

К ВОПРОСУ ИДЕНТИФИКАЦИИ АДАМАНТАНОВ C₁₁–C₁₃ В НЕФТЯХ

© 2021 г. Г. А. Гаджиев¹, М. В. Гируц¹, Д. С. Вылекжанина¹, Е. А. Буров¹, Г. Н. Гордадзе^{1,*}

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия
*E-mail: gordadze@rambler.ru

Поступила в редакцию 1 апреля 2021 г.

После доработки 9 июня 2021 г.

Принята к публикации 21 июля 2021 г.

Показано, что на масс-хроматограммах с характеристическими ионами m/z 135, 149 и 163 алкиладамантанов C₁₁–C₁₃ нефтей, наряду с протоадамантанами, присутствуют моноароматические углеводороды C₁₀–C₁₂. Из фракции 150–250°C нефти морского генезиса методом препаративной высокоэффективной жидкостной хроматографии с рефрактометрическим детектором были выделены моноароматические углеводороды и проанализированы методом хромато-масс-спектрометрии. Найдено, что характеристические для моно-, би- и триалкилзамещенных адамантанов ионы (m/z 135, 149 и 163) являются одновременно изотопными молекулярным ионам моноароматических углеводородов C₁₀, C₁₁ и C₁₂ с молекулярной массой 134, 148 и 162, соответственно. Таким образом выявлено, что ресурс протоадамантановых углеводородов в нефти значительно меньше, чем считалось ранее.

Ключевые слова: углеводороды алмазоподобного строения, адамантаны, протоадамантаны

DOI: 10.31857/S0028242121050038

Углеводороды (УВ) алмазоподобного строения, к числу которых относят адамантаны, диамантаны, триамантаны, тетрамантаны и более высокомолекулярные аналоги, являются наноразмерными соединениями и в настоящее время приобретают все большее значение в качестве сырья для получения ценных химических продуктов и материалов с уникальными свойствами: лекарственных препаратов, биологических меток, термостойких полимерных материалов, 1-, 2- и 3-мерных наноматериалов, высокоэнергетических топлив, смазочных материалов и присадок к ним и др. [1–5].

Вместе с тем, широкое применение адамантаноидов сдерживается крайне ограниченной сырьевой базой для их получения. Существующие методы синтеза низших адамантаноидов достаточно сложны, а высокомолекулярные адамантаны, находящиеся в нефтях, синтетическим путем пока не получены. Единственным природным источником адамантаноидов являются нефти и газоконденсаты. Однако в них, за редким исключением, адамантаноиды находятся в следовых количествах. В связи с этим в настоящее время остро встает вопрос

поиска альтернативных источников и методов препаративного получения УВ алмазоподобного строения, а также эффективных методов их выделения из нефтяного сырья.

Обычно для анализа УВ ряда адамантана в нефтях, используют метод хромато-масс-спектрометрии [6–8]. Для анализа моно-, ди- и триалкиладамантанов состава C₁₁–C₁₃ используются их характеристические ионы m/z 135, 149 и 163, соответственно. Однако, как правило, на масс-хроматограммах с характеристическими для адамантанов ионами в нефтях морского генезиса совместно с адамантанами элюируются многочисленные дополнительные УВ, которые при изомеризации с бромистым алюминием преобразуются в адамантаны [9–17]. В связи с этим, все эти дополнительные неидентифицированные многочисленные УВ считались предшественниками адамантанов – протоадамантанами – УВ конденсированного или мостикового типа строения, имеющими число углеродных атомов 10 и более, и рассматривались в качестве ресурса для получения УВ алмазоподобного строения. Это, например, трициклоундеканы

(трицикло[6,2,1,0^{2,7}]ундекан, трицикло[5,2,2,0^{2,6}]-ундекан, гомоизотвистан и т.д.), трициклододеканы (пергидроаценафтен, трицикло[6,2,2,0^{2,7}]додекан и т.д.) [9–13]. Однако, как показали наши исследования, совместно с протоадамантами на масс-хроматограммах присутствуют моноароматические УВ C₁₀–C₁₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования была выбрана типичная нефть морского генезиса – Салымское месторождение, скв. 554, 2717–2765 м (Ю₀), из которой на ротационной ректификационной колонке Perkin Elmer с числом теоретических тарелок 80 была выделена фракция с температурой кипения 150–250°C. Хроматограмма этой фракции, полученная методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), приведена на рис. 1. Содержание парафино-циклопарафиновой фракции составило 69 мас. %, моноароматических УВ – 28, а биароматических УВ – 3 мас. %.

