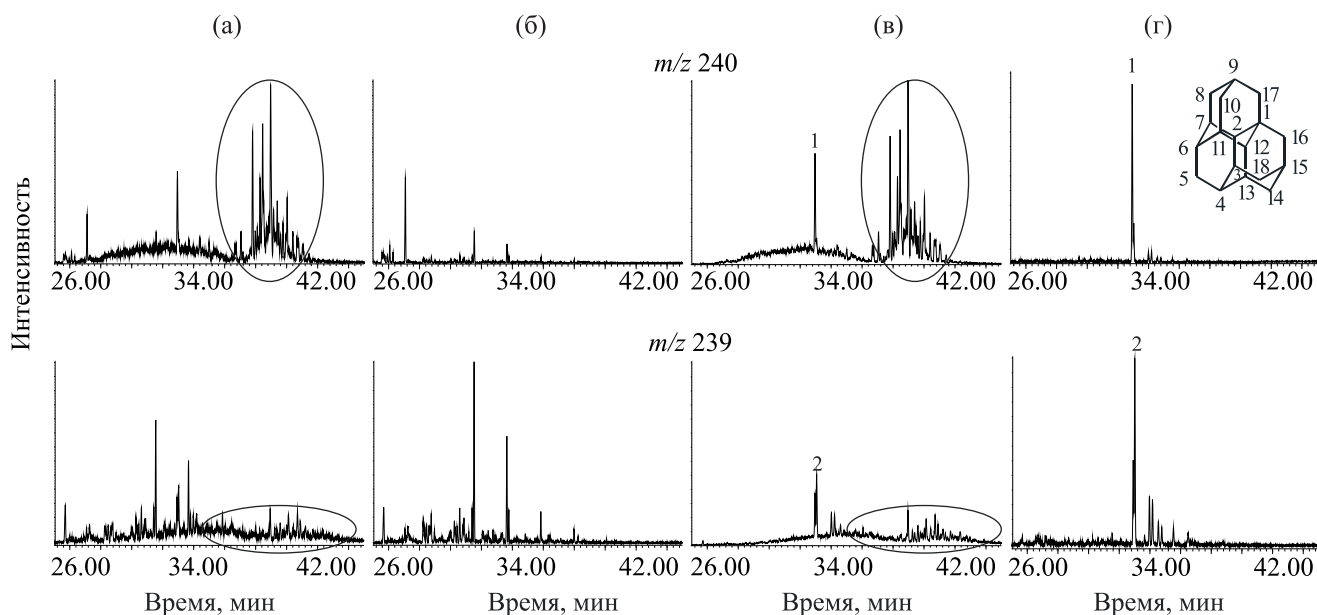


Рис. 3. Масс-хроматограммы триамтанов C_{18} – C_{19} в исходной фракции нефти 150–350°C (а) и в термодиффузионных фракциях, отобранных из четвертой (б) и седьмой (нижней) (в) секции термодиффузионной колонки (краны №№ 4 и 7), а также в продуктах изомеризации с бромистым алюминием нижней термодиффузионной фракции (г): 1 – триамтан, 2 – 9-метилтриамтан. Кружками обведены прототриамтанты

второй и третьей) термодиффузионной колонки полностью отсутствуют диамтан, метилдиамтанты и диметилдиамтанты, а присутствуют только протодиамтанты. В то же время видно, что в нижней секции термодиффузионной колонки (кран №7) сконцентрировались диамтан, 4-, 1- и 3-метилдиамтанты и диметилдиамтанты. Однако, в отличие от протоадамтанов, которые отсутствуют в нижней секции термодиффузионной колонки, некоторое количество протодиамтанов, как содержащие более количество циклов по сравнению с протоадамтанами, опускаются в низ колонки вместе с диамтанами.

Что касается триамтанов, то здесь мы наблюдаем несколько иную картину, чем в случае адамтанов или диамтанов. Как видно из рис. 3, триамтанты также концентрируются в нижней, седьмой термодиффузионной фракции.

