

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ n-АЛКАНОВ В СОСТАВЕ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ МИШОВДАГ

А.Д.Кулиев, А.Х.Гаджиев, Р.Б.Гасымов, С.А.Салехов, Е.К.Рамазанова

Бакинский государственный университет

e-mail: info@bsu.az

Изучение распределения n-алканов в составе азербайджанских нефтей с помощью математической модели подтверждает предполагаемый механизм их образования из n-жирных кислот

В настоящее время имеется два представления о происхождении нефти: органическая и неорганическая теория происхождения нефти. Обе теории имеют своих сторонников и противников среди исследователей нефти и хорошо освещены в статьях, монографиях и учебниках [1,2].

Любая теория о происхождении нефти должна давать представление обо всех многочисленных соединениях, которые составляют эту очень сложную смесь, что является труднейшей, почти неразрешимой задачей. Однако, выяснив генезис одного или нескольких соединений нефти, можно получить информацию о происхождении самой нефти.

Среди многочисленных углеводородных соединений нефти наиболее распространенными являются нормальные парафиновые углеводороды. Согласно органической теории происхождения нефти все соединения, имеющиеся в составе нефти, в том числе и n-парафиновые углеводороды образованы из биологических предшественников, т.е. из исходных органических соединений.

Для n-парафиновых углеводородов предполагается два возможных «предшественника»: n-алканы, уже присутствующие в природе и n-жирные кислоты. n-Алканы, присутствующие в природе, конечно же

могут без всяких изменений оказаться в составе нефтей. Что же касается n-жирных кислот, то для превращения в n-алканы они должны подвергаться некоторым превращениям. Предлагается три варианта превращений n-жирных кислот в n-алканы:

1) восстановление n-жирных кислот до n-алканов с таким же числом атомов углерода в молекуле;

2) декарбоксилирование n-жирных кислот с последующим окислением до алканов с низким числом атомов углерода в молекуле.

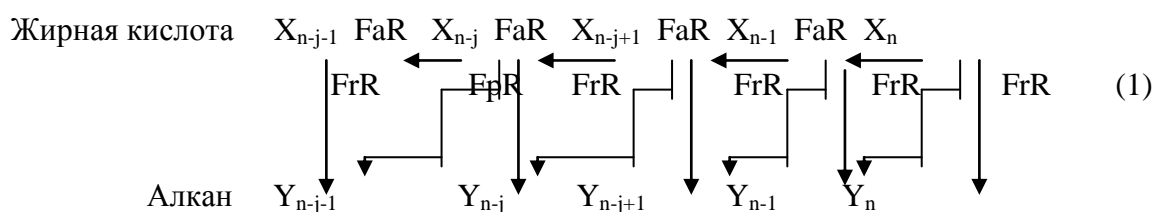
3) декарбоксилирование n-жирных кислот с последующим окислением до n-жирных кислот с более низким числом атомов углерода в молекулах.

Полученные n-жирные кислоты могут превращаться по любому из предложенных вариантов, либо по всем трем направлениям.

Конечно же, указанные схемы далеко недостаточны для выявления истинного механизма протекания предполагаемых вариантов, однако они могут быть полезными для их наглядного представления.

В работе [3] авторы попытались разработать математическую модель образования n-алканов из n-жирных кислот по вышеуказанным предполагаемым вариантам.

Схематическая модель выглядит следующим образом:



Здесь $n-j-1, n-j, n-j+1, \dots, n-1, n$ – число атомов углерода в молекуле; X_n – концентрация (мк моль/кг) n -жирной кислоты с n атомами углерода; Y_n – концентрация (мк моль/кг) n -алкана с n атомами углерода; F_a – фракции жирной кислоты, распадающейся до следующей жирной кислоты с более низким числом атомов углерода; F_p – фракции жирной кислоты, распадающейся до алкана с более низким числом атомов углерода; F_r – фракции жирной кислоты, восстанавливающейся до алкана с аналогичным числом атомов углерода; k –

константа скорости распада и восстановления жирной кислоты.

Заметим, что

$$F_a + F_p + F_r = 1$$

Схему (1) можно описать дифференциальными уравнениями таким образом, что концентрация любой n -жирной кислоты и любого n -алкана может быть определена на любой стадии распада и восстановления жирной кислоты. Соответствующими дифференциальными уравнениями, которые выводятся из схемы (1), являются следующие:

$$dx_n/dt = -kx_n \quad (2a)$$

$$dx_{n-j}/dt = -kx_{n-j} + F_a kx_{n-j+1} \quad (j = 1, \dots, n-1); \quad (2б)$$

$$dY_n/dt = F_r kx_n; \quad (2в)$$

$$dY_{n-j}/dt = F_p kx_{n-j+1} + F_r kx_{n-j} \quad (j = 1, \dots, n-1); \quad (2г)$$

