

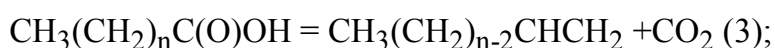
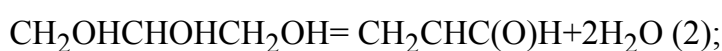
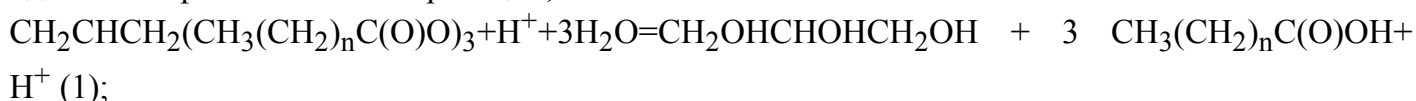
Может быть нефть это масло?

О.Н.Новиков

Самая старая теория происхождения нефти базируется на том, что нефть образовалась из жиров растительного и животного происхождения под действием давления и температуры.

ЖИРЫ И МАСЛА – природные соединения, находящиеся в тканях животных, растений, в семенах и плодах различных растений, в некоторых микроорганизмах. Как правило, это смеси, состоящие из полных эфиров глицерина и жирных кислот.

При этом отсутствуют доказательства того, что давление, существующее в нефтепроизводящих свитах, оказывает влияние на образование нефти. В старой теории происхождения нефти, основанной на представлении о термическом разложении растительных и животных жиров, а также жирных кислот, первоначально предложенной Уорреном и Сторером и позднее поддержанной Энглером, предполагалось, что образующиеся олефины полимеризуются под действием высокого давления. Энглер (1888 г.) при перегонке сельдевого жира при температуре 400 °С и давлении 1 МПа. Из 492 кг жира было получено масло, Больше всего было отогнано масла (299 кг, или 61 %) плотностью 0,8105 г/см³, состоящего на девять десятых из УВ коричневого цвета. Последующей разгонкой из масла получили предельные УВ (от пентана до нонана), парафин, смазочные масла, в состав которых входили олефины и ароматические УВ. Позднее, в 1919 г. академиком Н.Д. Зелинским был осуществлен похожий опыт, но исходным материалом служил органогенный ил преимущественно растительного происхождения (сапропель почти нацело состоявший из растительного материала — остатков планктонных водорослей с высоким содержанием липидов) из озера Балхаш. При его перегонке были получены: сырая смола - 63,2 %; кокс - 16,0%; газы (метан, оксид углерода, водород, сероводород) - 20,8 %. При последующей переработке смолы горючие газы, вода, жиры и разные углеводороды. В легкой фракции масел содержались углеводороды от C5 до C9, во фракции больше 300°С парафины, нафтены, олефины и ароматические углеводороды. Возникла гипотеза образования нефти из жиров животного происхождения. Смола содержала бензин, керосин и тяжелые смолистые вещества. В бензине были обнаружены алканы, нафтены и арены. В керосине преобладали циклические полиметиленовые углеводороды. Полученная смесь углеводородов во многом была сходна с природной нефтью, тяжелые фракции обладали оптической активностью. Однако давление выше 15 000 атм не вызывает полимеризации даже таких реакционно-способных диенов, как бутадиев и изопрен, несмотря на легкое предварительное окисление кислородом воздуха с образованием перекисей, являющихся весьма эффективными катализаторами. С другой стороны известно, что конденсация является одной из хорошо известных реакций, вызываемых кислыми силикатами.



В результате получают алкены, аклероин, углекислый газ и вода. Реакция ускоряется в присутствии следов воды, кислот, кремнекислоты и алюмосиликатов.

В то же время только реакциями (1-3) объяснить биогенное происхождение нефти нельзя, так как в нефти имеется наличие большого количества циклопарафинов. Это являлось загадочным явлением. Циклопарафины, идентифицированные в низкокипящих фракциях, представляют собой циклопентаны и циклогексаны. Вещества, содержащие эти кольца, встречаются в природе настолько редко, что мало вероятно образование циклопарафинов в нефти при каком бы то ни было разрушении или расщеплении таких редких в природе нафтеновых производных, что вызвало сомнение в том, что жирные кислоты могут быть первичным

исходным веществом. Экспериментально было показано, что циклопарафины не могут находиться в жидкой углеводородной смеси, полученной при термическом разложении жирных кислот.

В ходе изучения свойств сложных эфиров было найдено много аргументов в поддержку старой теории.

Например синтез олефинов пиролизом ацетатов. Термическое разложение сложных эфиров спиртов с уксусной кислотой с образованием олефинов протекает без осложнений, связанных с перегруппировками или сдвигом двойных связей. Это установлено еще работами Вибо и Ван-Пельта. Но еще ранее было показано, что для трет-бутилметилкарбинола при пиролизе его ацетата при реакции при 300° протекала гладко с образованием трет-бутилэтилена. Вибо и Ван-Пельт показали, что при термическом разложении н-гептил-ацетата получается только гептен-1, из ацетата 2,4-диметилпентанола-3 образуется 2,4-диметилпентен-2, а из ацетата 2,4,4-триметилпентанола-3. только 2,4,4-триметилпентены-2. В этих случаях при отсутствии структурных перегруппировок и следовало ожидать образования олефинов только одного строения. Ацетаты вторичных спиртов легко разлагаются при $440-460^{\circ}$, а ацетаты первичных спиртов при 525° . Ацетаты шести первичных спиртов при разложении дали 1-олефины без сдвига двойных связей. В большинстве случаев выходы олефинов составляли 72 - 88 %.

Ацетат 4,4-диметилгексанола-3 при термическом разложении превращается в ожидаемый 4,4-диметилгексен-2 с выходом 57%.

Но откуда циклоалканы в нефти?

И здесь не обходится без другой области – свободнорадикальные реакции крекинга.

Большая часть знаний о радикальных реакциях при термическом разложении углеводородов получена при изучении фотохимических и фотосенсибилизированных реакций углеводородов, кетонов, меркуралкилов и альдегидов. Метод был улучшен Райсом с сотрудниками, которые показали, что и многие другие металлические зеркала могут быть унесены радикалами, образовавшимися при термическом разложении углеводородов, кетонов и сложных эфиров. Метод был широко применен для определения различных свойств радикалов и как доказательство того, что получаемые в ряде экспериментов результаты обусловлены именно радикалами, а не другими факторами, например, присутствием несущего газа. Радикалы, поглощающие зеркала, идентифицировались путем конденсаций продуктов реакции и последующим их взаимодействием, со спиртовым раствором бромистой ртути. Путем сублимации удалось выделить из конденсата различные меркуробромалкилы. Таким путем было определено присутствие радикалов метила, этила и пропила.

Общий выход газов при смешанном крекинге достигает 10-12, при крекинге в газовой фазе 20-25, при термическом риформинге 15-20 и при каталитическом крекинге 8-12 вес. % от исходного продукта.

Тогда понятно, откуда взялся попутный нефтяной газ в нефти.

В присутствии металлов возможен и реформинг. Металлы в нефти есть. Значит и каталитический крекинг имел место быть, наличие металлов это подтверждает. Результат – наличие в нефти ароматики и циклоалканов.