Из фракции стандартным методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле были выделены насыщенные углеводороды, однако было установлено, что таким образом от насыщенных отделяются не все моноароматические УВ C₁₀–C₁₂. Поэтому дополнительно, с целью изучения распределения УВ на молекулярном уровне методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС), насыщенные УВ были отделены от ароматических методом ВЭЖХ на полупрепаративной колонке.

Определение группового состава фракции также осуществляли методом ВЭЖХ. Разделение проводили на приборе Waters Corporation 2414/1525 с рефрактометрическим детектором с использованием аналитической колонки 42×50 мм (при определении группового состава) и полупрепаративной колонки 4×250 мм (при выделении насыщенных и моноароматических углеводородов) с неподвижной фазой «Силосорб NH₂», элюент – *n*-гексан, скорость потока элюента – 2 и 5 мл/мин, соответственно.

Анализ УВ в исходной фракции, а также фракциях парафино-циклопарафиновых и моноароматических УВ осуществляли методом ХМС на приборе Agilent 6890N/5975C при следующих условиях: колонка HP-1MS 25 м × 0.25 мм × 0.5 мкм,

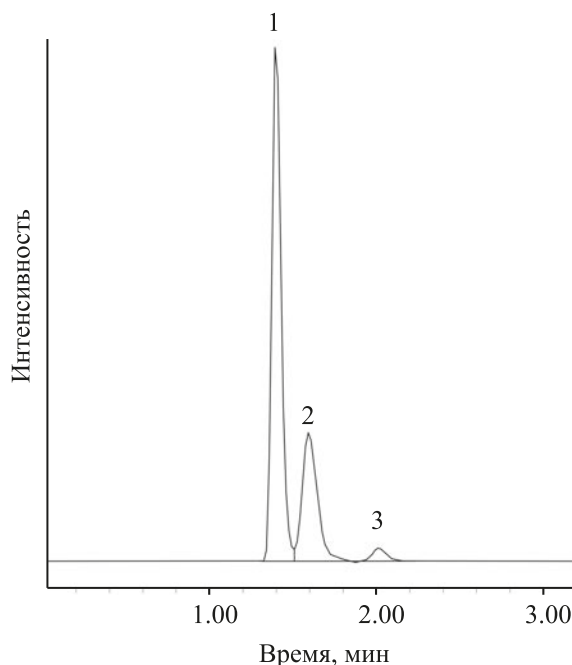


Рис. 1. Хроматограмма ВЭЖХ фракции нефти с пределами выкипания 150–250°C. Углеводороды: 1 – парафино-циклопарафиновые, 2 – моноароматические, 3 – биароматические.

начальная температура анализа 70°C, программирование температуры со скоростью подъема температуры 4°/мин до 290°C; газ-носитель – гелий. Анализ проводили в режиме полного ионного тока с регистрацией осколочных ионов в диапазоне *m/z* 50–550. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3500 В, температура камеры ионизации 250°C. Идентификацию соединений проводили путем добавления к исследуемым образцам предполагаемых эталонных соединений, а также с помощью использования библиотеки масс-спектров NIST и литературных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, на масс-хроматограммах адамантанов с характеристическими ионами *m/z* 135, 149, 163 нефтей морского генезиса присутствуют многочисленные пики неадамантановых (так называемых, протоадамантанов) и моноароматических УВ.

На рис. 2 приведены масс-хроматограммы с *m/z* 135, 149, 163 исходной фракции нефти 150–250°C, парафино-циклопарафиновой и моноароматической фракций, отделенных методом ВЭЖХ.

