

УДК 66.097:547.912

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ НЕФТЯНЫЕ АЛКИЛТОЛУОЛЫ: ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ПРЕОБРАЗОВАННОСТИ

© 2015 г. С. Б. Остроухов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Филиал ООО “ЛУКОЙЛ-Инжиниринг” ВолгоградПИПИморнефть, Волгоград

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, геологический факультет

E-mail: ostso@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2014 г.

Рассмотрены вопросы, связанные с состоянием термодинамического равновесия изомеров высокомолекулярных алкилтолуолов нефтяного ряда с алкильной цепью нормального строения (нАТ). Предложены решения, позволяющие графически оценить уровень их термодинамической преобразованности. Установлен диапазон термодинамического изменения нАТ. Показано, что общепринятая базовая кинетическая модель изомеризации не полностью описывает закономерности, имеющие место в природе. Синтезированы и изомеризованы соединения алкилтолуолов состава  $C_{14}$ ,  $C_{18}$  и  $C_{22}$  для установления состояния термодинамического равновесия их в смеси.

**Ключевые слова:** нефти, алкилбензолы, алкилтолуолы, изомеры, термодинамическое равновесие, геохимия.

DOI: 10.7868/S0028242115030090

Алкилтолуолы с алкильной цепью нормально-го строения широко представлены в нефтях всеми тремя теоретически возможными гомологическими рядами состава  $C_8$ – $C_{30}$ , из которых к настоящему времени хорошо изучены только первые члены каждого ряда (ксилолы) [1, 2, 3]. Этому способствовала их высокая концентрация в нефти и простота анализа [4]. Полученные данные о степени близости к термодинамическому равновесию состава ксилолов и их интерпретация, включающая положения об их происхождении, распространяются, как правило, на остальные нАТ, что вызывает сомнение в обоснованности этого действия. В то же время, те немногочисленные исследования моноароматических соединений, в которых рассматривали высокомолекулярные нАТ, сводятся в основном к характеристике распределения членов гомологических рядов, а также к соображениям общего порядка, на основании которых сформулированы некоторые представления об их происхождении [5–8]. При этом не учитываются ни характеристики состояния флюида, ни тип исходного вещества, ни степень его преобразованности. Эти исследования не нашли дальнейшего практического применения. Таким образом, хотя информативность данных о составе высокомолекулярных нАТ для решения ряда ключевых задач в геохимии нефти представляется достаточно высокой, их потенциал фактически еще не оценен.

В настоящей работе изучены высокомолекулярные нАТ  $C_{12}$ – $C_{30}$  нефтей и битумоидов рассеянного органического вещества (РОВ). Основное внимание уделено оценке на основании их состава

и степени термодинамической преобразованности флюида. Традиционно эта задача решается, исходя из соотношения между изомерами группы насыщенных полициклических и полиароматических соединений. То, что нАТ не являются сопутствующими продуктами при образовании и последующей трансформации соостава данных соединений, а генерируются и преобразуются в результате иных химических процессов, позволяет надеяться на получение независимых характеристик при оценке степени термокаталитической преобразованности флюида, отражающих те аспекты, изучение которых недоступно при существующих подходах к исследованию нефти и РОВ пород.

Поскольку, в отличие от ксилолов [9–11], термодинамически равновесные концентрации изомеров высокомолекулярных нАТ в литературе не описаны, возникла необходимость в проведении работ по их установлению.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Анализ концентраций нАТ.** Анализ ароматических соединений выполняли на хроматомасс-спектрометре “Helett Packard” с колонкой HP-1-MS (30 м × 0.25 мм) в режиме линейного программирования температуры (3 мин 45°C, от 45°C до 310°C скорость нагрева 3°C/мин, время термостатирования при 310°C 30 мин).

Определение соотношений между изомерами нАТ в смесях проводили методами ГЖХ и ХМС. При ГЖХ-анализе хорошие результаты получены

Результаты изомеризации модельных соединений нАТ

Изомер	Содержание (состав), %															
	ксилолы				нАТ										эАБ	
	C <sub>8</sub>				C <sub>14</sub>				C <sub>18</sub>				C <sub>22</sub>		C <sub>18</sub>	
	исходные	изомеризат	исходные	изомеризат	исходные	изомеризат	исходные	изомеризат	исходные	изомеризат	исходные	изомеризат	исходные	изомеризат	исходные	изомеризат
<i>орто</i>	91	17	10	18	97	18	40	19	98	18	52	20	54	19	82	20
<i>мета</i>	7	63	12	62	2	62	12	61	1.5	62	25	61	30	61	11	60
<i>пара</i>	2	19	82	20	1	20	48	20	0.5	20	23	19	20	20	7	20

при использовании амплитуд пиков соединений на хроматограммах. При анализе методом ХМС использовали сумму интенсивностей основных фрагментных ионов нАТ с  $m/z + 105$  и  $106$ , доля которой от полного ионного тока, как показано в [12], практически не зависит от размера *n*-алкильного заместителя в рассматриваемом нами диапазоне молекулярных масс. Анализом эталонных смесей изомеров разной молекулярной массы доказана хорошая сходимость результатов, получаемых обоими методами. Значения концентраций нормировали, принимая их сумму для всех трех изомеров одной молекулярной массы за 1 или 100%.

