

УДК553.982

РОЛЬ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ НИКЕЛЯ И ВАНАДИЯ В АБИОГЕННОМ ОБРАЗОВАНИИ НЕФТИ

Симонян Г.С.

Ереванский государственный университет, Ереван, e-mail: Sim-gev@mail.ru

Исходя из концепции о мантийном происхождении нефти, показано, что образование металлопорфиринов никеля и ванадия в процессе эволюции глубинных флюидов вполне допустимо и выгодно с энергетической точки зрения. В природных нефтях преобладают металлокомплексы этиопорфиринов, дезоксофиллоэритроэтиопорфиринов, бициклоалканопорфиринов, бензопорфиринов и циклоалканомонобензопорфиринов. Ванадилпорфириновые комплексы стимулируют эпексидирование в процессе оксигенирования олефинов. Предполагается, что никелопорфирины участвуют в образовании метана и других углеводородов, а также они играют определенную роль в реакциях диспропорционирования водорода и димеризации олефинов в процессе генезиса нефти.

Ключевые слова: нефть, металлопорфирин, генезис нефти, никель, ванадий

THE ROLE OF METALOPORPHYRINS OF NICKEL AND VANADIUM IN FORMATION OF OIL

Simonyan G.S.

Yerevan State University, Yerevan, e-mail: Sim-gev@mail.ru

Based on the concept of mantle origin of oil, it is shown that the formation of metaloporphyrins of nickel and vanadium in the evolution of deep fluids is quite acceptable and beneficial in terms of energy. Metalocomplexes of etioporphyrins, deoxophylloeritroetioporphyrins, bicycloalkanoporphyrins, benzoporphyrins and cycloalkanomonobenzoporphyrins are dominant in natural oils. The complexes of vanadiumporphyrins are stimulated epoxidation of olefins in oxygenation. It is suggested nickeloporphyrins involved in the formation of methane and other alkyls and they play significant role in hydrogen disproportionation reactions and dimerization of olefins in the genesis of oil.

Keywords: oil, metaloporphyrins, genesis of oil, nickel; vanadium

В настоящее время существуют многочисленные теории о происхождении нефти, однако основными из них являются теории органического (биогенного) и неорганического (абиогенного) происхождения. Нефти представляют собой сложные гетерогенные коллоидно-дисперсные системы, которые помимо углерода и водорода содержат также гетероэлементы и прежде всего N, S, O, Ni и V [5]. Почти все абиогенные концепции образования нефтей хорошо описывают пути и механизмы образования углеводородной составляющей нефтей, но окончательно не объясняют, в какой из стадии генезиса нефти гетероэлементы внедряются в том или ином количестве в углеводородную систему и как участвуют в процессе нефтеобразования. В работах [11–14] нами подробно анализирована несостоятельность биогенной теории образования нефти. Исходя из концепции о мантийном происхождении нефти, показано, что азот влияет на глубинный цикл углерода при генезисе нефти. Из газообразных мантийных флюидов могут образоваться почти все азотистые соединения, в том числе порфирины, входящие в состав нефти. Представляют интерес механизмы интегрирования всех компонентов нефти, в частности N, S, Ni и V, в единую систему. Ванадий и никель были в числе первых металлов, об-

наруженных в нефти. Выделяют ванадиевые ($V > Ni$) и никелевые ($Ni > V$) типы нефтей. Концентрации этих металлов в нефти отдельных месторождений столь значительны, что оказываются вполне сопоставимыми с содержаниями металлов в рудах [14]. V и Ni встречаются в нефти в виде металлопорфириновых комплексов. Следует отметить, что структура ванадилпорфиринов и никелпорфиринов в литературе хорошо изучена [1–3]. Однако по сей день остается невыясненным то, как в нефть попали или как образовались металлические компоненты, в частности, металлопорфирина никеля и ванадия.

Целью данной работы является с позиции теории абиогенного образования нефти показать пути синтеза и роль металлопорфиринов никеля и ванадия в образовании нефти.

Порфирины – самые распространенные пигменты в природе. К ним относятся гемоглобины, хлорофиллы, цитохромы и другие ферменты, они также присутствуют в выделениях животных, оперении птиц, раковинах моллюсков, нефти. Порфирины обнаружены не только в нефтях, но и в метеоритах в осадочных (изверженных) горных породах, минералах эндогенного происхождения, а также в асфальтах, углях, торфе, сланцах, карбонатах, глубинных водах и т.д.