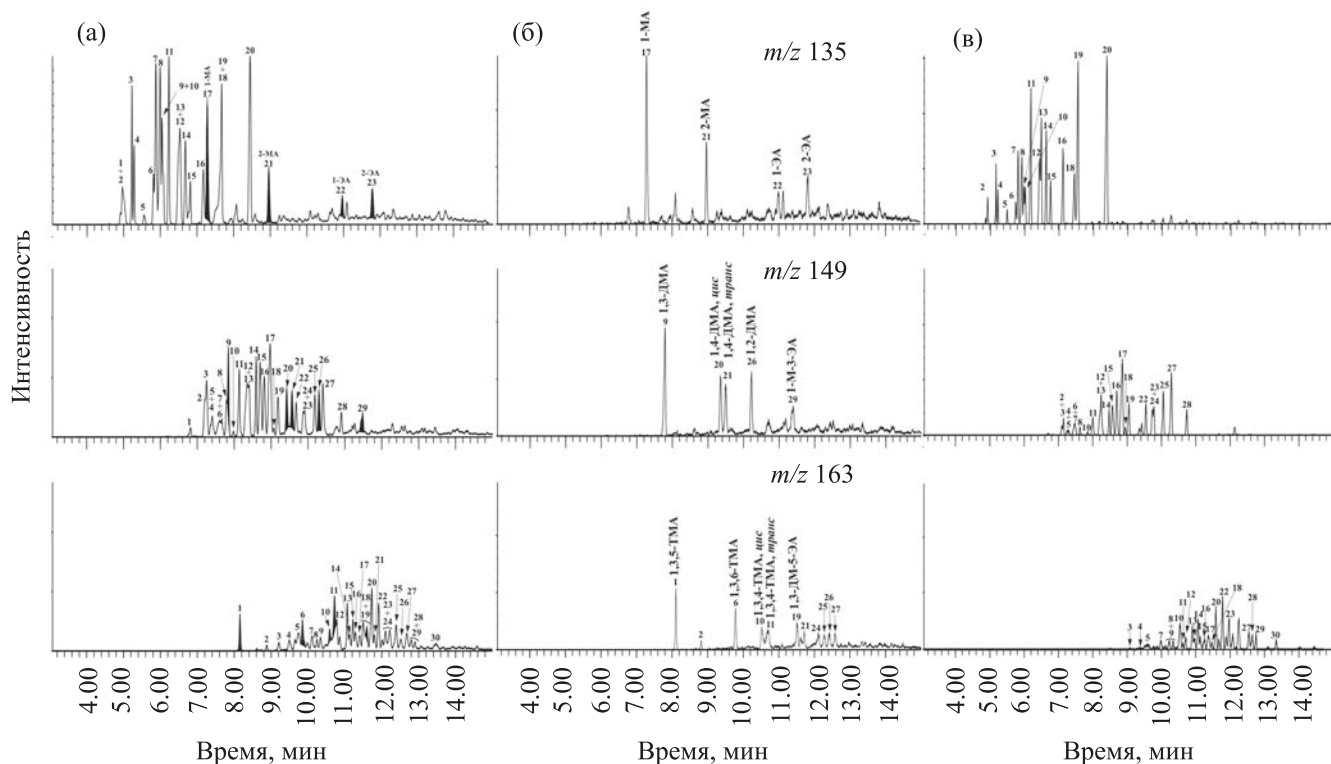


Рис. 2. Масс-хроматограммы с m/z 135, 149, 163: (а) – исходная фракция нефти 150–250°C; (б) – парафино-циклопарафиновые УВ; (в) – моноароматические углеводороды C_{10} (m/z 135), C_{11} (m/z 149) и C_{12} (m/z 163). Цифрами обозначены адамантаны и ароматические углеводороды (см. табл. 1), пики по каждому фрагментарному иону пронумерованы заново. Не пронумерованные пики принадлежат протоадамантанам.

Нетрудно заметить, что в исходной фракции одновременно присутствуют адамантаны, протоадамантаны и ароматические УВ. Среди ароматических УВ (рис. 2в) на масс-хроматограммах с характеристическими ионами для адамантанов C_{11} – C_{13} присутствуют моноароматические УВ C_{10} – C_{12} . Наиболее подробно были изучены структуры моноароматических УВ C_{10} . Из 21 теоретически возможного изомера удалось идентифицировать 19. В табл. 1 представлены индексы удерживания адамантанов C_{11} – C_{13} , протоадамантанов и моноароматических УВ C_{10} – C_{12} .

Очевидно, что ион с m/z 135 является изотопологом ($M + 1$) молекулярного ($M^+ - 134$) в случае моноароматических УВ состава C_{10} , а ионы m/z 149 и 163 являются изотопологами молекулярных ионов ($M^+ - 148$ и 162 , соответственно) моноароматических УВ состава C_{11} и C_{12} . Известно, что интенсивность изотопных ионов для УВ меньше, чем интенсивность соответствующих фрагментар-

ных или молекулярных ионов и увеличивается с ростом числа углеродных атомов в молекуле. Для ароматических УВ, как известно, интенсивность молекулярных ионов значительно выше, чем для насыщенных. Однако относительное содержание ароматических УВ настолько велико по сравнению с относительным содержанием адамантанов, что даже небольшая интенсивность изотопологических ионов для них является сопоставимой с величиной интенсивности характеристических ионов для адамантанов.