**Изомеризация нАТ.** Сырьем для изомеризации служили смеси изомеров C<sub>8</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub> и C<sub>22</sub> разного состава (табл. 1). При выборе первичных соотношений соединений в смеси принимали в расчет тот факт, что согласно существующим представлениям, собственно генерация нАТ дает главным образом *о*-изомеры. Поскольку целью данной работы было установление конечного соотношения концентраций изомеров в жидкой фазе, реакцию проводили до полного концентрационного равновесия. Доказательство его достижения – одинаковые концентрации изомеров при разных первичных соотношениях компонентов. Термобарические условия изомеризации: постоянная температура 30°C и атмосферное давление.

Условия изомеризации высокомолекулярных нАТ были приняты по результатам изомеризации ксилолов. В качестве катализатора использовали AlBr<sub>3</sub> (апротонная кислота Льюиса) в количестве 1 мас. % от реакционной смеси. При более высокой концентрации катализатора увеличивался выход побочных продуктов, что негативно сказывалось на результатах эксперимента. Учитывалась повышенная кислотность катализатора, приводящая к увеличению растворимости в нем *м*-изомера, также сказывающейся на качестве получаемых продуктов. Выбор катализатора с сильными каталитическими свойствами связан с необходимостью обеспечения достаточной скорости реак-

ции. Использование природных катализаторов для достижения состояния равновесия требует высокой температуры и времени изомеризации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Термодинамическая характеристика нАТ.** Значения равновесных концентраций для высокомолекулярных нАТ в литературных источниках не найдены. Поэтому проведена серия экспериментов по равновесной изомеризации модельных смесей нАТ состава C<sub>14</sub>, C<sub>18</sub> и C<sub>22</sub> с разным начальным содержанием изомеров, полученных по схеме, описанной в работе [12]. Необходимо отметить, что в представленной работе не ставилась задача установления тонкостей процесса изомеризации высокомолекулярных нАТ, как во времени, так в зависимости от свойств катализатора и температуры. Не рассматривается и кинетика реакции, поскольку интерес представлял исключительно конечный состав изомеров при разной молекулярной массе. Состав смесей изомеров нАТ и эАБ (этилалкилбензола) до и после их изомеризации приведен в таблице.

Данные таблицы позволяют установить степень зависимости равновесных концентраций изомеров от длины *n*-алкильной цепи заместителя. Для этого рассмотрены концентрации каждого изомера как функции длины цепи. Выбор вида функции, аппроксимирующей опытные данные, определялся тем, что, как известно, различия любых свойств соседних членов гомологического ряда меняются тем медленнее, чем длиннее цепь. Поэтому в качестве таких функций рассматривали логарифмическую и степенную. Показано, что результаты расчетов средних по тренду значений во всем диапазоне размеров молекул нАТ до C<sub>30</sub> практически от вида функции не зависят (разница – менее 0.02 абс. % что много меньше ошибки измерения). В основном диапазоне молекулярных масс нАТ (C<sub>14</sub>– C<sub>30</sub>), рассматриваемом в данной работе, равновесные концентрации всех изо-

