

УДК 553.98(470.4/5)

НОВАЯ РЕАКЦИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ СОСТАВА НЕФТЕЙ: ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

© 2025 г. М. Б. Смирнов*, Н. А. Ванюкова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: m1952s@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024 г.

После доработки 11.11.2024 г.

Принята к публикации 29.11.2024 г.

Анализ состава *n*-алкилзамещенных моноциклических соединений нефтей Татарстана (*n*-алкилциклогексанов, *n*-алкилциклопентанов и *n*-алкилбензолов) позволил доказать, что при формировании состава изученных нефтей имела место ранее не фиксировавшаяся в породе реакция гидрирования ароматических углеводородов. Непосредственно доказано, что *n*-алкилциклогексаны нефтей частично образовались из присутствующих в них алкилбензолов. При этом известные из органической химии катализаторы гидрирования ароматических углеводородов либо отсутствуют в сколько-нибудь заметном количестве в нефтях (а металлы платиновой группы – и в земной коре), либо неактивны в природных обстановках. Так что на сегодня не представляется возможным указать природный катализатор для этой реакции. То есть обнаружение данной реакции демонстрирует неполноту наших представлений о катализаторах, участвующих в формировании состава нефтей. Из литературных данных следует, что Татарстан – не единственный регион, в нефтях которого указанная реакция имеет место. Показано, что при гидрировании нефти должны находиться в условиях, радикально отличающихся от тех, которые имели место при формировании их основных компонентов (кислотные катализаторы на первом этапе и их отсутствие на втором). Отсюда следует, что реакция гидрирования ароматических углеводородов в нефтях Татарстана протекает на поздних стадиях их эволюции, когда основной состав нефтей уже сформирован. Кажется разумным предположить, что гидрирование имеет место после миграции нефти из материнской породы. То есть эта реакция идет либо на путях миграции нефтей, либо в залежи.

Ключевые слова: геохимия нефти, нефти Татарстана, нефти Волго-Уральского НГБ, гидрирование ароматических углеводородов, *n*-алкилбензолы нефтей, *n*-алкилциклогексаны нефтей, *n*-алкилциклопентаны нефтей

DOI: 10.31857/S0016752525040043, EDN: FXDUKQ

ВВЕДЕНИЕ

Существующие представления о химических реакциях, приводящих к формированию наблюдаемого состава нефтей, в основном были разработаны в рамках органической теории происхождения нефти в 60–80-е гг. прошлого века (Тиссо, Вельте, 1981; Петров, 1971, 1974, 1984; Кальвин, 1971; Мартин и др., 1964); см. также (Peters et al., 2005). Согласно этим представлениям, при преобразовании биогенного органического вещества в компоненты нефтей (в первую очередь – в углеводороды) имеют место следующие типы реакций:

- элиминирования функциональных групп (дегидратации, декарбоксилирования, дезаминирования и т.п.);
- разрыва C–C-связей (то же – реакции крекинга);
- кетонизации жирных кислот с последующей деструкцией;
- циклизации, то есть образования из непредельных алкенильных цепей насыщенных циклов и образование дополнительных циклов в ароматических соединениях;
- кислотной (карбокатионной) изомеризации (насыщенных углеводородов и ароматических

соединений): формирование наборов изомеров положения, перестройка циклической части молекул, включая реакции расширения и сужения цикла (в первую очередь переходы алкилциклопентаны $\leftrightarrow$ алкилциклогексаны);

— диспропорционирования (диспропорционирования), то есть в первую очередь реакций перераспределения водорода изолированных двойных связей с образованием насыщенных структур и ароматических циклов (кроме того, возможен межмолекулярный перенос метильных групп);

— гидрирования изолированных двойных связей;

— дегидрирования (с образованием ароматических циклов);

— осернения, приводящего, как полагают, к образованию сернистых соединений нефти.

