

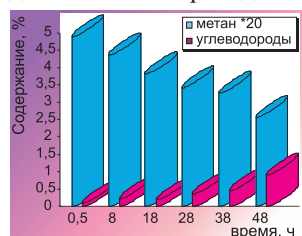
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ГЕНЕРАЦИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ В ЗОНАХ ДЕСТРУКЦИЙ ГЛУБОКИХ ГОРИЗОНТОВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

На основе результатов экспериментального моделирования выявлена возможность генерации из метана в зонах деструкций кристаллического фундамента древних платформ углеводородных систем, включающих соединения газовой и жидкой фаз, под влиянием каталитической активности тонкодисперсных глинистых минералов этих зон в присутствии пластовых вод. Наличие в глинистых минералах межслоевых промежутков – своеобразных природных нанореакторов способствует протеканию процесса в достаточно мягких условиях (температура 300°C, давление 8 – 10 атм.).

Ключевые слова: катализ, метан, глинистые минералы, зоны деструкций, фундамент, экспериментальное моделирование.

Кристаллический фундамент Татарстана, подстилающий продуктивные горизонты осадочного чехла в пределах Ромашкинского месторождения является, как свидетельствуют результаты исследований последних лет, потенциальным генератором углеводородов нефтяного ряда (Ситдикова, Изотов, 1999; Муслимов, 2006). Возможным механизмом такой генерации могут быть процессы каталитического синтеза соединений нефтяной природы непосредственно в мощных и регионально развитых зонах деструкций, локализованных в теле кристаллического фундамента (Косачев и др., 2002). На это указывает наличие в составе этих зон потенциальных катализаторов – тонкодисперсных глинистых ассоциаций (Фрост, 1956; Ситдикова, 2005), а также поглощенного углеводородного комплекса в виде асфальто-битумных смесей в количествах, превышающих значения рассеянного органического вещества (Муслимов, Лапинская и др., 1996; Косачев, Гордадзе, 2003). Потенциальным источником углеводородов на этих глубинах могут быть низкомолекулярные алканы, присутствие которых в земной коре в составе газовых флюидов не вызывает сомнений (Паршикова и др., 2001; Валяев и др., 2007). Реализация же прямого синтеза с их участием в зонах деструкций термодинамически невозможна, так как для активации связи C-H в молекулах низших парафинов необходима температура более 1000°C (Жоров, 1985), недостижимая на этих глубинах.

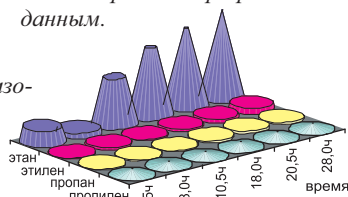
Для проверки гипотезы каталитической генерации углеводородов в зонах деструкции кристаллического фундамента была проведена серия модельных экспериментов, имитирующих условия



этих зон (температура 250 –

Рис. 1. Динамика изменения компонентов газовой фазы в ходе модельных экспериментов по газохроматографическим данным.

Рис. 2. Изменение состава газообразных продуктов моделирования в ходе каталитического процесса в присутствии водного раствора с pH 2,51.



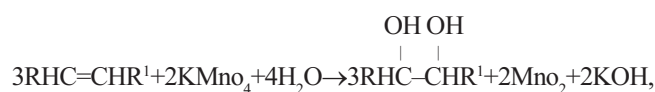
300°C и давление 8 – 10 атм.), с использованием стального реактора. В качестве исходного соединения применялся метан, молекулы которого в силу своего небольшого геометрического размера и относительной химической инертности составляют большую часть глубинных углеводородных флюидов. В роли катализатора использовались пробы природных глин, содержащие идентичный по составу глинистым ассоциатам зон деструкций фундамента комплекс минералов: монтмориллонит – 70%; смешанно-слоистая фаза слюда-сметит – 23%; каолинит – 4%; хлорит – 3%.

Для повышения их каталитической активности в автоклав вводились водные растворы минеральных солей, моделирующих глубинные пластовые воды (Муслимов и др., 1996) с различной концентрацией ионов водорода.