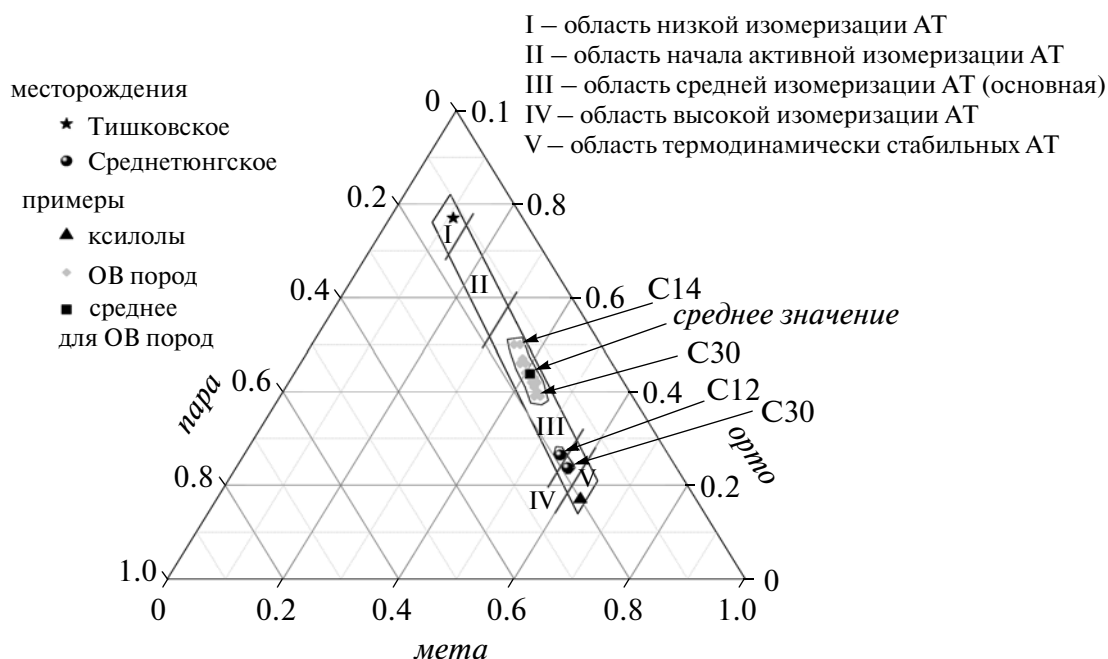


Рис. 1. Положение нефтей и ОВ пород исходных по данным нАТ на треугольной диаграмме в координатах “мета-, орто-, пара”.

меров можно считать не зависящими от размеров молекул: для *o*-изомера — 19.0% (для  $C_{14}$  — 18.7%,  $C_{30}$  — 19.3%, т.е. отклонения от среднего укладываются в интервал  $\pm 0.3$  абс. %), для *m*-изомера — 60.3 ( $\pm 0.3$ %), для *n*-изомера — 19.7% (величина, постоянная во всем диапазоне молекулярных масс от  $C_8$ ). С учетом ошибок измерения можно полагать, что приведенные средние отклоняются от истинных значений не более чем на 0.5 абс. %. Для ксилолов же величины достоверно иные — 17.5% *o*-изомера и 62.8% *m*-изомера, хотя разница и невелика.

Поскольку по разным оценкам температурный диапазон нефтеобразования и условий залегания нефтей превышает 100°C, оценено изменение равновесных концентраций с ростом температуры ( $T$ ). Для ксилолов экспериментальные точки для констант равновесия  $K$  в парах *орто*-/*мета*- и *орто*-/(*мета*- + *пара*-) (т.е. к сумме продуктов изомеризации) в диапазоне  $T = 303$ –600 К (данные при 500 К и 600 К заимствованы из [3]) в координатах  $\ln K_i$ ,  $1/T$  хорошо ложатся на прямые (по три точки на прямую). Из уравнения этих прямых вычислены равновесные концентрации ксилолов в интервале температур 50–170°C; верхняя граница соответствует наибольшей из принятых оценок максимальной температуры нефтеобразования. Так, для 50°C получено (последовательно *орто*-, *мета*-, *пара*-изомеры (%): 18.0, 61.3, 20.7; для 100°C — 19.3, 58.8, 21.9; для 170°C — 20.6, 56.4, 22.9. Наблюдаемые в нефтях вариации концентраций изомеров ксилолов (напр., в [3])

намного превосходят наибольшую разницу равновесных концентраций во всем диапазоне значимых температур, так что ее в большинстве случаев можно не учитывать, принимая средние по температурному интервалу значения.

Поскольку зависимость равновесных концентраций от размеров молекул в гомологическом ряду при 303 К слабо выражена, можно предположить, что изменение этих концентраций с ростом  $T$  при любой молекулярной массе в рассматриваемом диапазоне окажется примерно таким же, как для ксилолов. А т.к. для нАТ  $C_{14}$ – $C_{30}$  различия концентраций изомеров и между нефтями, и между битумоидми РОВ весьма велики (см. ниже, рис. 4), в первом приближении тоже можно ограничиться средними значениями, равными 21%, 57%, 22% (*орто*-, *мета*-, *пара*-, соответственно).

**Состав нАТ в нефтях и РОВ пород.** Как было отмечено выше, основным продуктом первичных реакций образования нАТ в породах является изомер с *орто*-положением заместителей в бензольном кольце. В дальнейшем по мере преобразования ОВ в природной среде происходит его изомеризация в *m*- и *n*-изомеры. Если образование *o*-изомера разделено в пространстве или во времени с процессами изомеризации или протекает намного медленнее последних, реакция изомеризации может быть кинетически описана как обратимая реакция первого порядка, в которой исходным является *o*-изомер, а под концентрацией продукта реакции подразумевается суммарная концентрация *m*- и *n*-изомеров.