Позднее для отдельных групп соединений (пример — последовательная трансформация биогенных ароматических каротиноидов — свидетелей аноксии в фотическом слое (Koormans et al., 1996)) были обнаружены реакции специфического элиминирования отдельных фрагментов молекул. Как возможные рассматривали реакции алкилирования ароматических соединений альфа-олефинами или алифатическими радикалами, образующимися при крекинге алкильных цепей (Burnham et al., 1997; Burkle-Vitzthum et al., 2004; Domine et al., 2002; Гончаров и др., 2000), а также трансметилирование (Szczerba, Rospondek, 2010; Ellis et al., 1995). Но доказательства того, что именно эти процессы протекают в природе, отсутствуют за исключением, быть может, единственной нефти (Гончаров и др., 2000). В целом же, к концу прошлого века сформировалось представление, что химические процессы, протекающие при формировании состава нефти, и реагенты, в них участвующие, известны.

Однако позднее появились работы (Marynowski et al., 2004; Rospondek et al., 2009), в которых сообщалось об обнаружении в ископаемом ОВ фенилзамещенных нафталинов, бифенилов, фенантронов и антраценов, а также бинафтилов. Предложенная в работе гипотеза об образовании этих соединений в результате радикального фенилирования соответствующих исходных (нафталина и т.д.) наталкивается на принципиальную трудность: непонятно, что может выступать фенилирующим агентом (откуда взять радикалы бензола и нафталина при отсутствии радикалов толуола и метилнафталинов). Недавно же этот ряд соединений был найден в нефтях (Смирнов и др., 2020а), причем найдены и такие нефти, в которых перечисленных соединений в разы больше, чем хорошо известных фенантронов и хризенов — более 10 % от фракции би- + полициклоароматических соедине-

ний. Более того, в нефтях эти соединения образуют ряды до C_{10} -алкилзамещенных компонент.

Далее были найдены нефти, в которых однозначно идентифицированы продукты электрофильного метилирования ароматических углеводородов (Смирнов и др., 2020б). Показано, что продукты метилирования могут составлять десятки процентов от ароматических компонентов нефтей. Эта работа ставит вопрос: что в природных условиях может служить метилирующим агентом? Присутствие классических для органической химии реагентов (метилгалогенидов) в осадках представляется крайне маловероятным. Известны работы (Vogt et al., 1988; Kazuo et al., 1986), в которых получение ксилолов из толуола проводили при реакции с метанолом, который в принципе может существовать в осадках. Но на сегодня из природных газов метанол найден только в вулканических флюидах. Трансметилирование же, как предлагалось в (Szczerba, Rospondek, 2010; Ellis et al., 1995), не подходит, так как содержание пента- и гексаметилзамещенных бензолов, являющихся донорами метильных групп, в изученных нефтях много меньше, чем продуктов метилирования, поскольку какой-либо селективности по строению метилируемых ароматических углеводородов в (Смирнов и др., 2020б) не выявлено.

Таким образом, говорить, что нам известны химические процессы и реагенты, участвующие в них, при формировании состава нефтей, преждевременно. Более того, обнаруженное метилирование ароматических соединений делает при его наличии неработоспособными общеизвестные критерии зрелости органического вещества (Peters et al., 2005; Radke et al., 1984, 1986; Radke, 1988). Одновременно становится актуальным поиск иных неизвестных реакций формирования нефтей. Настоящая работа посвящена доказательству того, что в ряде нефтей идет реакция гидрирования ароматических соединений. При этом также появляется вопрос, на который на сегодня нет ответа: что в природных условиях может являться катализатором этой реакции?