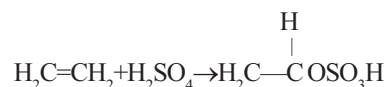
Результаты исследований показали, что в ходе экспериментов в этих условиях образуется новая углеводородная газовая фаза с выходом менее 1% и с одновременным снижением содержания метана (Рис. 1).

Состав образованных газообразных продуктов идентифицировался с помощью газовой хроматографии путем сопоставления времен удерживания пиков полученных соединений с известными литературными данными, а также при помощи метода внутреннего стандарта. Таким способом были определены этилен, этан, пропилен и пропан, углекислый газ, окись углерода, а также значительное количество водорода (Табл. 1).

Достоверность природы полученных ненасыщенных углеводородных соединений подтверждалась качественной реакцией Вагнера: обесцвечивание раствора перманганата калия в слабощелочной среде газообразными продуктами реакции:



где R, R¹ = H или CH₃; а также пропуская газофазную реакционную смесь через раствор серной кислоты (реакция сульфатации) с последующей газохроматографической идентификацией компонентов на выходе:



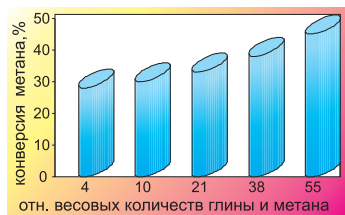


Рис. 3. Зависимость конверсии метана от навески глинистых ассоциатов (300°C , 28 ч, pH раствора = 2,51).

промежутки будут играть роль реакционного объема – своеобразного нано-

реактора. Молекулы метана, находящиеся в них в качестве «гостя», будут подвергаться более интенсивному воздействию за счет увеличения частоты взаимодействия со «стенками» слоя поверхностных атомов глинистой матрицы – «хозяйина», что приводит к разрыхлению связи C-H этих молекул в более мягких условиях и трансформации метана при температуре около 300°C .

Косвенным подтверждением такого механизма процесса может служить прямо пропорциональная зависимость конверсии метана от навески глинистых ассоциатов (Рис.3), а также преобладание до 70% в составе газообразных продуктов (Рис. 2) более подвижных и относительно инертных молекул этана, способных покидать межслоевые промежутки. Другие реакционноспособные соединения, вероятно, претерпевают дальнейшие превращения в высокомолекулярные продукты и остаются в составе глинистых минералов.

Способность наноразмерных полостей интенсифицировать реакции C_1 -субстратов, в том числе метана, описана в литературе (Магсумов и др., 2006; Бадмаева, 2005).

Таким образом, в результате проведенных модельных экспериментов показана возможность образования из метана в условиях зон деструкций кристаллического фундамента древних платформ газообразных и жидкофазных углеводородов нефтяного ряда в присутствии пластовых вод. Процесс трансформации метана осуществляется под влиянием каталитической активности природных тонкодисперсных глинистых ассоциатов, межслоевые пространства которых могут выступать в роли природных нанореакторов, содействующих снижению температуры активации молекул до 300°C .

Такие зоны кристаллического фундамента могут выступать в роли своеобразного «химического реактора» по генерированию углеводородных систем, суммарный выход и состав которых будет определяться продолжительностью контакта исходных компонентов.

Литература

- Арутюнов В.С., Крылов О.В. *Окислительные превращения метана*. М.: Наука. 1998. 361.
- Бадмаева С.Н. Синтез Al-, Fe/Al- интеркалированных монтмориллонитов и исследование их физико-химических свойств. *Автореф. дисс. канд. хим. наук*. Иркутск. 2005. 20.
- Валеев Б.М., Смирнов М.Н., Юркова Р.М. Глубинные углеводородные флюиды в процессах нефтегазоаккумуляции. *Сб. науч. тр. «Фундаментальные проблемы геологии и геохимии нефти и газа и развитие нефтегазового комплекса России»*. М.: Геос. 2007. 47-55.
- Жоров Ю.М. *Термодинамика химических процессов*. М.: Химия. 1985. 464.
- Катализ в C₇-химии*. Под ред. В. Кайма. Л.: Химия. 1987. 46-91.
- Косачев И.П., Романов Г.В., Изотов В.Г., Ситдикова Л.М. Образование углеводородов нефтяного ряда в зонах деструкций кристаллического фундамента. *Мат-лы 6 междунар. конф. «Новые идеи в геологии и геохимии нефти и газа. К созданию общей теории нефтегазоносности недр»*. М.: Изд-во МГУ. 2002. 279-281.
- Косачев И.П., Гордадзе Г.Н. и др. Новые данные о составе органического вещества кристаллического фундамента Татарстана. *Наука и технология углеводородов*. № 3. 2003. 48-54.
- Кристаллический фундамент Татарстана и проблемы его*

нефтегазоносности. Казань: изд-во «Дента». 1996. 436.

