

УДК 556.555:550.4

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ ЛИПИДОВ ОЗЕРНОГО ОСАДКА В УСЛОВИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПРОЦЕССЫ ДИАГЕНЕЗА И КАТАГЕНЕЗА

Е.Б. Голушкова, Т.А. Сагаченко*

Томский политехнический университет
*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск
E-mail: egol74@mail.ru

Приведены результаты лабораторных экспериментов по воздействию на современный озерный осадок всестороннего сжатия и термолиза, которыми характеризуются этапы формирования осадочной толщи в условиях позднего диагенеза и катагенеза. Показано, что на стадии позднего диагенеза образование азотистых оснований нефти не происходит. Состав этих соединений формируется в процессе термического преобразования органического вещества молодых осадков.

Ключевые слова:

Нефть, азотистые основания, моделирование, диагенез, катагенез.

Key words:

Petroleum, nitrogen bases, simulation, diagenesis, katagenesis.

Введение

Органические соединения азота входят в состав практически всех нефтей. Среди них наиболее изученными являются азотистые основания. Их генезис является одним из сложнейших вопросов в проблеме современной теории нефтеобразования. Проведенный ранее сопоставительный анализ состава азотистых оснований нефтей и липидов современных осадков [1] показал, что азоторганические основания осадочных отложений не являются хемофоссилиями. В отличие от ароматических гетероциклических компонентов нефтей они представлены насыщенными структурами типа алифатических аминов и основных аминокислот. Высокая реакционная способность этих соединений позволяет полагать, что в процессе формирования нефтяной системы азоторганические основания современных осадков претерпевают значительные изменения.

Известно, что в естественных условиях исходное органическое вещество испытывает значительное микробальное воздействие. Затем при формировании осадочной толщи (поздний диагенез) на осадки оказывает влияние высокое давление. На стадиях катагенеза происходит преобразование органического вещества под воздействием высоких температур, давления и каталитической активности пород [2]. Для углубления и расширения представлений о механизмах трансформирования органического вещества на различных этапах образования нефти необходимо проведение работ, моделирующих условия его эволюции в природных процессах.

Цель данной работы – изучение влияния высокого давления и температуры на количественное содержание и качественный состав азотистых оснований органического вещества современных осадков. Для этого были проведены лабораторные эксперименты по всестороннему сжатию и термолизу современного озерного осадка.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлся осадок озера Утичь-3 (Хакасия, Восточная Сибирь). По условиям осадконакопления озеро является типичным представителем континентальных бассейнов восстановительных фаций [3]. В последнее время такие осадочные отложения обоснованно рассматривают в качестве пород, способных генерировать нефти континентального типа, значительные запасы которых обнаружены в России, Китае, США, Австралии, Западной Африке, Индонезии [4].

Всестороннее сжатие осуществляли на установке исследования механических и коллекторских свойств пород [5]. Продолжительность барического воздействия определялась процессом деформации осадочных пород и не превышала 3 ч. В камере с образцом создавали равномерное всестороннее давление в 35 МПа. В таком состоянии образец выдерживали 5 мин. Затем создавали неравномерное осевое давление. Процесс раздавливания образца регистрировали продольными и поперечными динамометрами. Динамические нагрузки, которым подвергали образец, были ограничены областью пластических деформаций и достигали при неравномерном объемном сжатии максимума – 112 МПа [6]. Указанные барические воздействия соответствуют условиям стадии позднего диагенеза [2, 7].

Термолиз осуществляли в реакторе из нержавеющей стали марки 18Х20Н10Т в течение 3 ч при температуре 250 °С и давлении 0,91 МПа в присутствии воды, солевой состав которой приближен к составу воды озера Утичь-3. Выбранный температурный режим соответствует условиям стадии катагенеза [2, 7].