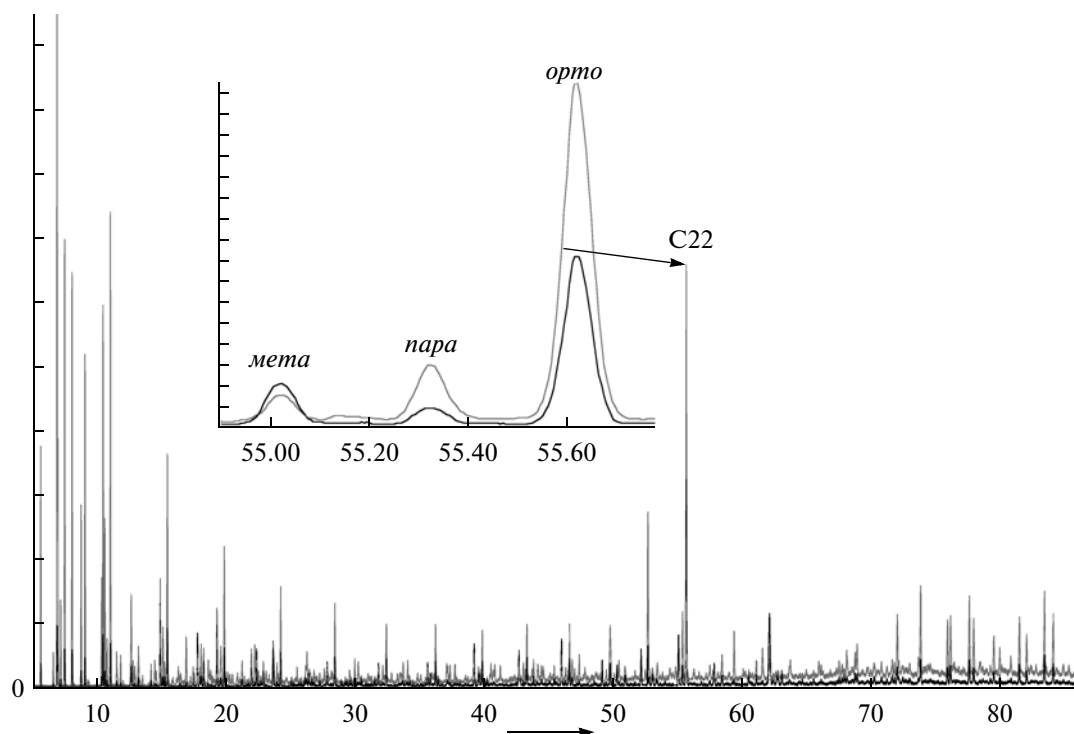


Рис. 2. Масс-фрагментограммы, построенные по фрагментным ионам  $m/z$  105 и 106, отражающие нАТ в составе нефти Тишковского месторождения.

Полные данные о составе нАТ в нефтях и РОВ в зависимости от задачи могут быть представлены несколькими способами. При нормировке суммы изомеров нАТ определенной молекулярной массы к 100% (или к 1) удобно использовать треугольные диаграммы с координатами – доли орто-, мета- и пара-изомеров  $C_i$ -нАТ ( $i$  – число С-атомов в молекуле). Если соотношения между изомерами в пробе не зависят от молекулярной массы, на диаграмме это отобразится единственной точкой, характеризующей нАТ объекта в целом. Примером такого флюида является нефть Тишковского месторождения (Белоруссия; рис. 1). Ее масс-фрагментограмма представлена на рис. 2. В противном случае образцу будет соответствовать набор точек, распределенных в некоторой области (нефть Среднетюнгского месторождения, Якутия, масс-фрагментограмма которого приведена на рис. 3, и образец битумоида, рис. 1). Верхняя вершина диаграммы соответствует веществу, не затронутому изомеризацией (имеется только *o*-изомер). Состоянию равновесия для нАТ  $C_{14}$ – $C_{30}$  – точка с координатами *o*-изомер – 21%, *m*-изомер – 57, *n*-изомер – 22%; для ксилолов равновесная точка слегка сдвинута. Выделенная четырехугольная зона на том же рисунке соответствует наблюдавшимся в нефтях и ОВ в широком диапазоне их преобразованности значениям относительных концентраций нАТ и ксилолов. Ее границы: *m*-изомеры – 0.08–0.64, *o*- – 0.16–0.82, *n*- – 0.1–0.22.