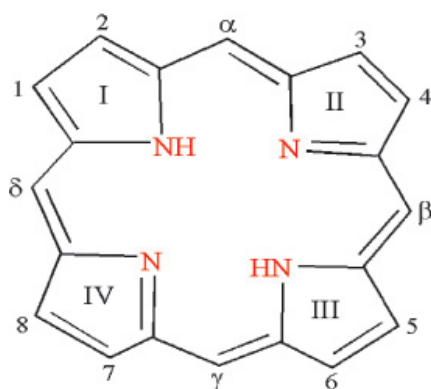


Рис. 1. Структурная формула порфина:
I–IV – пиррольные кольца в ядре порфина;
1–8 – атомы углерода ядра,
 α , β , γ и δ – атомы метиновых мостиков,
соединяющих пиррольные кольца

В молекуле любого порфирина имеется кольцо, которое составлено из четырех пиррольных фрагментов, которые соединены метиновыми мостиками в единую циклическую сопряженную систему, в основе которой лежит 16-членный макроцикл, включающий 4 атома азота (рис. 1). Родоначальник и простейший представитель порфиринов – порфин. В качестве заместителя могут выступать радикалы предельных и непредельных углеводородов, кислот, сложных эфиров, альдегидов, ароматических соединений и т.д. Эти порфирины называются свободными порфириновыми основаниями и в природе встречаются довольно редко [1, 2].

В природе порфирины находятся в виде металлокомплексов, образующихся при замещении иминовых водородов металлом. Например, белковые молекулы, включающие комплексы порфирина с магнием, – это зеленый пигмент хлорофилл, без которого был бы невозможен фотосинтез; комплексы порфирина с двухвалентным железом – гемоглобины, обеспечивающие ткани кислородом [2]. Комплекс порфирина с никелем – ключевая часть кофермента F430, играющего важную роль в метаболизме метана у бактерий [15]. Производные порфирина, содержащие кобальт, – витамин B₁₂, недостача которого может спровоцировать анемию, нарушение функции мозга и нервной системы [1] (рис. 2). Единственный из известных порфиринов живых организмов, содержащий медь, это ярко-красный пигмент турацин, обнаруженный только в перьях экзотической африканской птицы турако.

Согласно биогенной теории, металлопорфирины никеля и ванадия образовались в нефтях в процессе многоступенчатого замещения меди в ее комплексах и железа и магния в гемах и производных хлорофилла. Однако жизненно важные металлопорфирины, в том числе гемоглобин, как и хлорофилл, в составе нефти никогда не были обнаружены. Порфирины могут быть абиогенного происхождения: они синтезируются в соответствующих условиях и присутствуют в мантийных ксенолитах, а также входят в состав метеоритов [6].

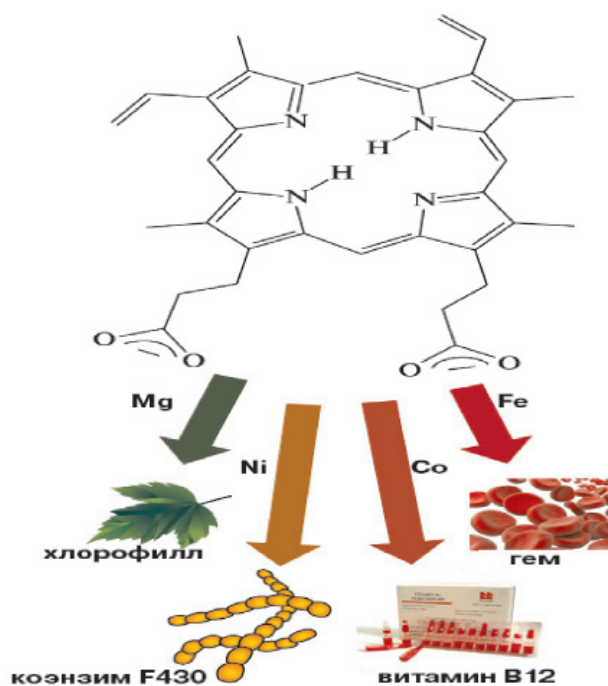
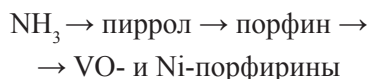


Рис. 2. Жизненно важные металлопорфирины

В мантийных флюидах наряду с CH_4 , S, N и NH_3 присутствуют также V и Ni [4, 6]. Исходя из концепции о мантийном происхождении нефти, образование N-содержащих структур и, в частности, VO- и Ni-порфиринов в процессе эволюции глубинных флюидов вполне допустимо [10–14].