Из преобразованных осадков методом холодной экстракции выделяли липиды. Через слой осадка при массовом соотношении осадок: экстрагент 1:3 перколировали метанол-хлороформную (1:1 по объему) смесь. Выделенные липиды разде-

ляли на полярные и неполярные компоненты на силикагеле L100/160 при массовом соотношении образец/адсорбент, равном 1:50. неполярные соединения десорбировали гексан-бензольной (9:1, по объему), полярные – метанол-хлороформной (1:1, по объему) смесями.

Общий азот ($N_{\text{общ}}$) определяли методом сжигания в реакторе Покровского [8], основной азот ($N_{\text{осн}}$) – методом неводного потенциометрического титрования [9].

Спектры ЯМР ^{13}C записывали на спектрометре «Bruker» DRX500 (36,13 МГц) в CDCl_3 , химические сдвиги сигналов измерены относительно сигнала тетраметилсилана.

ИК-спектры записывали на спектрометре Speord M-80 в диапазоне $4000...500\text{ см}^{-1}$.

Азотистые основания экстрагировали из полярных фракций липидов 0,1 N водным раствором соляной кислоты [10].

Экспериментальные данные получены с использованием сертифицированного оборудования. Их достоверность подтверждается сходимостью результатов экспериментов.

Результаты и их обсуждение

Результаты всестороннего сжатия свидетельствуют о том, что под воздействием давления в составе осадка возрастает доля липидных компонентов (табл.). Одновременно в составе липидов осадка, преобразованного сжатием, снижается как общая концентрация азотистых соединений, так и концентрация азотистых оснований. Наблюдаемое изменение в количественном содержании азоторганических соединений может быть связано с тем, что в процессе всестороннего сжатия липи-

ды обогащаются неполярными компонентами [11]. Следует отметить, что относительное содержание оснований в смеси азотистых соединений практически не меняется (18 отн. % в нативных липидах, 15 отн. % – в преобразованных сжатием). Это свидетельствует об устойчивости азотистых оснований к воздействию высокого давления.

Таблица. Влияние давления и температуры на состав азотистых соединений осадочных липидов

Продукт	Выход, мас. %	Содержание, %		
		$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{осн}}$	
		абс.	отн.	
Липиды из осадка:				
нативного	0,60	0,55	0,10	18,0
преобразованного сжатием	0,96	0,32	0,05	15,0
преобразованного термоллизом	0,52	1,80	0,18	10,0
Кислотный экстракт из липидов осадка:				
нативного	0,11	0,70	0,72	100,0
преобразованного сжатием	0,12	0,29	0,26	100,0
преобразованного термоллизом	1,81	2,7	1,76	100,0

Ранее было показано, что воздействие высокого давления может приводить к изменению качественного состава углеводов осадочных липидов, в частности, к образованию ароматических структур [6]. В условиях нашего эксперимента органические соединения осадка, в том числе и азотсодержащие основания, остаются насыщенными структурами. На это указывают результаты спектрального анализа и неводного потенциометрического титрования. Спектр ЯМР ^{13}C липидов осадка, преобразованного сжатием, также как и нативного [11], характеризуется высокой интенсивностью поглощения фрагментов CH_3 , CH_2 (9...35 м.д.) в али-