Кулакова И.И., Оглоблина А.И., Руденко А.П., Теплицкая Т.А., Флоровская В.Н. О возможном механизме синтеза полициклических ароматических углеводородов в процессах эндогенного минералообразования. *Доклады академии наук СССР*. 1982. № 4. Т. 266. 1001-1003.

Магсумов М.И., Федотов А.С., Цодиков М.В. и др. Закономерности протекания реакций C_1 -субстратов в каталитических нанореакторах. *Российские нанотехнологии*. 2006. № 1-2. Т.1. 142-152.

Муслимов Р.Х. Определяющая роль фундамента осадочных бассейнов в формировании и развитии месторождений углеводородного сырья. *Мат. Междунар. конф. «Углеводородный потенциал фундамента молодых и древних платформ»*. Казань: Изд-во Каз. ун-та. 2006. 3-9.

Паршикова Н.Г., Войтова Г.И. Некоторые следствия процесса дегазации Земли. *Интервал*. 10(33). 2001. 61-62.

Поршнев Н.В., Мухин Л.М., Бондарев В.Б., Сафонова Э.Н., Калинин В.И. Ароматические фракции гидротермальных проявлений нефти. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). *Доклады академии наук СССР*. 1991. № 2. Т.320. 450-455.

Ситдикова Л.М., Изотов В.Г. Зоны деструкций кристаллического фундамента как потенциальные коллекторы углеводородов больших глубин. *Георесурсы*. № 1(1). 1999. 28-34.

Ситдикова Л.М. *Зоны деструкций кристаллического фундамента Татарского свода*. Казань: Изд-во Каз. ун-та. 2005. 148.

Ситдикова Л.М. Структурно-минералогическая характеристика наноминеральных фаз потенциальных коллекторов кристаллического фундамента татарского свода. *Мат-лы междунар. конф. «Наноявления при разработке месторождений углеводородного сырья: от наноминералогии и нанохимии к нанотехнологиям»*. 2008. М.: Изд-во «Нефть и Газ». 2008. 209-212.

Флоровская В.Н., Пиковский Ю.И., Оглоблина А.И., Раменская М. Роль гидротермальных факторов в эволюции углеродистых веществ и формировании скоплений нефти и газа. *Журнал ВХО*. 1986. №5. 564-565.

Фрост А.В. *Труды по кинетике и катализу*. М.: Изд-во АН СССР. 1956. 240-389.

I.P. Kosachev, L.M. Sitdikova, V.G. Izotov. The catalytic mechanism of generation hydrocarbonic systems in zones destructions deep horizons of an earth's crust.

On the basis of results of experimental simulation the opportunity of realization in zones destructions the crystal base of ancient platforms the catalytic mechanism of generation from methane of the hydrocarbonic systems including connections of gas and liquid phases, under influence catalytic activity fine clay minerals of these zones at presence oil-field brines is revealed. Presence in clay lamellar spaces – original natural nanoreactors promotes realization of process in enough soft conditions (temperature 300°C , pressure 8 – 10 atm.).

Key words: catalysis, methane, clay minerals, zones destructions, base, experimental simulation.

Игорь Павлович Косачев

к. х. н., снс ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Сфера науч. интересов: процессы формирования углеводородных скоплений.

420088, Казань, ул. Арбузова, 8. Тел.: (843) 273-93-44.



Ляля Мирсалиховна Ситдикова

к.г.-м.н., доцент КГУ. Сфера науч. интересов: петрология и минералогия глубоких горизонтов земной коры, рентгенография и электронная микроскопия наноминералов зон деструкций.

Виктор Геннадьевич Изотов

к.г.-м.н., доцент КГУ. Сфера науч. интересов: литология нефтеносных формаций.

420008, Казань, ул. Кремлевская, 18. Тел./Факс: (843) 238-84-71.