

## ХИМИЗМ ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕФТИ

Параскун Д.С.

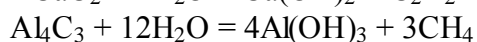
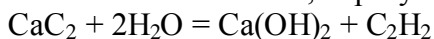
Научный руководитель Салькова Е. А.

Сибирский федеральный университет

Институт нефти и газа

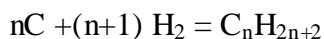
Основным источником углеводородного сырья и энергоносителем в России является нефть. Вопрос о химизме происхождения нефти и газа имеет большое теоретическое и практическое значение. Решение этого вопроса позволяет облегчить поиск и разведку нефтяных и газовых месторождений, оценить их запасы, правильно организовать добычу и переработку. В настоящее время достаточно хорошо известно, как и в каких геологических условиях скапливаются нефти и природный газ. Вопрос же о происхождении до сих пор окончательно не решён. Многочисленные теории о происхождении нефти и газа делятся на две основные категории – органического (биогенного) и неорганического (абиогенного) происхождения.

Одна из неорганических теорий происхождения нефти была предложена в 1877 г. Д.И.Менделеевым, он выдвинул так называемую карбидную гипотезу. По его мнению, вода проникала вглубь земли по трещинам в осадочных и кристаллических породах до магмы, где реагировала с карбидами тяжёлых металлов, образуя углеводороды:



Под действием высоких температур на больших глубинах углеводороды и вода испарялись, поднимались к наружным частям земли и конденсировались в хорошо проницаемых осадочных породах. Эксперименты, проведённые химиками, подтвердили такую возможность образования углеводородов.

В 1982 г. учёный Соколов В.Д. предложил так называемую «космическую» гипотезу, согласно которой углеводороды нефти образованы из углерода и водорода в эпоху формирования Земли и других планет:

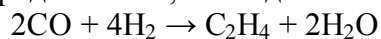


По мере охлаждения Земли углеводороды поглощались ею и конденсировались в земной коре. Одним из доводов этой гипотезы является обнаружение значительных количеств метана в атмосфере планет.

Глубинные массивные кристаллические периодитовые породы, как и метеориты, содержат элементарный углерод и карбиды тяжёлых металлов. Эти же породы содержат воду, водород, окись углерода и углекислоту. В этой связи в наше время выдвинут целый ряд других гипотез о неорганическом происхождении нефти и газа в недрах Земли в результате химических реакций непосредственно из углерода и водорода в условиях высоких температур, давления и каталитического действия оксидов металлов (Fe, Ni и др.) (Н.А. Кудрявцев, В.Б. Порфильев и др.).

Химизм получения углеводородов из окиси углерода и водорода известен благодаря исследованиям учёных: Е.И. Орлова, Н.Д. Зелинского и других.

Процесс первого синтеза углеводородов из СО и Н<sub>2</sub> был осуществлён русским химиком Е.И. Орловым в г. Харькове (1908 г.), получившим из смеси СО и Н<sub>2</sub> простейший олефиновый углеводород - этилен, очевидно по схеме:



Эта реакция была проведена при температуре 100 °С и при контакте с катализатором, состоящим из Ni и Pd, осаждённых на коксе.

Позднее было установлено, что в результате получается не только этилен, но и ряд других, более сложных алкенов.

Металлы подгруппы железа, особенно в присутствии окиси алюминия и магнезия, как под давлением, так и без давления способствует образованию углеводородов сложного состава и разных рядов: В зависимости от условий реакции в качестве конечных продуктов могут быть не только жидкие углеводороды и вода, но также и твёрдые парафины и церезины, газы — метан и его ближайшие гомологи и углекислота.

Однако следует отметить, что неорганические гипотезы происхождения нефти находятся в противоречии и с геологическими данными и современными знаниями о составе нефтей.