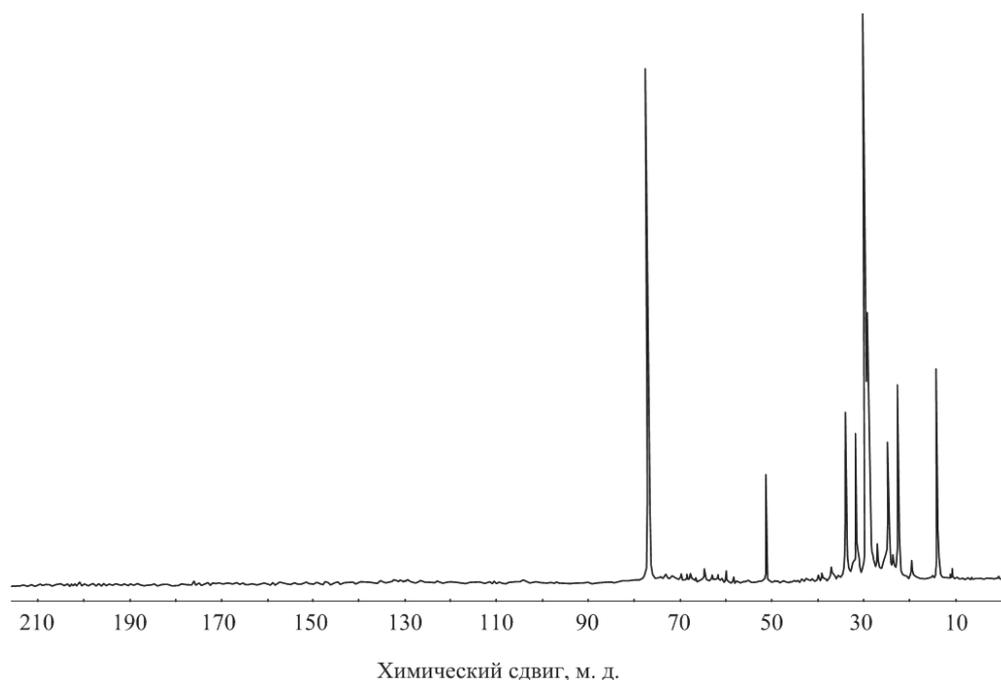


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C липидов осадка после сжатия

фатических цепях, и отсутствием сигналов ароматических атомов углерода (118...140 м.д.) (рис. 1).

Кривая потенциометрического титрования преобразованных липидов повторяет ход кривой титрования нативных липидов (рис. 2, кривые а и б), которая соответствует определению в смеси алифатических и/или гидрированных ароматических азотистых оснований [9]. В колебательном спектре липидов, преобразованных сжатием, остаются неизменными полосы поглощения NH группы (3400...3200 и 1560 см^{-1}) насыщенных аминов (рис. 3).

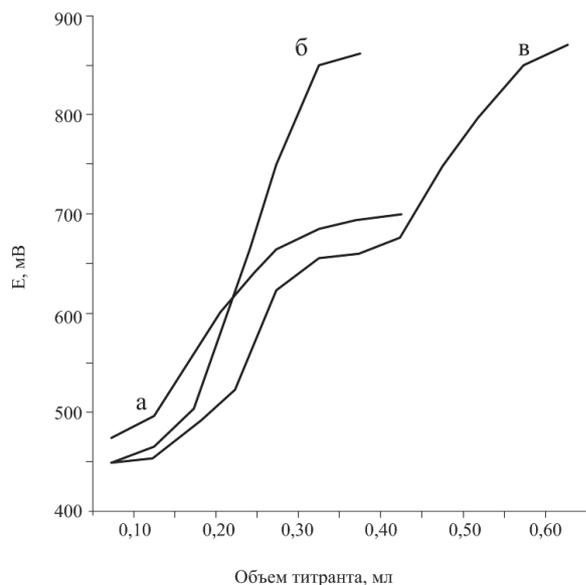


Рис. 2. Результаты потенциометрического титрования липидов до и после модельных экспериментов. Липиды из осадка: а) нативного; б) преобразованного сжатием; в) преобразованного термолизом

В то же время в составе азоторганических оснований липидов осадка после сжатия возрастает доля структур, которые не экстрагируются водным раствором соляной кислоты. Степень извлечения оснований из преобразованных липидов существенно

ниже (62 отн. %), чем из нативных (79 отн. %). Наблюдаемые изменения могут быть обусловлены протеканием реакций циклизации, приводящих к образованию соединений, в структуру которых существенный вклад вносят парафиновые и/или нафтеновые фрагменты. Такие основания гидрофобны и не выделяются водными растворами минеральных кислот [12].