Основными факторами, определяющими набор металлокомплексов геопорфиринов, являются, во-первых, количество и химические свойства металлов и, во-вторых, термодинамическая и кинематическая стабильность отдельных металлопорфиринов в геологических условиях. Так, в восстановительных условиях нефтеобразования возможно наличие в этих условиях катионов кобальта, скандия, марганца, цинка, железа, ванадия и никеля [13]. Из этих ме-

ядра. Металлопорфириновые комплексы присутствуют в природных битумах в количестве до 1 мг/100 г, а в высоковязких нефтях – до 20 мг/100 г нефти; установлено, что 40% ванадилпорфиринов сосредоточено в дисперсных частицах, а оставшаяся их часть (и никельпорфирины тоже) содержится в дисперсной среде. Кстати, оба вида металлопорфиринов в составе асфальтенов вносят значительный вклад в поверхностную активность нефтей. В сернистых нефтях больше порфиринов в виде ванадиевого комплекса, а в малосернистых и особенно богатых азотом нефтях преобладают никелевые комплексы. Их концентрации одного порядка. Около 5–10% порфиринов нефти более конденсированные по отношению к алкилпорфиринам. Этим соединениям приписаны структуры бициклоалканопорфиринов, бензопорфиринов, циклоалканомонобензопорфиринов.

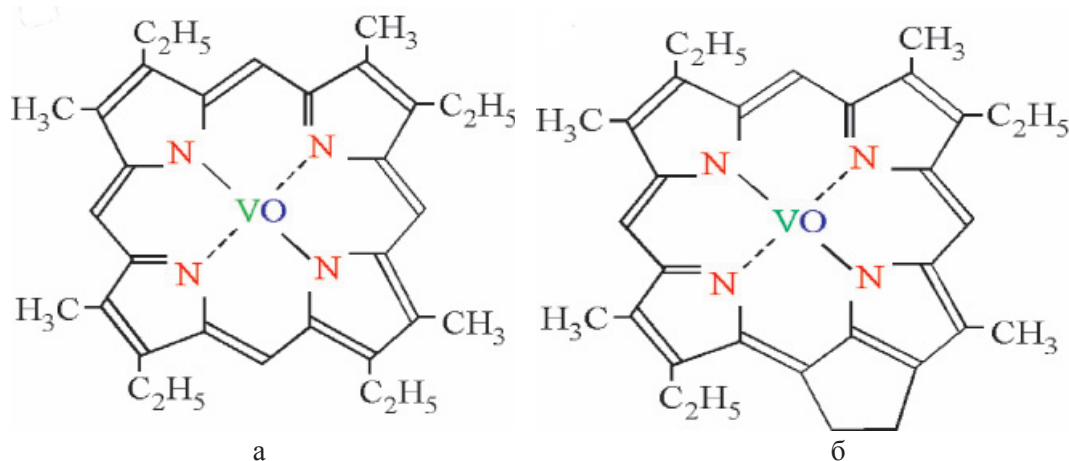


Рис. 3. Структурные формулы:
а – этиопорфирина ванадия; б – дезоксофиллоэритропорфирина ванадия

таллов наименьшим радиусом характеризуются катионы никеля и ванадия и вследствие этого они легко внедряются внутрь порфиринового макроцикла нефти. Катионы никеля и ванадия обладают наивысшей энергией стабилизации лигандов в плоскоквадратных и октаэдрических системах и наиболее благоприятными электронными конфигурациями для комплексообразования с тетрапирролами. То есть образование металлокомплексов порфиринов с никелем и ванадием выгодно с энергетической точки зрения [2].

