

## Вещественные доказательства поликонденсационного синтеза углеводов нефти

А. А. Баренбаум<sup>1</sup>, Э. А. Абля<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Институт проблем нефти и газа РАН, Москва

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

[azary@mail.ru](mailto:azary@mail.ru)

На основе исследования большой выборки нефтей установлено, что молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефти хорошо описывается формулой Андерсона-Шульца-Флори, используемой в теории поликонденсационного синтеза углеводов. Показано, что распределение *n*-алканов в нефтях идентично их распределению в продуктах синтеза Фишера-Тропша на катализаторах из Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сделан вывод, что значительная часть углеводов нефти генерируется в верхних этажах земной коры в процессах поликонденсационного синтеза.

*Ключевые слова:* Нефть, *n*-алканы, поликонденсационный синтез Фишера-Тропша, формула Андерсона-Шульца-Флори, молекулярно-массовое распределение углеводов

**Ссылка:** Баренбаум, А. А., Э. А. Абля, (2012), Вещественные доказательства поликонденсационного синтеза углеводов нефти, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

Известно, что нефтегазовые углеводороды (УВ) могут образовываться как вследствие деструкции биорганических молекул, так и в результате процессов абиогенного синтеза. На этом основании полагают, что источником нефти и газа на Земле является либо содержащееся в породах отмершее органическое вещество (ОВ) – органическая гипотеза [Конторович, 1998], либо протекающие в недрах поликонденсационные реакции синтеза УВ из окислов углерода и водорода, входящих в состав подземных флюидов и газов – минеральная гипотеза [Журнал, 1986]. Развиваются также представления [Дмитриевский, 2008], что нефти представляют собой полигенные системы, формирующиеся с участием как биогенного, так и абиогенного механизмов генерации УВ.

В соответствии с результатами работы [Баренбаум, 2004], входящие в состав нефти и газа УВ образуются преимущественно двумя путями: 1) в поликонденсационных реакциях синтеза УВ на породных катализаторах, и 2) за счет экстракции подземными флюидами и водами УВ, образованных в процессах катагенеза и диагенеза ОВ осадочных пород.

Первый процесс определяет наличие в нефти нормальных алканов, алканолов и других сравнительно просто структурированных УВ. Второй несет ответственность за присутствие в нефти существенно более сложных углеродсодержащих соединений, в том числе биомаркеров, структурно родственных органическому веществу, из которого они произошли, а также УВ, испытавших изменения при биодеградаци [Петров и др., 1994].

Биомаркеры являются неопровержимым доказательством участия в образовании нефти процессов деструкции присутствующего в осадочных породах отмершего ОВ. По биомаркерам можно судить о геологических обстановках формирования и степени преобразования исходного ОВ, условиях образования залежей нефти и газа, а также решать другие задачи [Баженова и др., 2000].

Доля биомаркеров в непреобразованных нефтях, однако, незначительна, обычно она не превышает первых процентов. Основная масса УВ нефтей (преимущественно алифатических) не имеет явно выраженной структурной связи с ОВ осадочных пород. Образование этих УВ в принципе может быть объяснено как биогенным, так и поликонденсационным механизмами генезиса. Выбор между этими альтернативами долгое время служил предметом спора сторонников органической и минеральной гипотез происхождения нефти и газа.

Однозначных доказательств поликонденсационного синтеза УВ нефти, однако, не предъявлялось. Привлекавшиеся для этого аргументы, такие как нетипичное для ОВ отношение изотопов C<sup>13</sup>/C<sup>12</sup> некоторых нефтей и газов, отсутствие во многих случаях «нефтематеринских пород», приуроченность скоплений УВ к «каналам дегазации» или размещение их залежей в кристаллическом фундаменте и т.п. носили косвенный характер. Надежным свидетельством поликонденсационного синтеза УВ нефти на катализаторах пород эти факты служить не могли.

## БАРЕНБАУМ И ДР.: ВЕЩЕСТВЕННЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА

В настоящей работе для доказательства участия в образовании УВ нефтей реакций поликонденсационного синтеза использовано молекулярно-массовое распределение в нефтях нормальных алканов. Данная группа УВ обычно доминирует в не испытывавших биodeградацию нефтях типа А<sub>1</sub> по классификации А.А. Петрова [Петров и др., 1994]. Содержание в этих нефтях n-алканов, в отличие от биомаркеров, может достигать десятков процентов.

Нормальные алканы – это основная группа УВ, синтезируемых из окислов углерода и водорода во многих реакциях поликонденсации [Руденко, 1969] и, в частности, в простейшей из них – синтезе Фишера-Тропша (ФТ-синтез):



где  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  – обозначение n-алканов, Q – энтальпия, знак «минус» указывает на экзотермический характер реакции.