Как следует из данных таблицы, воздействие температуры не приводит к дополнительному образованию липидов. В то же время абсолютное содержание в них всех типов азотистых соединений возрастает. Это может быть связано с их дополнительным образованием в результате взаимодействия кислородсодержащих соединений (алифатических кислот и сложных эфиров) нативных липидов с аммиаком, который выделяется в процессе термического разложения аминокислот [13]. Происходит перераспределение различных типов азотистых соединений. В смеси снижается доля азотистых оснований (10 отн. % против 18 отн. % в исходных липидах).

Меняется и качественный состав основных соединений. На кривой потенциометрического титрования остается скачок, соответствующий насыщенным структурам, и появляется скачок, указывающий на присутствие в смеси гетероциклических ароматических аминов (рис. 2, кривая в) [9].

В ИК-спектре (рис. 4) липидов, выделенных из термически преобразованного осадка, появляются полосы поглощения в области 1590...1570 см^{-1} , характерная для бензологов пиридина, а также полосы поглощения при 3030, 1600 и в области 830...810 см^{-1} , соответствующие колебаниям ароматического кольца [12]. В спектре ^{13}C ЯМР (рис. 5) фиксируются сигналы ароматических атомов углерода (130 м.д.).

Совокупность полученных данных свидетельствует о том, что в процессе термолиза происходит ароматизация системы, приводящая, в частности, к образованию азотсодержащих ароматических структур, близких по структуре к нефтяным азоти-