Следует отметить, что близкую картину мы наблюдали и при идентификации триамтанов в нефтях [18]. Для триамтанов молекулярный ион m/z 240 является максимальным в спектре. Этой же величине m/z соответствует и молекулярный ион n -алкана состава $C_{17}H_{36}$. Однако, известно, что интенсивность молекулярных ионов алканов минимальна и с увеличением молекулярной массы алкана она уменьшается практически до нуля. В силу

Таблица 1. Углеводороды, идентифицированные во фракции 150–250°C нефти морского генезиса, элюирующие на масс-хроматограммах с m/z 135, 149, 163

№ пика на масс-хроматограмме (рис. 2)	Углеводород	Индекс удерживания	№ пика на масс-хроматограмме (рис. 2)	Углеводород	Индекс удерживания
m/z 135 (моноалкиладамантаны и ароматические углеводороды C₁₀)					
1	<i>изо</i> -Бутилбензол	990	13	1,2-Диметил-4-этилбензол	1058
2	<i>втор</i> -Бутилбензол	997	14	1,3-Диметил-2-этилбензол	1064
3	<i>м</i> -Метилизопропилбензол	1005	15	1,2-Диметил-3-этилбензол	1069
4	<i>п</i> -Метилизопропилбензол	1007	16	1,3-Диметил-5- <i>н</i> -пропилбензол	1083
5	1,3-Диметил-5-этилбензол	1018	17	1-Метиладамантан	1090
6	<i>м</i> -Диэтилбензол	1031	18	1,4-Диметил-2- <i>н</i> -пропилбензол	1097
7	<i>м</i> -Метил- <i>н</i> -пропилбензол	1035	19	1,2,4,5-Тетраметилбензол + 1,2,3,5-тетраметилбензол	1101
8	<i>н</i> -Бутилбензол	1038	20	1,2,3,4-Тетраметилбензол	1130
9	<i>о</i> -Метилизопропилбензол	1039	21	2-Метиладамантан	1149
10	<i>о</i> - + <i>п</i> -Диэтилбензолы	1046	22	1-Этиладамантан	1218
11	<i>о</i> - и <i>п</i> -Метил- <i>н</i> -пропилбензолы	1056	23	2-Этиладамантан	1245
12	1,3-Диметил-4-этилбензол	1057	–	–	–
m/z 149 (диалкиладамантаны и ароматические углеводороды C₁₁)					
1–8	Ароматические УВ C ₁₁	1069–1107	22–25	Ароматические УВ C ₁₁	1172–1189
9	1,3-Диметиладамантан	1109	26	1,2-диметиладамантан	1193
10–19	Ароматические УВ C ₁₁	1113–1155	27, 28	Ароматические УВ C ₁₁	1196, 1213
20	1,4-Диметиладамантан, <i>цис</i>	1163	29	1-метил-3-этиладамантан	1232
21	1,4-Диметиладамантан, <i>транс</i>	1168	–	–	–
m/z 163 (триалкиладамантаны и ароматические углеводороды C₁₂)					
1	1,3,5-Триметиладамантан	1120	12–18	Ароматические УВ C ₁₂	1209–1233
2	Протоадамантан	1145	19	1,3-диметил-5-этиладамантан	1236
3–5	Ароматические УВ C ₁₂	1156–1174	20	Ароматический УВ C ₁₂	1240
6	1,3,6-Триметиладамантан	1178	21	Протоадамантан	1243
7–9	Ароматические УВ C ₁₂	1187–1195	22, 23	Ароматические УВ C ₁₂	1246, 1252
10	1,3,4-Триметиладамантан, <i>цис</i>	1203	24–27	Протоадамантаны	1256–1271
11	1,3,4-Триметиладамантан, <i>транс</i>	1207	28–30	Ароматические УВ C ₁₂	1275–1297

того, что концентрация триадамантанов еще меньше, чем концентрация адамантанов, даже незначительная интенсивность молекулярного иона n -C₁₇H₃₆ имеет величину значительно большую, чем интенсивность молекулярного иона самого триадамантана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые установлено, что на масс-хроматограммах с характеристическими ионами адамантанов C₁₁–C₁₃ m/z 135, 149 и 163 нефтей преимущественно морского генезиса, при-

сутствуют не только протоадамтановые УВ, как считалось ранее, но и моноароматические УВ C₁₀–C₁₂. Следовательно, можно заключить, что ресурс протоадамтановых УВ в нефти значительно меньше, чем считалось ранее.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Вылекжанина Дарья Сергеевна, студент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2629-9699>

Буров Егор Александрович, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0096-215X>