Для удобства оценки состояния флюида зону можно условно разбить на 5 областей: область I (низкая изомеризация нАТ), ее границы: *m*-изомер – 0.08–0.14, *o*- 0.69–0.82, *n*- – 0.1–0.16; область II (начало активной изомеризации нАТ) с границами: *m*- 0.14–0.30, *o*- 0.52–0.76 и *n*- – 0.1–0.18; область III (средняя изомеризация нАТ) ограничена значениями: *m*- 0.30–0.56, *o*- 0.23–0.58 и *n*- 0.11–0.21; область IV (высокая изомеризация нАТ), ограничена значениями: *m*- 0.56–0.60, *o*- 0.18–0.3 и *n*- 0.14–0.21; область V (термодинамически стабильные нАТ) ограничена значениями: *m*- 0.60–0.64, *o*- 0.16–0.26 и *n*- 0.15–0.22.

К области I в основном относятся продукты пиролиза, проведенного при мягких условиях термического воздействия на кероген и небольшом времени экспозиции процесса. Нефти с таким содержанием изомеров нАТ встречаются крайне редко. К областям II и III попадает примерно по половине исследованных нефтей. Нефти с  $C_{14+}$ -нАТ, лежащими в области IV, встречаются очень редко. К последней области (V) попадают, как правило, ксилолы бензиновых фракций нефтей. Для высокомолекулярных нАТ она, согласно полученным данным об их равновесных концентрациях, является запрещенной. То, что нефти с  $C_{14+}$ -нАТ как низкой, так и высокой степени изомеризации встречаются крайне редко, представляется весьма важным для понимания условий формирования и преобразования состава

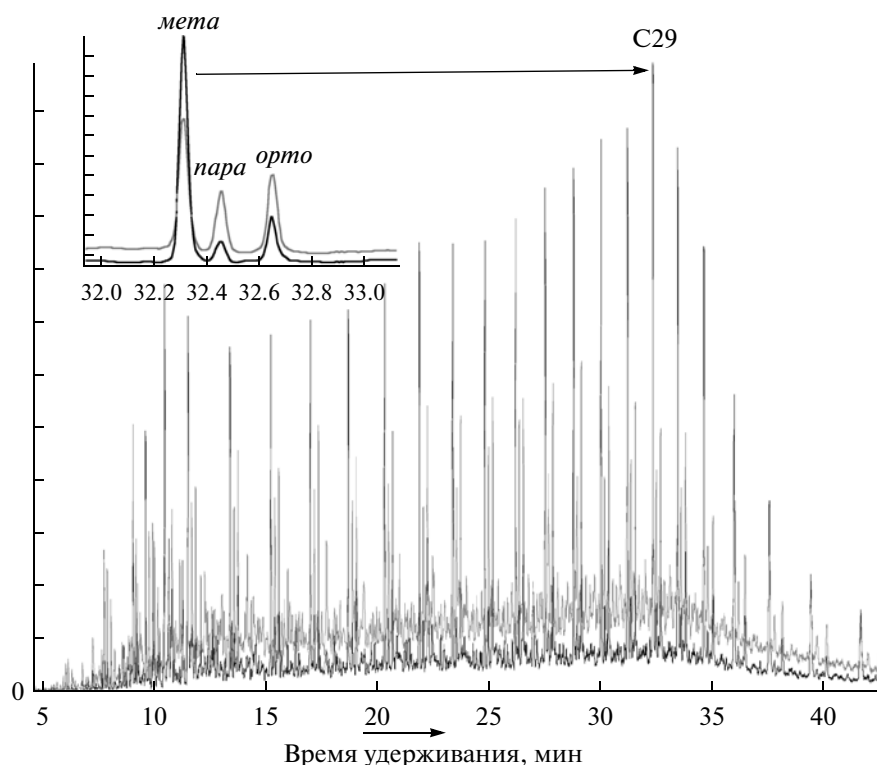


Рис. 3. Масс-фрагментограммы, построенные по фрагментным ионам  $m/z$  105 и 106, отражающие НАТ в составе нефти Среднетюньгского месторождения.

нефтей в залежах. Вместе с тем и эти крайние случаи представляют большой интерес, т.к. указывают на реализацию в природных обстановках весьма разнообразных термодинамических условий. В качестве примера таких редких флюидов можно привести нефти Тишковского месторождения При-

пятского бассейна (республика Беларусь) (рис. 1) и Среднетюньгского месторождения (Вилуйская нефтегазовая область, Якутия).