Значительное большинство геологов и химиков являются сторонниками органического происхождения нефти и газа. Сторонники органической гипотезы (М.В. Ломоносов, В.И. Вернадский, И.М. Губкин, А.Ф. Добрянский и др.) считают, что источниками происхождения нефти были остатки растений и животных, скопившихся в течение многих миллионов лет на дне водоемов в прошлые геологические эпохи в виде ила. Отмершие организмы перекрывались в дальнейшем слоями осадочных пород и под влиянием анаэробных бактерий подвергались биохимическим превращениям. При этом, в основном, происходили сложные процессы гидролиза и восстановления липидов (жироподобные вещества), углеводов, белков и лигнина, содержащихся в организмах. Часть органического вещества в верхних слоях осадочных отложений превращалась бактериями в газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  и др.) — стадия диагенеза. В нижних же слоях отложений на глубине 1-3 км в условиях высокого давления (10-30 Мпа) и повышенной температуры (120-1500) при каталитическом влиянии горных пород начиналась решающая фаза генезиса нефти: образование углеводородов из органического вещества и их превращения - стадия катагенеза.

Зная химический состав нефтей можно прогнозировать химизм нефтеобразования.

Из элементного состава следует, что нефть в основном состоит из углеводородов. Наиболее широко в нефти представлены углеводороды трёх классов: алканы ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ), циклоалканы ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) и арены  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ .

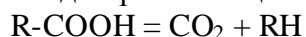
Присутствуют также углеводороды смешанного строения. Сравнительно жёсткие условия, в которых в природе находится нефть (температура до 200 °С и более), обуславливает незначительное содержание лишь в некоторых нефтях таких химически активных углеводородов, как алкены ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ) и алкины ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ).

Соединения с циклическими и полициклическими структурами преобладают в нефтях, приуроченным к относительно молодым отложениям (третичным), а алифатические структуры более характерны для нефтей из палеозойских отложений.

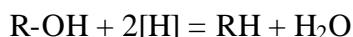
Из неуглеводородных компонентов нефтей известны кислородные, сернистые, азотистые соединения, также смолы и асфальтены, содержащие и кислород, и серу, и азот, но с не вполне ясной химической природой. Имеются и некоторые другие элементарно — органические соединения, но характер их тоже пока не совсем ясен. Нефть содержит также и минеральные вещества.

Рассмотрим возможные химические пути образования составляющих нефти.

Алканы образовались в результате декарбоксиляции жирных кислот:

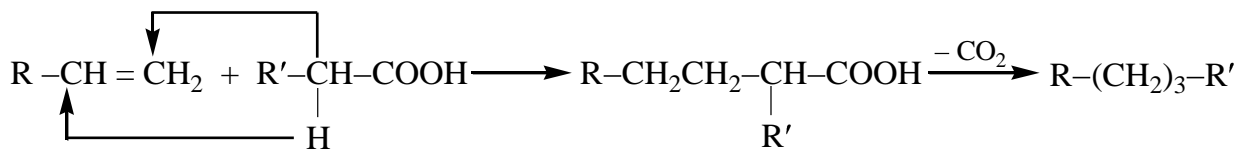


и восстановления высших спиртов:



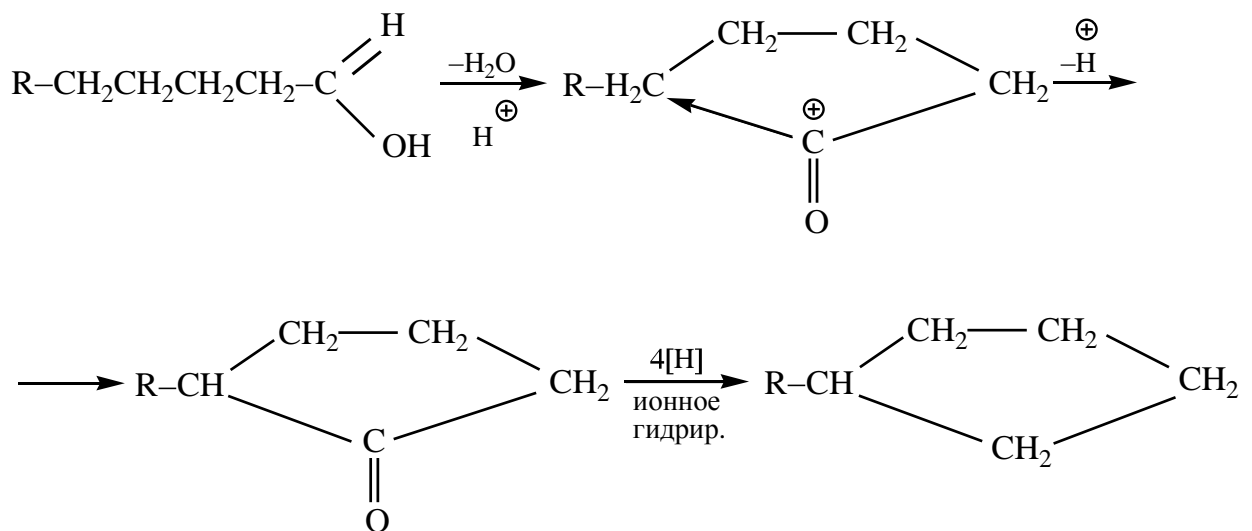
Слаборазветвлённые изоалканы 2-метил- и 3-метилалканы попали в нефть непосредственно из «материнского» вещества нефти, где они содержатся.