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багрий Е.И. Новое в химии адамантана // Нефтехимия. 1995. Т. 35. № 3. С. 214–218 [Bagrii Y.I. Advances in the chemistry of adamantane // Petrol. Chemistry. 1995. V. 35. P. 205–209]
2. Mansoori G.A., George T.F., Assoufid L., Zhang G. Molecular building blocks for nanotechnology: from diamondoids to nanoscale materials and applications. New York: Springer, 2007. 438 p.
3. Нехаев А.И., Багрий Е.И., Максимов А.Л. Наноалмазы нефти: новое в области нафтенных алмазоподобного строения // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 2. С. 97–106 [Nekhaev A.I., Bagrii E.I.; Maksimov A.L. Petroleum nanodiamonds: New in diamondoid naphthenes // Petrol. Chemistry. 2011. V. 51. P. 86–95. <https://doi.org/10.1134/S0965544111040116>]
4. Багрий Е.И., Маравин Г.Б. Адамтансодержащие сложные эфиры как возможные компоненты термостойких смазочных масел // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 467–472. <https://doi.org/10.7868/80028242113060026> [Bagrii E.I., Maravin G.B. Adamantane-containing esters as potential components of thermostable lubricating oils // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. P. 418–422. <https://doi.org/10.1134/S0965544113060029>]
5. Гируц М.В., Гордадзе Г.Н. Химия и геохимия углеводородов алмазоподобного строения. М.: ООО «Издательский дом Недра», 2017. 221 с.
6. Багрий Е.И. Адамтананы. М.: Наука, 1989. 264 с.
7. Wingert W.S. GC-MS analysis of diamondoid hydrocarbons in Smackover petroleum // Fuel. 1992. V. 1. P. 3743.
8. Lin R., Wilk Z.A. Natural occurrence of tetramantane (C₂₂H₂₈), pentamantane (C₂₆H₃₂) and hexamantane (C₃₀H₃₆) in a deep petroleum reservoir // Fuel. 1995. V. 74. P. 1512–1521.
9. Багрий Е.И., Санин П.И., Долгополова Т.Н. Каталитическая изомеризация трициклических пергидроароматических углеводородов в гомологи адамантана // Нефтехимия. 1969. Т. 9. № 3. С. 353–358.
10. Воробьева Н.С., Арефьев О.А., Пехк Т.И., Денисов Ю.В., Петров Ал.А. Механизм и кинетика изомеризации трициклоундеканов // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 5. С. 659–666.
11. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Пехк Т.И., Петров Ал.А. Изомеризация трициклододеканов // Нефтехимия. 1977. Т. 17. № 1. С. 22–30.
12. Воробьева Н.С., Земскова З.К., Петров Ал.А. Три- и тетрациклические насыщенные углеводороды нефтей состава C₁₁–C₁₃ // Нефтехимия. 1979. Т. 19. № 1. С. 3–6.
13. Петров Ал.А. Углеводороды нефти. М.: Наука, 1984. 263 с.
14. Гордадзе Г.Н., Матвеева И.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В. К вопросу о происхождении адамантанов в нефти // Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 1. С. 42–50 [Gordadze G.N., Matveeva I.A., Zabrodina M.N., Rusinova G.V. On the origin of adamantanes in oil // Petrol. Chemistry. 1998. V. 38. P. 38–45.]
15. Гордадзе Г.Н. Геохимия углеводородов каркасного строения (обзор) // Нефтехимия. 2008. № 4. С. 243–255 [Gordadze G.N. Geochemistry of cage hydrocarbons // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. P. 241–253. <https://doi.org/10.1134/S0965544108040014>]
16. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
17. Дидидзе А.В., Арефьев О.А., Шакарашвили Т.С., Бекаури Н.Г. Исследование насыщенных углеводородов состава C₁₁–C₁₃ нефтей грузинских месторождений // Сообщения АН ГССР. 1977. Т. 85. С. 633–636.
18. Гируц М.В., Бадмаев Ч.М., Эрдниева О.Г., Стоколос О.А., Кошелев В.Н., Гордадзе Г.Н. Идентификация триамтанов в нефтях // Нефтехимия. 2012. Т. 52. №2. С. 83–85. <https://doi.org/10.1134/S0965544112020053> [Giruts M.V., Badmaev Ch.M., Erdnieva O.G., Stokolos O.A., Koshelev V.N., Gordadze G.N. Identification of triamantanes in crude oils // Petrol. Chemistry. 2012. V. 52. P. 65–67. <https://doi.org/10.1134/S0965544112020053>]