В отличие от других поликонденсационных реакций, ФТ-синтез в настоящее время нашел применение в промышленном производстве углеводородов, и потому он хорошо изучен теоретически и экспериментально.

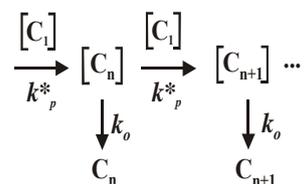
Анализ распределений УВ в продуктах ФТ-синтеза, состоящих в основном из алканов, алкенов, алканолов и алканалей с числом атомов углерода в цепи от 1 до 100 и выше, показывает, что во многих случаях эти распределения подчиняются классическому уравнению Андерсона-Шульца-Флори (АШФ-распределение) [Глебов, Клигер, 1994]:

$$\lg(g_n/n) = \lg(\ln^2\alpha) + n \cdot \lg\alpha \quad (2)$$

где:  $g_n$  – массовая доля УВ с n атомами углерода в молекуле,  $\alpha$  – постоянный коэффициент ( $0 < \alpha \leq 1$ ).

Формула (2) установлена Г. Шульцем (Schulz, 1935) для молекулярно-массового распределения полимеров, полученных радикальной полимеризацией. Близкое к ней уравнение предложено П. Флори (Flory, 1936) для тех же полимеров, полученных методом линейной поликонденсации. Американские химики [Хенрици-Оливэ, Оливэ, 1997], применив эту формулу для продуктов синтеза Фишера-Тропша, нашли, что при значениях  $\alpha > 0.5$  она также хорошо описывает распределение отдельных монокомпонент ФТ-синтеза, установленное Р. Андерсоном (Anderson et al., 1951).

Тем самым стало ясно, что уравнение (2) отражает универсальный физико-химический процесс роста цепи УВ, носящий вероятностный характер. Формулу (2) теоретически выводят [Глебов, Клигер, 1994] при ряде предположений, основываясь на схеме образования полимеров:



где  $[C_1]$ ,  $[C_n]$ ,  $[C_{n+1}]$  – концентрации интермедиатов с числом атомов углерода на поверхности катализатора, равным 1, n и n+1;  $k_p$  и  $k_o$  – скорости роста и обрыва углеродной цепи соответственно.

Применительно к синтезу n-алканов этими предположениями являются: 1) рост цепи УВ происходит в результате случайного присоединения к ней  $[C_1]$ -интермедиата (молекулы  $\text{CH}_2$ ); 2) цепь испытывает случайный обрыв; и 3) скорости  $k_p$  и  $k_o$  являются константами, которые не зависят от длины цепи.

С учетом этих условий формула (2) теоретически описывает молекулярно-массовое распределение УВ продуктов стационарного поликонденсационного синтеза, где параметр  $\alpha$  имеет физический смысл:

$$\alpha = k_p / (k_p + k_o) \quad (3)$$

Уравнение (2) и его модификации в настоящее время превратились в эффективный инструмент изучения механизмов образования УВ при ФТ-синтезе [Глебов, Клигер, 1994].

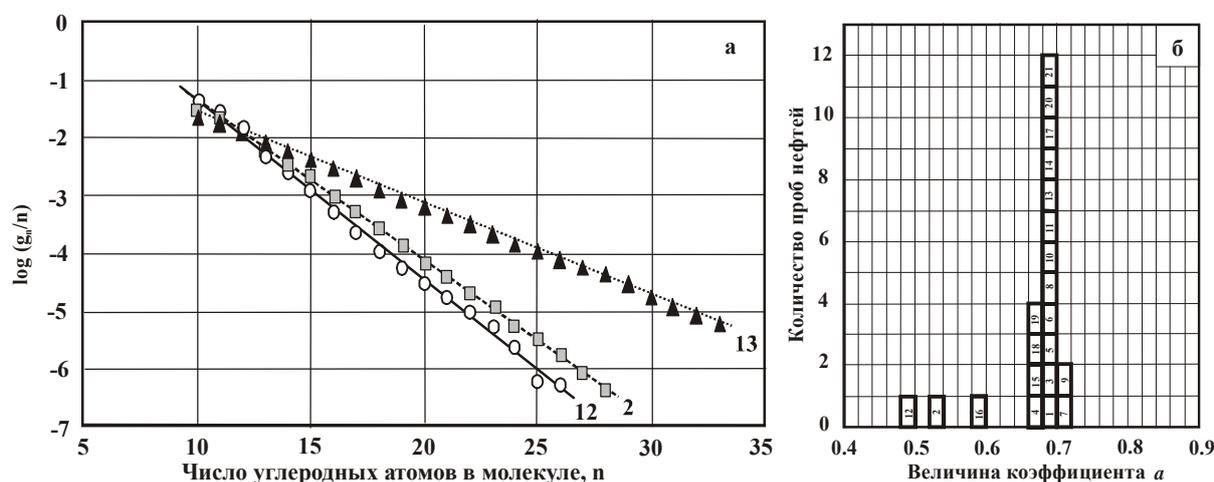
Применимость формулы (2) к n-алканам нефти впервые продемонстрировал Л. Глебов [Глебов, 2002]. В работе [Баренбаум, 2007] показана возможность ее применения в других случаях и высказаны соображения целесообразности ее использования при анализе состава УВ аквамаринных газогидратов. Эти исследования, однако, носили лишь предварительный характер.