В настоящее время установлено, что в нефти содержатся алканы состава  $\text{C}_{40}$  —  $\text{C}_{100}$ . Такие алканы не могли образоваться в результате декарбоксиляции жирных кислот, так как кислоты с большим числом углеродных атомов не найдены в природе. Их образование возможно в результате радикального присоединения кислот к  $\alpha$ -алкенам (продукты термического расщепления длинных алкильных цепей молекул асфальтенов):

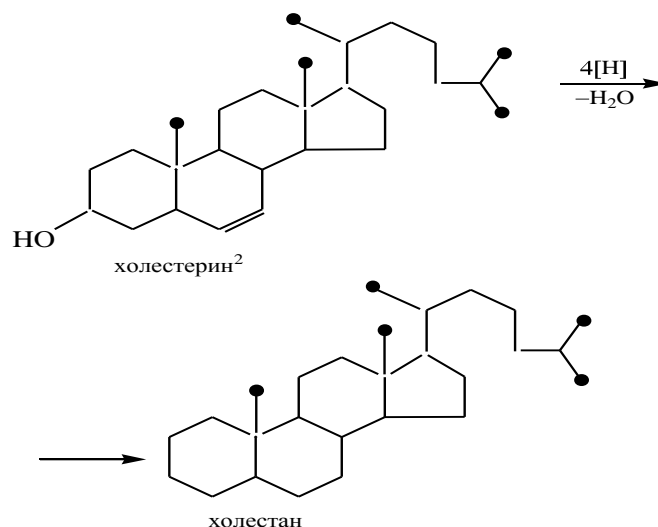


Основным исходным веществом при образовании нафтенов лёгких и средних фракций нефти явились, по-видимому, жирные кислоты. А. И. Богомоловым установлено, что при нагревании высших алифатических карбоновых кислот с алюмосиликатным катализатором при температурах 200–250<sup>0</sup>С образуется моноциклические и бициклические нафтены.

Температуры в нефтяных пластах ниже (150 – 170<sup>0</sup>С), а в стадии катагенеза, когда могли проходить подобные превращения жирных кислот под воздействием природных алюмосиликатов (глин) температуры были ещё ниже. Однако длительность протекания этих процессов могла компенсировать их низкую скорость. Возможный механизм таких превращений:



Полициклические нафтены высших фракций нефти являются продуктами восстановления (ионного гидрирования) в стадии катагенеза стероидных спиртов, стеринов (холестерина, стигмастерина, эргостерина и др.), широко представленных в животном мире:

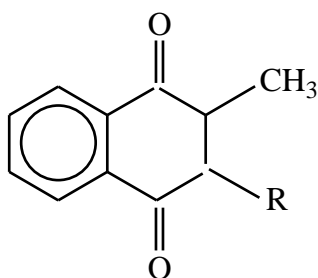


Предположим происхождение других компонентов нефти. Кислородные соединения – кислоты, сложные эфиры могли образовываться из липидного вещества планктона, состоявшего, как уже отмечалось, из сложных эфиров глицерина и высших карбоновых насыщенных и ненасыщенных кислот, эфиров кислот с высшим и алициклическими спиртами.