Анализ степени термодинамической преобразованности членов рядов НАТ в нефтях и РОВ выявил широкий набор закономерностей в их состоянии, обусловленных многофакторными природными процессами. Это отражается как на средних значениях для ряда НАТ состава  $C_{12}-C_{30}$ , так и на поведении отдельных групп изомеров. В первую очередь это касается того, насколько близки степени их преобразованности в низко- и высокомолекулярных областях. В связи с этим возникает вопрос: единую степень преобразованности или разную должны иметь НАТ единой природы образования в составе флюида. Ответ на данный вопрос можно найти при исследовании нефтей и РОВ пород.

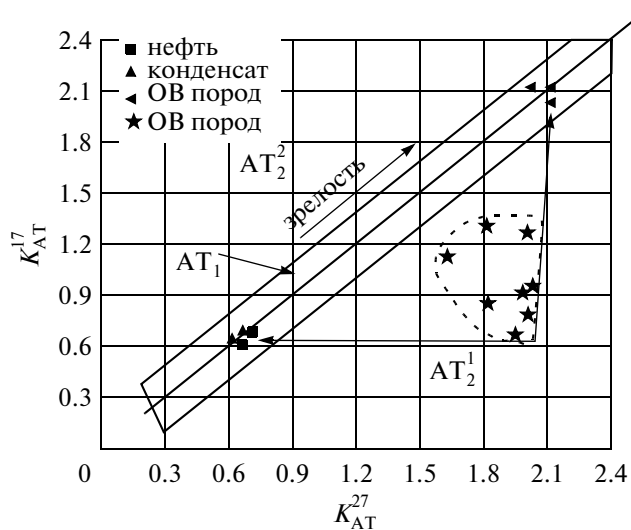


Рис. 4. Размещение образцов нефти и РОВ пород отложений Северного Каспия на графике в координатах " $K_{AT}^{17} - K_{AT}^{27}$ ".

Анализ соотношений между концентрациями изомеров в диапазоне  $C_{12}-C_{30}$  природных флюидов позволяет по степени преобразованности разбить их на две основные группы. Первую группу ( $AT_1$ ) составляют флюиды, имеющие одинаковую степень преобразованности изомеров НАТ во всем диапазоне молекулярных масс, вторую ( $AT_2$ ) — флюиды с разной степенью преобразованности. Предварительно можно предположить наличие двух подгрупп, в одной из которых термодинамиче-

ская преобразованность растет с увеличением длины алкильного заместителя ( $AT_2^1$ ), а во второй — падает ( $AT_2^2$ ).

На рис. 1 в качестве примера представлено положение изомеров состава  $C_{12}$ – $C_{30}$ -нАТ для одной нефти и состава  $C_{14}$ – $C_{30}$  для одного образца РОВ породы на треугольной диаграмме в координатах “*мета*-, *орто*-, *пара*”. Как следует из диаграммы, группы изомеров нАТ, представляющие РОВ, распределились в достаточно широком интервале значений. По характеру их распределения РОВ уверенно относится к типу  $AT_2^2$ . В нефти разброс значений небольшой (менее 5 %) без однозначно выраженной зависимости от молекулярной массы; она относится больше к типу  $AT_1^1$ , чем к  $AT_2^2$ .

Для отнесения нефти или РОВ к той или иной подгруппе удобно использовать набор коэффициентов, характеризующих соотношение изомеров нАТ в низкомолекулярной и высокомолекулярной областях. Учитывая точность измерений концентраций нАТ, такими коэффициентами могут быть  $K_{AT}^{17}$  и  $K_{AT}^{27}$ , равные отношению суммы *мета*- и *пара*-изомеров к *орто*-изомеру  $C_{17}$  и  $C_{27}$ , соответственно. Исходя из кинетики процесса изомеризации (см. выше), это отношение наиболее оправдано. Также возможно использование в качестве коэффициента только отношения *мета*- к *орто*-изомеру. В том случае не используется *пара*-изомер, поскольку его концентрация изменяется в небольшом интервале значений и не оказывает существенного влияния на оценку термодинамической стабильности. Группы изомеров  $C_{17}$  и  $C_{27}$  выбраны исключительно исходя из представительности их значений в составе гомологических рядов нАТ и меньшей погрешности измерений, особенно для РОВ пород. Чувствительность метода высокая, позволяющая в пределах 10 членов ряда уверенно охарактеризовать имеющие закономерности. При этом не исключается использование групп и другого состава, характеризующих термодинамическое состояние исследуемого флюида. В качестве примера использования коэффициентов на рис. 4 представлен график в координатах “ $K_{AT}^{17} - K_{AT}^{27}$ ” с нанесенными на нем значениями нефти месторождений Северный Каспий и образцов ОБ пород из продуктивных и сопряженных с ними отложений.