Решением уравнений (2) авторами изучено распределение n -жирных кислот и n -алканов в современных осадках, из бассейна Сан-Николас (побережье Калифорнии) и из дельты р. Миссисипи. Ими установлено, что характер распределения жирных кислот изменяется следующим образом: сначала преобладают кислоты с четным числом углеродных атомов в молекулах, а затем наблюдается равномерное распределение четных и нечетных молекул. Это объясняется тем, что имеющиеся в живых организмах n -жирные кислоты, в основном, содержат в молекуле четное число углеродных атомов, например стеариновая ($C_{18}H_{36}O_2$), олеиновая ($C_{18}H_{34}O_2$), линолевая ($C_{18}H_{32}O_2$), пальмитиновая ($C_{16}H_{32}O_2$), масляная ($C_{14}H_{28}O_2$) кислоты и т.д.

Как было указано выше, эти кислоты могут превращаться в алканы тремя вариантами и только в случае восстановления жирных кислот до соответствующих алканов число углеводородных атомов в молекуле остается неизменным т.е. из жирных кислот с четным числом углеродных атомов образуются алканы с четным числом атомов углерода в молекуле. В остальных двух вариантах, включающих процесс декарбоксилирования, число атомов уг-

лерода снижается. Следовательно, образуются n -алканы и n -жирные кислоты с нечетным числом атомов углерода в молекуле.

Что же касается распределения алканов, то первоначально наблюдается заметное преобладание молекул с нечетным числом атомов углерода в молекуле. По мере образования алканов из жирных кислот преобладание молекул алканов с нечетным числом атомов углерода становится менее заметным.

Это указывает на то, что вновь образованные n -алканы содержат в молекуле четное число атомов углерода. Следовательно, из n -жирных кислот с четным числом углерода образуются n -алканы, имеющие в молекуле четное число углеродных атомов. Это означает, что переход жирных кислот в алканы осуществляется, в основном, по первому варианту т.е. восстановлением кислот до алканов.

В свете изложенных выше вариантов образования n -алканов из n -жирных кислот и описываемой математической модели нами рассмотрено распределение n -алканов в азербайджанских нефтях, конкретно, в нефтях месторождения Мишовдаг (скв. 400, 481, 516).

На рис. 1 представлено распределение *n*-алканов в образцах нефти отбираемых из скважин 400, 481, 516 также в усредненной пробе. Как видно из рисунка, наибольшее количество *n*-алканов наблюдается в образце из скважины 481. Здесь количество всех представителей *n*-алканов почти в 2 раза больше, чем в нефтях из других скважин. Что же касается распределения *n*-алканов, то наибольшее количество принадлежит *n*-алканам C₁₄-C₁₈.

Количество *n*-алканов с четным и нечетным числом углеродных атомов почти одинаково. Преобладание *n*-алканов C₁₄-C₁₈ еще раз подтверждает образование их из жирных кислот C₁₄-C₁₈, содержащихся в составе жиров в наибольшем количестве реакцией восстановления и образования алканов с тем же числом углеродных

атомов в молекуле, а также реакцией декарбоксилирования с образованием *n*-алканов с меньшим числом углеродных атомов. Присутствие алканов с числом атомов углерода указывает и на вариант с разложением *n*-жирных кислот с последующими восстановлением или декарбоксилированием.

Образование *n*-алканов из *n*-жирных кислот более наглядно прослеживается в распределении *n*-алканов в образце из скважины 400. Здесь наряду с преобладанием алканов C₁₄-C₁₈ алканы с числом углеродных атомов меньше 13 и больше 23 отсутствуют.

Таким образом, предположения об образовании *n*-алканов из *n*-жирных кислот подтверждается также для нефтей азербайджанских месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ф.Добрянский. Химия нефти. Ленинград.1961. 183с.
2. Дж. Хант. Геохимия и геология нефти и газа, Москва: Мир. 1982. 228с.
3. K.Kevenvolden, D.Weiser. //Geochim et Cosmochim Acta. vol. 31. № 8. 1967.

MİŞOVDAG YATAGININ NEFTİNDƏ *n*-ALKANLARIN PAYLANMASININ ÖYRƏNİLMƏSİ

A.D.Quliyev, A.X.Hacıyev, R.B.Qasimov, S.A.Salehov, Y.K.Ramazanova

Azərbaycan neftlərinin tərkibində n-alkanların paylanmasının riyazi modelin köməyi ilə öyrənilməsi onların n-yağ turşularından alınması mexanizmini təsdiq edir.

RESEARCH INTO *n*-ALKANS DISTRIBUTION IN THE COMPOSITION OF MISHOVDAG OIL

A.D.Guliyev, A.Kh.Hajiyev, R.B.Gasimov, S.A.Salehov, Y.K.Ramazanova

The study of n-alkans distribution in the composition of Azerbaijan oil with the help of mathematical model reaffirms a supposed mechanism of their formation out of n-fatty acids.