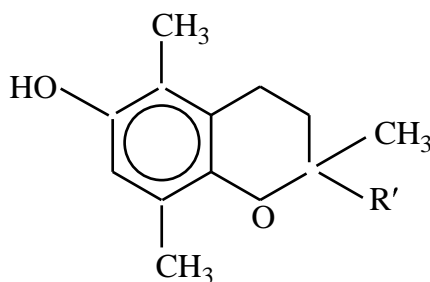
Предшественником изопреноидных кислот являются, по всей вероятности, фитол и продукты его превращения.

Алкилфенолы и нафтолы образовались, вероятно, в результате превращения таких природных продуктов, как лигнин, представляющий собой смесь сложных фенольных соединений, и витамины. Например, в результате превращений витамина К (содержит нафтохиноновый фрагмент), витаминов Е или токоферолов (содержит алкилфенольный фрагмент), производных флавона, кумарина и других природных соединений, широко представленных в растительном мире.

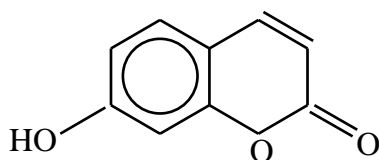
Ниже представлены примеры соединений этого типа:



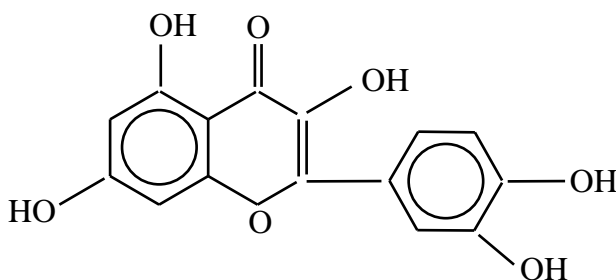
Витамин К,  
где R - ненасыщенный  
радикал



Токоферолы  
(отличаются строением радикала R')