При одинаковой степени термодинамической преобразованности всех групп изомеров в гомологическом ряду нАТ состава  $C_{12}$ – $C_{30}$  величины коэффициентов  $K_{AT}^{17}$  и  $K_{AT}^{27}$  близки между собой и располагаются вблизи прямой  $K_{AT}^{17} = K_{AT}^{27}$  в широ-

ком диапазоне значений от 0.3 до ~3.8. По мере увеличения преобразованности нАТ точка на графике закономерно сдвигается вдоль этой прямой от начала координат к правому верхнему углу графика. Все флюиды, расположенные вне данной прямой, которую далее будем называть прямой равных значений, автоматически попадают на графике в зону  $AT_2^2$  или в зону  $AT_2^1$ .

Все нефти и конденсаты на графике локализируются около прямой равных значений ( $AT_1^1$ ), что говорит о единой (причем — небольшой) термодинамической преобразованности всех нАТ в пределах одного флюида. Для РОВ пород наблюдается другая картина. Одна часть ОБ располагается на прямой  $AT_1^1$ , другая — вне ее, в зоне  $AT_2^2$ . Для выяснения возможных причин возникновения наблюдаемых различий между объектами необходимо детально рассмотреть основные кинетические аспекты изомеризации нАТ.

Введем следующие обозначения:  $k_{17}, k_{27}$  — константы скорости прямой реакции *орто*-изомер → *мета*- + *пара*-изомеры,  $K$  — константа равновесия (одинаковая для  $C_{17}$  и  $C_{27}$ ),  $\tau = k_{17}(1 + 1/K)t$  ( $t$  — время протекания реакции),  $a = k_{27}/k_{17}$ . Из соотношений для концентраций компонентов, участвующих в обратимой реакции первого порядка [13] после элементарных преобразований получаем:  $K_{AT}^{17} = \{(1 - e^{-\tau})/(1 - e^{-a\tau})\} \{1 + Ke^{-a\tau}/(1 + Ke^{-\tau})\} \times K_{AT}^{27}$ . Т.е.  $K_{AT}^{17}$  и  $K_{AT}^{27}$  взаимозависимы и конкретный вид графика зависимости при фиксированном  $K$  определяется величиной параметра  $a$ . В жидкофазных реакциях константы скорости в той или иной степени падают с увеличением молекулярной массы гомолога (возможно — за исключением первых членов ряда), т.е.  $a \leq 1$ . Так, для катализа бромистым алюминием имеются данные о зависимости константы скорости реакции расширения цикла *n*-алкилциклопентан → *n*-алкилциклогексан [14], где  $a \sim 0,5$ . Графики зависимости  $K_{AT}^{17}$  от  $K_{AT}^{27}$  при разных “ $a$ ” в диапазоне 0.3–1.0 и  $K = 3.8$  приведены на рис. 5.

Из представленных на рис. 5 данных следует, что для обратимой одностадийной реакции первого порядка разрешенная область положения точек на графике в координатах “ $K_{AT}^{17} - K_{AT}^{27}$ ” —  $AT_2^2$ , предельный вариант — на прямой равных значений, причем этот вариант соответствует малореалистичному случаю  $a = 1$ . Однако среди изученных объектов ни один в область  $AT_2^2$  не попал. Следовательно, принимаемая всеми базовая кинетическая модель изомеризации (замкнутая система, в реакции участвуют только определенные пары изомеров или, как в рассматриваемом случае, сводимая к таковой система) не адекватна имеющей место в природных обстановках.

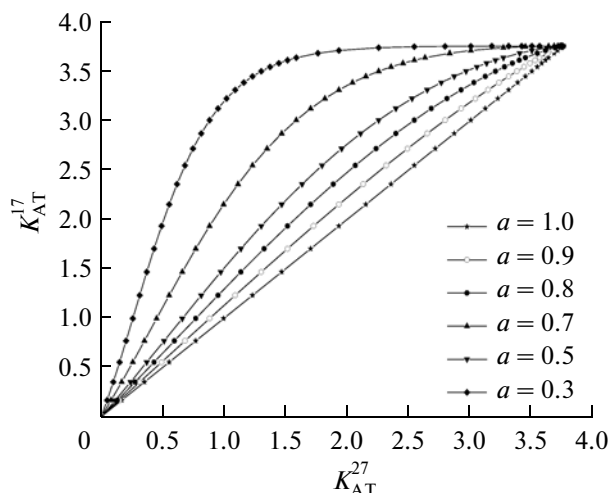


Рис. 5. Теоретические графики зависимости  $K_{AT}^{17}$  от  $K_{AT}^{27}$  при разных  $a$  и  $K = 3.76$ .