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами изучения служили 40 образцов нефтей (возраст коллекторов — от среднего девона до среднего карбона) Татарстана. Общая характеристика структурно-группового состава нефтей бассейна приведена в (Смирнов, Ванюкова, 2015). Данные о составе биомаркеров нефтей и РОВ (в основном для территории Татарстана) представлены в (Арефьев и др., 1994; Каюкова и др., 2006; Гордадзе, Тихомиров, 2007; Гордадзе, Тихомиров, 2005; Каткова и др., 2004; Aizenshtat et al., 1998) Почти все сведения касаются состава насыщенных углеводородов. Данные о составе изученных в настоящей

работе нефтей по большому числу параметров, полученных хромато-масс-спектральным методом, приведены в (Смирнов, Полудеткина, 2018; Смирнов и др., 2018; Смирнов и др., 2019; Смирнов и др., 2020а; Смирнов и др., 2020б; Смирнов и др., 2021; Смирнов и др., 2022). Всего рассмотрены нефти 16 месторождений, для 13 из них эффект гидрирования четко фиксируется.

Нефти разделяли на силикагеле (Merck), импрегнированном AgNO_3 . При выделении фракции насыщенных углеводородов элюент — гексан, ароматических соединений — толуол. Полнота разделения подтверждена данными газохромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) с ионизацией электронами.

ГХ/МС анализ проводили на газохромато-масс-спектрометре Thermo Focus DSQ II. Использована капиллярная колонка HP-5, длина 15 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина фазы 0.25 мкм, газ-носитель — гелий. Режим работы: температура инжектора 300 °С, начальная температура печи хроматографа — 70 °С, нагрев со скоростью 2 °С/мин до 310 °С, после чего — изотерма в течение 20 мин; режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (энергия ионизации 70 эВ), температура источника 250 °С, сканирование в диапазоне 10–650 Да со скоростью 1.0 скан/с, разрешение единичное по всему диапазону масс.

Для идентификации пиков *n*-алкилциклогексанов использовали ионы с $m/z = 82, 83$, *n*-алкилциклопентанов — с $m/z = 68, 69$. Количественный

анализ *n*-алкилциклогексанов проводили с использованием площадей хроматографических пиков на хроматограммах, построенных по ионам с $m/z = 82$, *n*-алкилциклопентанов — с $m/z = 68$. Для отнесения пиков к соединениям определенной молекулярной массы использовали молекулярные ионы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано в (Смирнов и др., 2018), для изученных нефтей характерно весьма специфическое молекулярно-массовое распределение *n*-алкилбензолов (*n*-АБ). Гомологи с 21 и 23 С-атомами в молекуле по содержанию резко выделяются на фоне прочих членов ряда. Превышение концентрации в нефти указанных гомологов по сравнению с ближайшими (для C_{21} — отношение его содержания к среднему геометрическому для C_{20} и C_{22} $\text{K}_{21}^{\text{Б}}$; аналогично — для C_{23} $\text{K}_{23}^{\text{Б}}$) — от двукратного до шестикратного (рис. 1). Лишь в отдельных пробах превышения либо нет, либо оно мало (менее чем в 1.5 раза). Возник естественный вопрос: а каково молекулярно-массовое распределение двух других моноциклических *n*-алкилзамещенных углеводородов: *n*-алкилциклопентанов (*n*-АЦП) и *n*-алкилциклогексанов (*n*-АЦГ)? Стандартная для решения такой задачи процедура построения масс-фрагментограммы по характеристическим ионам (для *n*-АЦП — $m/z = 68, 69$, для *n*-АЦГ — $m/z = 82, 83$) дала следующие результаты. На хроматограммах, построенных по нечетным ионам ($m/z = 69$ и 83), доминировали пики *n*-алканов, тогда как