Интересно отметить, что в низ термодиффузионной колонки, наряду с триамтанами опускается и группа пиков, элюирующих после них. Очевидно, что эти пики принадлежат полициклическим углеводородам, скорее всего, мостиковыми соединениям. Причем, в отличие от протодиамтанов, все эти углеводороды концентрируются внизу ко-

лонки. Следует отметить, что эта же группа пиков присутствовала и в исходной для разделения фракции. Для подтверждения того, что пики, элюирующие на масс-хроматограммах с m/z 239 и 240 позже триамтанов являются их предшественниками, мы провели изомеризацию углеводородов нижней термодиффузионной фракции с бромистым алюминием и установили, что все они превращаются в триамтанты (рис. 3г). Кроме того, нами была проведена изомеризация и других термодиффузионных фракций, содержащих протоадамтанты и протодиамтанты (рис. 1б, 2б), которые в присутствии бромистого алюминия также превратились в адамтанты и диамтанты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что методом термодиффузионного разделения адамтанты и диамтанты отделяются от протоадамтанов и протодиамтанов и концентрируются в нижних секциях термодиффузионной колонки. В отличие от них, триамтанты не отделяются от прототриамтанов и концентрируются в нижних секциях термодиффузионной колонки совместно.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гаджиев Гаджи Ахмедович, <https://orcid.org/0000-0002-8130-4801>

Бадмаев Чингиз Мингиянович, к.х.н., доцент, <https://orcid.org/0000-0003-3569-3532>

Гордадзе Гурам Николаевич, д.г.-м.н., к.х.н., профессор, <https://orcid.org/0000-0002-5300-3059>

Гируц Максим Владимирович, д.х.н., доцент, <https://orcid.org/0000-0001-5057-6532>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багрий Е.И. Адамтананы. М.: Наука, 1989. 264 с.
2. Нехаев А.И., Багрий Е.И., Максимов А.Л. Наноалмазы нефти: новое в области нефтяных алмазоподобного строения // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 97–106.
3. Mansoori G.A. Diamondoid Molecules with Application in Biomedicine, Material Science, Nanotechnology & Petroleum Science. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore, 2012. 408 p.
4. Багрий Е.И., Маравин Г.Б. Адамтанансодержащие сложные эфиры как возможные компоненты термостойких смазочных масел // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 467–472.
5. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. М.: ООО «Издательский дом Недра». 2017. 221 с.
6. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина. 2015. 559 с.
7. Багрий Е.И., Амосова Е.И., Санин П.И. Выделение алмадтана из некоторых нефтей Балаханского и Сураханского месторождений // Нефтехимия. 1966. Т. 6. № 5. С. 665–670.
8. Dahl J.E., Carlson R.M. Processes for the Purification of Higher Diamondoids and Compositions Comprising Such Diamondoids // Patent WO № 2002096804-A. 2003.
9. Alexander R.A., Knight C.E., Whitehurst D.D. Solvent Extraction of Diamondoids // Patent US № 4982049. 1991.
10. Partridge R.D., Whitehurst D.D. Shape-Selective Process for Concentrating Diamondoid-Containing Hydrocarbon Solvent // Patent US № 5019665. 1991.
11. Swanson D.S. Method for Diamondoid Extraction Using a Solvent System // Patent US №. 5461184. 1995.
12. Alexander R.A., Knight C.E., Whitehurst D.D. Distillation, Solvent Extraction, Absorption, Recycling, Regeneration; Controlling Pressure and Temperature // Patent US № 4952747. 1990.
13. Alexander R.A., Knight C.E., Whitehurst D.D. Absorption. Desorption with Zeolites, Molecular Sieves // Patent US № 4952749. 1990.
14. Alexander R.A., Knight C.E., Whitehurst D.D. Solvent Extraction of Diamondoids // Patent US № 4982049. 1991.
15. Rollmann L.D., Green L.A., Bradway R.A., Timken H.K.C. Adamantanes from Petroleum with Zeolites // Catalysis Today. 1996. V. 31. P. 163–169.
16. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
17. Солодков В.К., Михновская А.А., Смирнов Б.А., Петров Ал.А. Би- и трициклические насыщенные нефтяные углеводороды состава C₁₀–C₁₂ // Нефтехимия. 1969. Т. 9. № 4. С. 491–499.
18. Современные методы исследования нефтей. Справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984. 431 с.