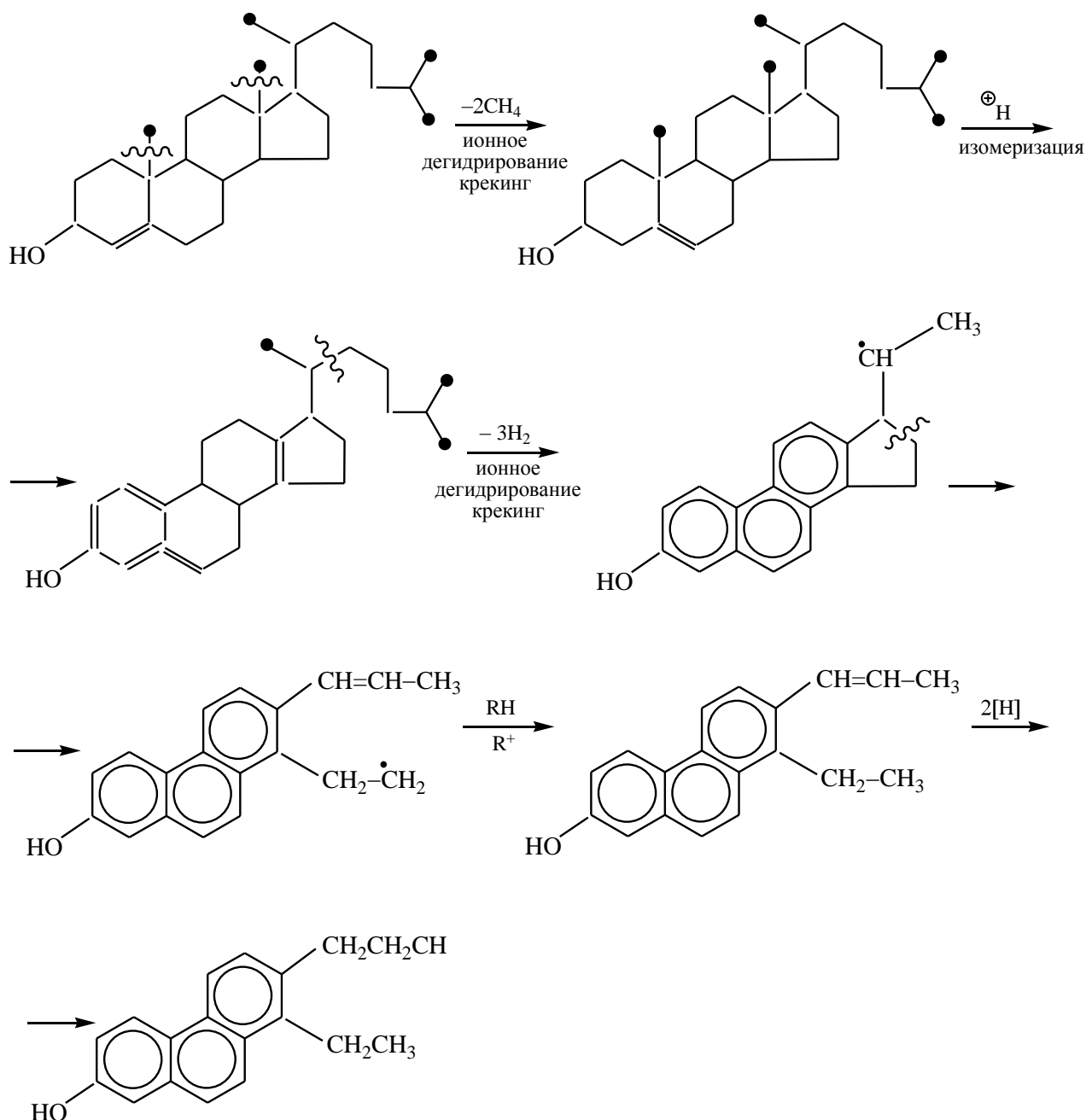


Производное кумарина -  
умбеллиферон



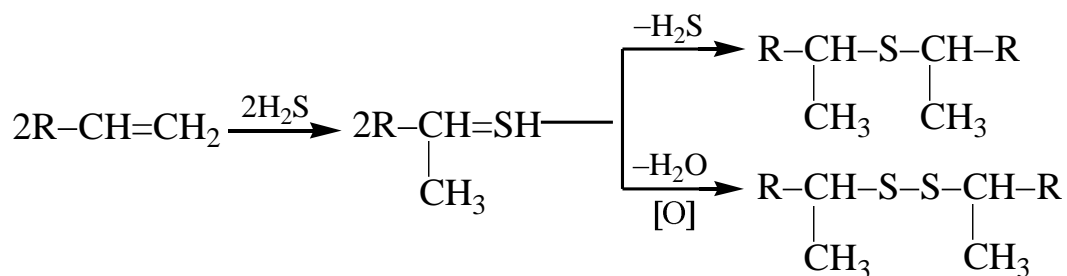
Кверцетин  
(производное флавона)

Найденные в высших нефтяных фракциях полициклические фенолы являются, по-видимому, продуктами превращения полициклических природных соединений (стероидных спиртов, например, холестерина) в процессе катагенеза:

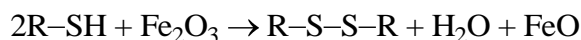


Содержание серы в нефтях значительно выше, чем в органических соединениях – предшественниках нефти. Поэтому основная масса сернистых соединений нефти имеет вторичное происхождение. В настоящее время установлено, что алифатические сернистые соединения и некоторые гетероциклические (тиофаны) являются продуктами осернения углеводородов нефти при взаимодействии с серой и сероводородом. Установлено, что сероводород образуется в результате жизнедеятельности анаэробных бактерий, которые восстанавливают сульфаты, содержащиеся в горных породах месторождений, используя их кислород.