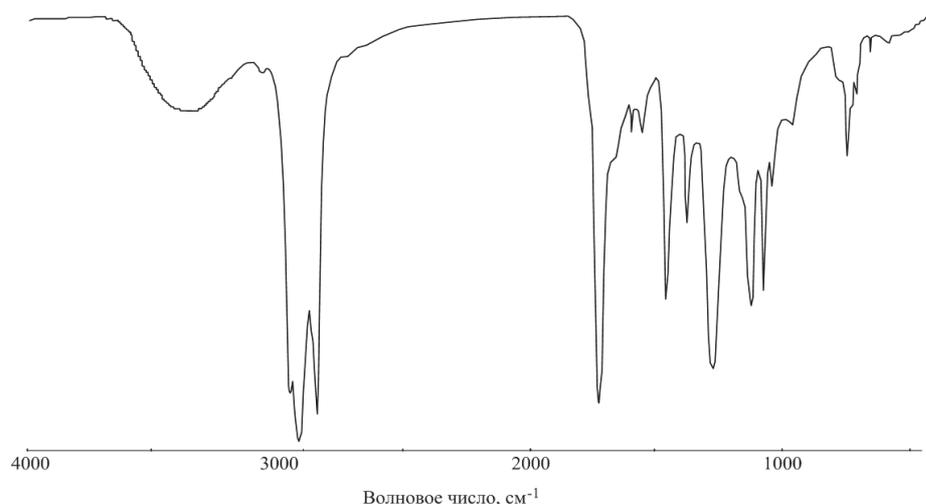


Рис. 3. ИК-спектр липидов осадка после сжатия

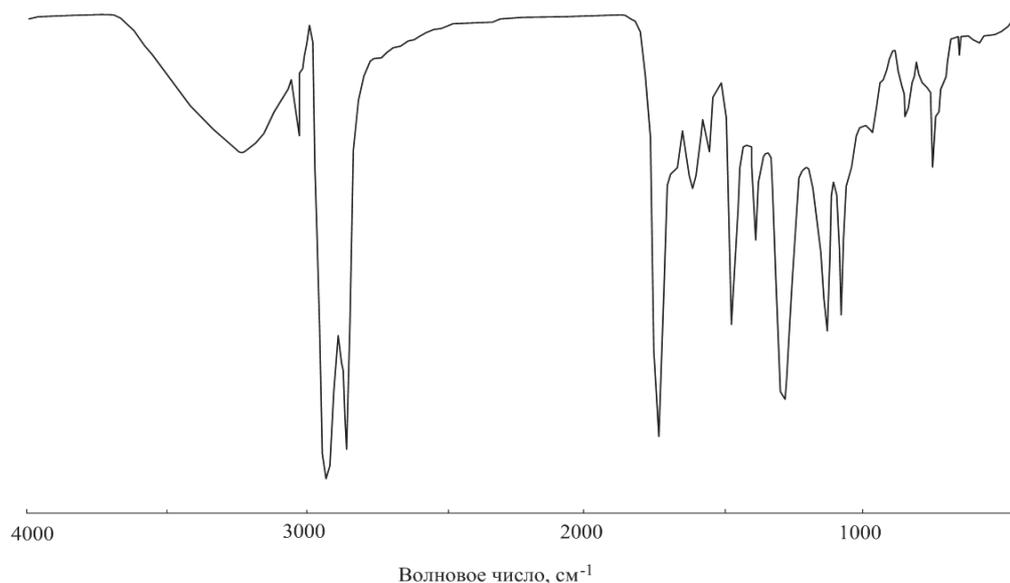


Рис. 4. ИК-спектр липидов осадка после термолиза

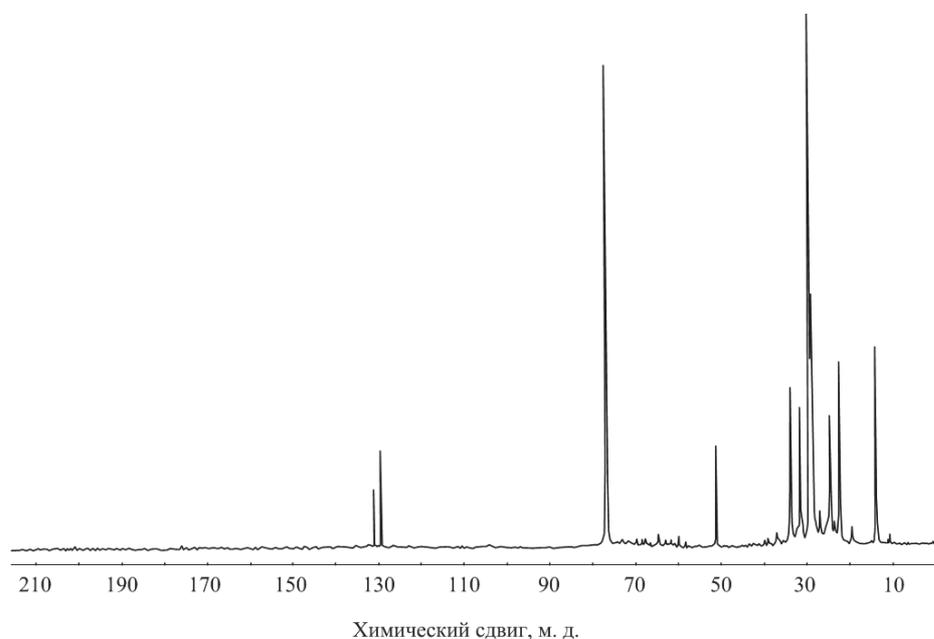


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C липидов осадка после термолиза

стым соединениям. Это подтверждается и результатами выделения оснований 0,1 N водным раствором соляной кислоты. Их относительное содержание в термически преобразованных липидах (6,2 отн. %) сопоставимо с содержанием экстрагируемых оснований в нефтях (1,3...4,3 отн. %).

Выводы

Установлено, что в условиях всестороннего сжатия современного озерного осадка, имеющего