## БАРЕНБАУМ И ДР.: ВЕЩЕСТВЕННЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА

Настоящая работа призвана расширить область применения АШФ модели, включив в нее обоснование возможности поликонденсационного синтеза входящих в нефть простейших УВ.

С этой целью нами изучены и систематизированы распределения *n*-алканов для 21 пробы «сырых нефтей» типа А<sub>1</sub>. Исследования выполнялись на хроматографе Grace Ultra Thermo Finnigan, на колонке Sol-Gel 1-MS, с нейтральной фазой, длиной 60 м, диаметр 0.25 мм, слой 0.25 нм, температура детектора 320°C, испарителя 300°C, температурный режим 3°C/мин. Проверка и идентификация УВ выполнялась на спектрометре высокого разрешения Thermo Finnigan MAT 900 (с хроматографом Grace GC), с такой же колонкой и при том же температурным режимом.

Исследовались нефти различных месторождений из преимущественно раннепалеозойских отложений, залегающие на глубинах свыше 2 км. Средний удельный вес нефтей составлял  $\approx 0.85$  г/см<sup>3</sup>. В групповом составе нефтей содержание полярных фракций не превышало 10%. Преобладали метановые углеводороды нормального строения (более 80%) и ароматические УВ. Исследовались также очень легкие нефти, состоящие в основном из УВ нормального ряда. Распределения *n*-алканов в нефтях анализировались в полулогарифмической системе координат уравнения (2), начиная с числа атомов углерода в молекуле  $n = 10$  (рис. 1а). Нормированные результаты измерений обрабатывались методом наименьших квадратов, что позволяло оценить степень соответствия распределений алканов в нефтях теоретической зависимости (2) и определить величину коэффициента  $\alpha$ .



**Рис. 1.** а – Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов трех проб нефти в координатах уравнения Андерсона-Шульца-Флори и б – распределение величины коэффициента  $\alpha$  нефтей. Цифры – номера проб нефтей в табл. 1.

Исходя из формулы (2), величина параметра  $\alpha$  может быть найдена двумя независимыми способами – по тангенсу угла наклона прямой на рис. 1а к оси абсцисс и из отрезка, отсекаемого ею на оси ординат. В случае, когда хроматограммы содержат информацию обо всех *n*-алканах нефти, включая наиболее легкие газовую и бензиновую фракции, значения коэффициента  $\alpha$ , рассчитанные обоими способами, хорошо согласуются между собой [Глебов, 2002].

В нашем случае, значение параметра  $\alpha$  вычислялось по тангенсу угла наклона линии к оси абсцисс. Результаты обработки приведены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 приводит к следующим выводам.

1. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов в нефтях с высокой точностью (коэффициент детерминированности более 0.99) описывается АШФ формулой, свойственной УВ поликонденсационного синтеза.

2. Величина параметра  $\alpha$  лежит в диапазоне от 0.488 до 0.714, формируя резкий максимум при значении  $\alpha = 0.69$  (рис. 1б). Из общей закономерности выпадают образцы 2, 12 и 16, которые характеризуются большей крутизной распределений УВ. По своим физическим свойствам все три образца нами квалифицируются как конденсаты, а не как нефти.

3. Сопоставление распределений *n*-алканов в нефтях и в продуктах ФТ-синтеза показывает, что среднее для нефтей значение параметра  $\alpha = 0.69$  практически идентично

## БАРЕНБАУМ И ДР.: ВЕЩЕСТВЕННЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА

экспериментально полученным в ФТ-синтезе на катализаторах из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при температурах 150–300°C [Глебов, Клигер, 1994]. В экспериментах на величину  $\alpha$  слабо влияли температура и давление, а также состав синтез-газа (отношение  $\text{H}_2$  к  $\text{CO}$ ) при сопоставимых количествах  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . При резком преобладании водорода величина этого параметра уменьшалась.