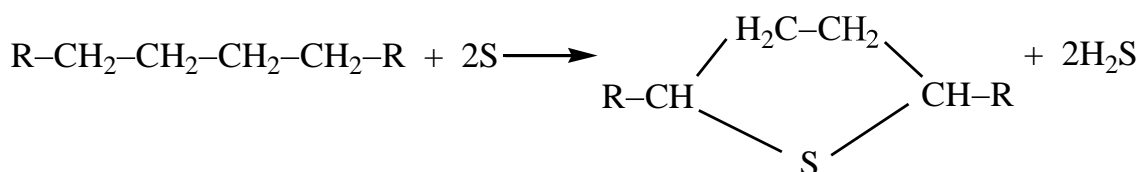
В стадии диагенеза сероводород может присоединяться к олефинам, содержащимся в исходном органическом веществе с образованием тиолов, сульфидов и дисульфидов:



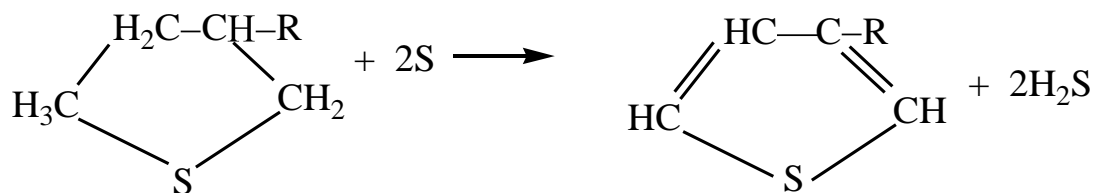
Превращение тиолов в дисульфиды происходит в результате взаимодействия тиолов с оксидами металлов переменной валентности, например с оксидами железа:



Возможно также образования тиофанов:

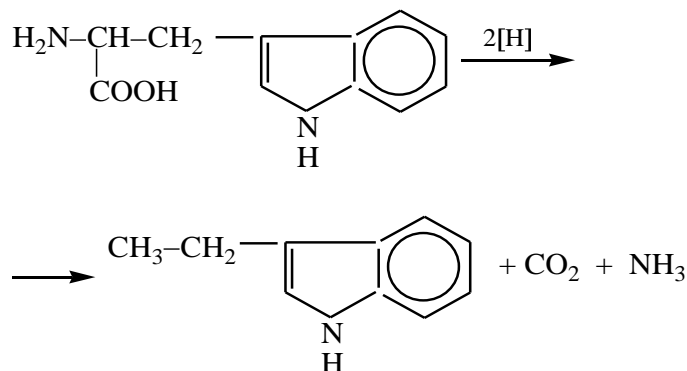


Тиофены образуются, возможно, в результате дегидрирования тиофанов под действием серы:



Азотистые соединения нефтей биологического происхождения попали в нефть из органических остатков растительных и животных организмов и бактерий, содержащих белки, хлорофиллы, генины, алкалоиды (в случае высших растений).

Белки, содержащие 15-19% азота, в стадии диагенеза подвергались под действием бактерий распаду с образованием аминокислот: основная часть аминокислот в стадии катагенеза разлагалась и превращалась в азотосодержащие соединения, в том числе гетероциклические. Например:



Хлорофиллы и гемины распадались с образованием порфиринов. Алкалоиды, многие из которых содержат азотсодержащие гетероциклические фрагменты (фрагменты пиррола, изохинолина) в процессе преобразования органического вещества в стадии катагенеза превращались в производные пиррола, хинолина, карбазола.

Продукты превращения - нефть и газ первоначально рассеяны в нефтематеринской, чаще всего глинистой породе. В результате давления породы, диффузии, фильтрации по порам и трещинам под действием капиллярных сил нефть и газ способны перемещаться (мигрировать) в толще пород. В результате миграции нефть и газ скапливались в так называемых ловушках, т.е. в малопроницаемых горных породах. Такие скопления нефти называют нефтяными залежами. Если количество нефти и газа в залежи велико, или в данной структуре пластов горных пород имеется несколько залежей, то говорят о нефтяном, нефтегазовом или газовом месторождении.

Выполненные исследования позволяют сделать выводы:

1. Геологические и геохимические наблюдения подтверждают гипотезу органического происхождения нефти.
2. Доказанная связь между составом нефти, живого вещества и органического вещества древних осадочных пород и современных осадков свидетельствует в пользу органического происхождения нефти.