Следует подчеркнуть, что полученный вывод касается всех без исключения ранее рассматривавшихся соединений (стеранов, метилзамещенных нафталинов и т.д.), поскольку общепринятая методология принципиально не позволяет верифицировать соответствие модели описываемому на ее основе природному процессу.

Возможны два варианта изменения базовой модели. Первый предполагает нарушение условия замкнутости системы. Принимая его, флюид или РОВ следует рассматривать как двухкомпонентную смесь (“мультифлюид”), в которой одна составляющая имеет существенно меньшую степень термодинамической преобразованности вещества, чем другая. Для месторождений в акватории Северного Каспия это может быть связано с тем, что на современном этапе нефтематеринское вещество находится в активной фазе генерации битумоидов и, в частности, нАТ. По принятому механизму основным продуктом генерации в группе изомеров является *орто*-изомер. В процессе миграции данные продукты проникают в залегающие выше пласты, не успевая существенно продвинуться к термодинамическому равновесию. При наличии в пластах сингенетичных нАТ получается углеводородная смесь, что и отражается на графике рис. 4. То есть в акватории Северного Каспия мы наблюдаем внедрение в состав пород с более высокой преобразованностью нАТ (генерация в более раннее время) менее преобразованных соединений современной генерации.

Для нефтематеринской породы возможен иной вариант изменения базовой модели. А именно, кинетическую схему можно дополнить “стадией” образования *орто*-изомеров из керогена. Эта “стадия”, естественно, включает неопределенное число неизвестных реакций, что, как

известно, не мешает говорить о ее скорости как о скорости образования *орто*-нАТ (при этом о константе скорости следует говорить только как об эффективной, но это не имеет принципиального значения, поскольку о концентрации керогена ничего не известно). Главное же – эта стадия необратима. Вторая стадия сохраняется – обратимая изомеризация, для которой известна константа равновесия  $K$ . Если скорость первой стадии для  $C_{17}$ -нАТ существенно превышает таковую для  $C_{27}$ -нАТ, то возможно существование в течение определенного периода времени гомологических рядов нАТ, у которых  $K_{AT}^{17} < K_{AT}^{27}$ . Предварительный анализ показал, что в этом варианте разница между  $K_{AT}^{17}$  и  $K_{AT}^{27}$  может быть двухкратной и более, что и наблюдается в некоторых образцах РОВ (рис. 4). Детальный анализ каждого из вариантов изменения базовой кинетической модели требует отдельного рассмотрения.

Автор выражает глубокую благодарность О.Н. Чалой и И.В. Гончарову за предоставленный материал по нефтям Среднетюньгского и Тишковского месторождений.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордадзе Г.Н., Абрютин Н.Н., Петров Ал.А. // Геология нефти и газа. 1986. № 3. С. 29.
2. Гордадзе Г.Н., Соломатина И.П. // Нефтехимия. 1992. Т. 32. № 5. С. 426.
3. Гордадзе Г.Н. Термолиз органического вещества в нефтегазопроисковой геохимии. М.: ИГиРГИ, 2002. 336 с.
4. Гордадзе Г.Н., Петров Ал.А. Инструкция по определению ароматических углеводородов состава  $C_8$  в нефтях в конденсатах методом газожидкостной хроматографии // РД-39-111205-84. М.; ИГиРГИ, 1985.
5. Головки А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С. // Геохимия. 2000. № 3. С. 282.
6. Воронцовская Н.Г., Головки Ю.А., Певнева Г.С., Головки А.К. // Геохимия. 2009. № 8. С. 890.
7. Sinninghe Damste' J.C., Kock-Van Dallen A.C., Albrecht P.A. and De Leeuw J.W. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 3677.
8. Ellis L., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 24. P. 5133.
9. Allen R.H., Yats L.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. P. 5289.
10. Mc Caulay D.A., Lien A.P. // J. Amer. Chem. Soc. 1952. V. 74. P. 6246.
11. Нестеров И.А., Нестерова Т.Н., Рошупкина И.Ю. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 6. С. 441 // Petrol. Chemistry. 2008. V. 48. № 6. P. 441.
12. Остроухов С.Б., Арефьев О.А., Пустильникова С.Д., Забродина М.Н., Петров Ал.А. // Нефтехимия, 1983. Т. 23. № 1. С. 20. // Petrol. Chemistry. 1983. Т. 23. № 1. P. 20.
13. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984. 463 с.
14. Петров Ал.А. Химия нафтен. М.: Наука, 1971. С. 149.