сходный характер с деформацией осадочных пород, не происходит образование азотистых оснований, присутствующих в нефтях. Азоторганические основания остаются насыщенными соединениями, в составе которых возрастает доля структур, содержащих алифатические и/или нафтеносодержащие фрагменты. В процессе термического преобразования современных осадков формируется состав азотистых оснований, структура которых соответствует соединениям, присутствующим в нефтях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А. Азотистые соединения в нефтях и липидах современного осадка // Известия вузов. Сер. Нефть и газ. – 2008. – № 2. – С. 81–86.
2. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространения нефти. – М.: Мир, 1981. – 501 с.
3. Голушкова Е.Б., Сагаченко Т.А., Буркова В.Н., Петренко Т.В. Азотистые соединения в липидах современных осадков (на примере оз. Утичь, Хакасия) // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – Т. 12. – № 1. – С. 33–38.
4. Конторович А.Э. Очерки теории нафтидогенеза. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 546 с.
5. Байдюк Б.В., Павлова Н.Н. Условия для определения механических свойств горных пород в условиях всестороннего сжатия до 5000 кгс/см² при температурах до 350 °С // Приборы для исследования физико-механических свойств и структуры материалов. – 1962. – Вып. 1. – С. 125–150.
6. Petzoukha Yu., Selivanov O. Promotion of petroleum formation by source rock deformation // XVth Meeting of the European Association of Organic Geochemists: Poster Abstracts. – Manchester, 1991. – P. 314–319.
7. Хант Дж. Геохимия и геология нефти и газа. – М.: Мир, 1982. – 704 с.
8. Чумаченко М.Н. Пахомова И.Е. Новый метод одновременного определения углерода, водорода и азота с применением газовой хроматографии // Доклады АН СССР. – 1966. – Т. 170. – Вып. 125. – С. 125–127.
9. Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых оснований и амидов и групповой анализ азотистых соединений нефти // В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных / Отв. редактор ЛюДю Гальперн. – М.: Изд-во АН СССР, 1967. – № 1. – С. 141–169.
10. Гончаров И.В. Кислые и основные компоненты в нефтях Западной Сибири // Нефтехимия. – 1983. – Т. 23. – № 1. – С. 121–129.
11. Golushkova E., Sagachenko T. Transformation of Nitrogen Bases in Lipids from Recent Sediments under Late Diagenesis Simulating Conditions // Progress in Oilfield Chemistry. – 2009. – V. 8. – P. 295–300.
12. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1988. – 214 с.
13. Терней А.Л. Современная органическая химия. В 2-х томах. Т. 1. – М.: Мир, 1982. – 655 с.

Поступила 24.05.2012 г.

УДК 547.62

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Нгуен Хай Минь, В.В. Портная, В.К. Чайковский, Т.А. Сарычева, Т.Н. Копылова*, Л.Г. Самсонова*

Томский политехнический университет

E-mail: nguyenhaiminh0906@yahoo.com

*Сибирский физико-технический институт, г. Томск

Предложено использование микроволнового реактора для синтеза иод-, фенилэтинил- и стирилпроизводных конденсированных полициклических углеводородов. Показано, что по сравнению с известными методиками микроволновое излучение ускоряет процессы в десятки раз.

Ключевые слова:

Конденсированные полициклические арены, органические соединения иода, стириларены, фенилэтиниларены, микроволновое излучение.

Key words:

Condensed polycyclic arenes, organic iodocompounds, styrylarenes, phenylethynylarenes, microwave radiation.

В технике лабораторного синтеза микроволновое излучение (МВИ) активно применяется с середины прошлого века [1]. МВИ не оказывает влияния на пути протекания реакций, состав продуктов и энергию активации, но большая частота и эффективность соударений реагирующих молекул при объемном тепловом эффекте и отсутствии температурных градиентов в реакционной смеси способствуют ускорению реакций в открытой микроволновой системе.

Было исследовано действие МВИ в реакциях замещения атомов брома в ароматических конденсированных углеводородах на йод и далее на замещение атомов иода на фенилацетиленовые и фенилэтиленовые группы. Из галогенпроизводных

ароматических соединений иодпроизводные наиболее реакционно способны, и их можно с успехом использовать в качестве полупродуктов в различных синтезах. Но в отличие от других иодаренов, иодсодержащие соединения с конденсированными бензольными кольцами не всегда бывают доступны. При прямом иодировании их выходы редко превышают 30 % [2–6]. Известны весьма эффективные методы синтеза этих соединений из бромпроизводных посредством замещения брома на иод. Реакция протекает либо в гексаметаполе [7], либо в диметилформамиде [8] при 150...160 °С за 4...7 ч.

Было также исследовано замещение атомов брома в конденсированных дибромаренах на иод