Сходное увеличение крутизны распределения *n*-алканов наблюдается у нефтей и конденсатов на глубинах свыше 3–4 км [Соколов, Абя, 1999].

Таким образом, приведенные материалы и результаты работ [Баренбаум, 2004, 2007] позволяют сделать вывод, что: 1) значительная часть УВ нефтей может генерироваться в процессах поликонденсационного синтеза и 2) местом образования нефтей являются верхние этажи земной коры, а не глубины мантии, где устойчивое существование УВ проблематично [Меленевский, Конторович, 2007].

**Таблица 1.** Результаты обработки хроматограмм сырых нефтей

№ образца	Тангенс угла наклона линии на рис.1	Отрезок, отсекаемый линией по оси ординат	Коэффициент детерминированности	Значение коэффициента $\alpha$
1	– 0.1576	– 0.0280	0.9963	0.696
2	– 0.2783	+ 1.4311	0.9995	0.527
3	– 0.1629	+ 0.0625	0.9982	0.687
4	– 0.1694	+ 0.1106	0.9990	0.677
5	– 0.1656	+ 0.0893	0.9979	0.683
6	– 0.1675	+ 0.0117	0.9931	0.680
7	– 0.1515	– 0.1259	0.9990	0.705
8	– 0.1634	+ 0.0207	0.9977	0.686
9	– 0.1465	– 0.2715	0.9715	0.714
10	– 0.1669	+ 0.0244	0.9960	0.681
11	– 0.1595	+ 0.0487	0.9949	0.693
12	– 0.3115	+ 1.7538	0.9966	0.488
13	– 0.1575	– 0.0260	0.9989	0.696
14	– 0.1644	+ 0.0585	0.9990	0.685
15	– 0.1691	+ 0.1142	0.9986	0.677
16	– 0.2264	+ 0.6971	0.9952	0.593
17	– 0.1559	– 0.0361	0.9985	0.698
18	– 0.1732	+ 0.1789	0.9979	0.671
19	– 0.1698	+ 0.1381	0.9989	0.676
20	– 0.1670	+ 0.1080	0.9984	0.681
21	– 0.1603	+ 0.0082	0.9990	0.691

### Литература

Баренбаум, А. А. (2004). Механизм формирования месторождений нефти и газа, *Доклады АН*, т.399, №6, сс. 802–805.

Баренбаум, А. А. (2007). О возможной связи газогидратов с субмаринными подземными водами, *Водные ресурсы*, т.34, №5, сс. 620–625.

Баженова, О. К., Ю. К. Бурлин, Б. А. Соколов, В. Е. Хаин, (2000). *Геохимия и геология нефти и газа*, М.: Изд-во МГУ, 384 с.

Глебов, Л. С. (2002). Молекулярно-массовое распределение *n*-парафинов тенгизской нефти, *Нефтехимия*, т.42, №2, сс. 92–94.

Глебов, Л. С., Г. А. Клигер (1994). Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза Фишера-Тропша, *Успехи химии*, т.63, №2, сс. 192–202.

Дмитриевский, А. Н. (2008). Полигенез нефти и газа, *Доклады АН*, т.419, №3, сс. 373–377. *Журнал Всесоюзного химического о-ва им. Д.И. Менделеева* (1986), т.31, №5.

Конторович, А. Э. (1998). Осадочно-миграционная теория нафтидогенеза. Состояние на рубеже XX и XXI вв., пути дальнейшего развития, *Геология нефти и газа*, №10, сс. 8–16.

Меленевский, В., А. Конторович, (2007). Глубинный (мантийный) синтез нефти: мифы или реальность? *Технологии ТЭК*, №1, сс. 18–21.

## БАРЕНБАУМ И ДР.: ВЕЩЕСТВЕННЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА

Петров, Ал. А., Н. Н. Абрятина, О. А. Арефьев и др. (1994). Биомаркеры и геохимическая типизация нефтей, *Проблемы происхождения нефти и газа*, М: Наука, сс. 54–87.

Руденко, А. П. (1969). *Теория саморазвития открытых каталитических систем*, М.: МГУ, 272 с.

Соколов, Б. А., Э. А. Абля (1999). Флюидодинамическая модель нефтегазообразования, М.: ГЕОС, 79 с.

Хенрици-Оливэ, Г., С. Оливэ (1987). *Химия каталитического гидрирования СО*, М.: Мир, 248 с.