В природных нефтях преобладают металлоэтиопорфирины и металлодезоксофиллоэритроэтиопорфирины, содержащие изоциклическое кольцо, и с Ni^{2+} и $-\text{VO}^{2+}$ (рис. 3) в центре порфиринового

Следует особо отметить, что среди порфиринов биологического происхождения соединения с такими структурными особенностями не обнаружены. Металлопорфирины, имеющие в основе все пять перечисленных структур, представлены в нефти в виде непрерывных изобарических серий. Начальные их члены содержат обычно 5–7 алкильных атомов углерода в боковых заместителях порфинного цикла, конечные – до 25–30. Максимальное содержание в каждом ряду приходится обычно на гомологи с 10–13 алкильными углеродными атомами [3].

Порфириновые комплексы нефти обладают каталитической активностью. Они играют определенную роль в процессе генезиса нефти. В работе [9]

установлено, что ванадилпорфириновые комплексы, синтезированные на основе нефтяных металлопорфириновых концентратов, стимулируют эпоксицирование в процессе оксигенирования олефинов. Показано, что выходы полученных оксиранов в зависимости от строения олефинов составляют 38–75%. Предложен механизм эпоксицирования при оксигенировании олефинов в присутствии ванадилпорфириновых комплексов, допускающий образование протонированного дикислородного адукта, в качестве промежуточного комплекса. В работе [8] показано, что в присутствии каталитической системы никель-порфириновый комплекс и бутиллития активно идет димеризация 1-бутена.

Мы предполагаем, что никелопорфирины участвуют в образовании метана и других углеводородов, а также они играют определенную роль в реакциях диспропорционирования водорода в процессе генезиса нефти.

Список литературы

1. Абызгильдин Ю.М., Михайлюк Ю.И., Яруллин К.С., Ратовская А.А. Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей. – М.: Наука, 1977. – 88 с.
2. Аскарлов К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. – М.: Наука, 1985. – 333 с.
3. Галинская Л.Г. Спектры ЭПР комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов // Журнал структурной химии. – 2008. – Т.49. – С. 259–268.
4. Зубков В.С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы C–H–N–O–S в РТ-условиях верхней мантии // Геохимия. – 2001. – № 2. – С. 131–145.
5. Кудрявцев Н.А. Генезис нефти и газа. – Л.: Недра, 1973. – 216 с.
6. Лурье М.А., Шмидт Ф.К. Конденсированные превращения эндогенного метана под воздействием серы – возможный путь генезиса нефти // Российский химический журнал. – 2004. – Т. 48. – № 6. – С. 135–147.
7. Милордов Д.В., Якубов М.Р., Якубова С.Г., Романов Г.В. Экстракция порфиринов кислотами из смол и асфальтенов нефти с повышенным содержанием ванадия // материалы VIII Международной конференции «Химия нефти и газа». – Томск, 2012. – С. 521–523.
8. Мираламов Г.Ф. Димеризация 1-бутена в присутствии каталитической системы никель-порфириновый комплекс и бутиллития // Нефтегазовые технологии. – 2005. – № 1. – С. 72–73.
9. Мираламов Г.Ф., Мамедов Ч.И. Каталитическое эпоксицирование олефинов в присутствии ванадилпорфиринового комплекса // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – № 1. – С. 28–30.
10. Несмиянов А.Н., Несмиянов Н.А. Начала Органической химии. – М.: Химия, 1970. – Т.2. – 824 с.
11. Симонян Г.С., Пирумян Г.П. Роль азота в генезисе нефти // Фундаментальные и прикладные проблемы науки: сб. научных трудов. – М.: РАН, 2013. – С. 142–151.
12. Симонян Г.С. Новый возможный путь образования нефти // Современные наукоемкие технологии. – 2014. – № 4. – С. 175–176.
13. Симонян Г.С. Роль порфиринов в генезисе нефти // Интеграция науки и образования в вузах нефтегазового профиля: материалы международной научно-методической конференции. – 2014. – Уфа, РИЦ УГНТУ, 2014. – С. 147–150.
14. Симонян Г.С. Эндогенное образование ванадиевых руд и нафтидов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 5 – С. 273–275
15. Сид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия/перевод с английского. – М.: ИКЦ Академия, 2007. – Т. 1. – 480 с.