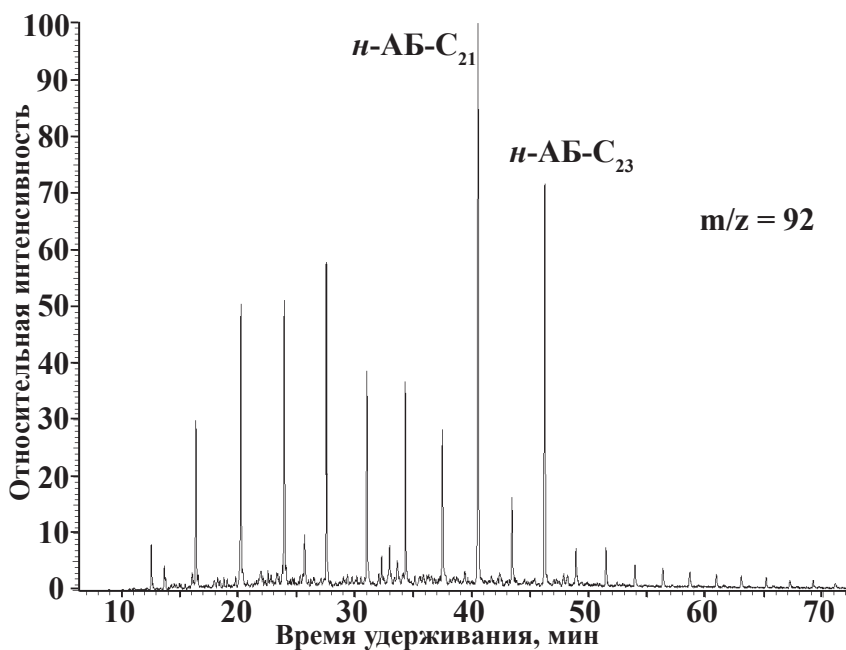


Рис. 1. Типичная хроматограмма гомологического ряда *n*-АБ, построенная по иону $m/z = 92$ для нефтей Татарстана с “фоновым” содержанием гомолога C_{19} (Смирнов и др., 2018). Отмечены выделяющиеся по содержанию гомологи C_{21} и C_{23} .

при построении по четным ионам ($m/z = 68$ и 82) пики n -алкилзамещенных моноциклов проявлялись намного лучше (рис. 2). Поэтому дальнейший анализ проводили по масс-фрагментограммам, построенным по четным ионам.

Для нефтей, как известно, стандартное молекулярно-массовое распределение n -АЦГ не отличается от такового для n -алканов, n -АЦП и n -АБ. Оно представляет собой функцию с одним максимумом и монотонным спадом в области больших значений молекулярных масс. В изученных нефтях такое стандартное распределение наблюдается для n -алканов и n -АЦП (рис. 2б). Компоненты C_{21} и C_{23} на общем фоне никак не выделяются (отношение их содержанию к среднему геометрическому содержанию соседних гомологов с точностью до ошибки измерения равно 1). Во всех же нефтях, где превышение C_{21} и C_{23} компонентов n -АБ над фоном было трехкратным и более, C_{21} и C_{23} - n -АЦГ выделялись по содержанию в большую сторону (рис. 2а). Наибольшее превышение — в 1.9 раза.

Из известных реакций (см. выше) n -АЦГ могут образоваться, во-первых, в результате циклизации альфа-олефинов, которые, в свою очередь, считаются стандартным продуктом крекинга любых компонент с n -алкильным заместителем, в первую очередь нормальных и монометилзамещенных алканов (Петров, 1974, 1984). Второй вариант — ре-

акция расширения цикла с исходными соединениями — n -АЦП (реакция обратима, при ожидаемых температурах нефтеобразования порядка 100°C равновесие смещено в сторону n -АЦГ) (Петров, 1971). Поскольку среди n -АЦП никакого превышения над общим фоном гомологов C_{21} и C_{23} в нефтях нет, второй вариант (реакция расширения цикла), очевидно, не может иметь места при образовании выделяющихся над общим фоном n -АЦГ. Также наблюдаемое для n -АЦГ молекулярно-массовое распределение нельзя объяснить реакцией циклизации. Все соединения с n -алкильными заместителями C_{20} и более, содержащиеся в нефтях в сколько-нибудь заметном количестве (включая моно- и бициклические ароматические углеводороды), демонстрируют в этой области молекулярно-массовое распределение, аналогичное распределению для n -алканов (рис. 2б). Таким образом, объяснить наблюдаемую картину n -АЦГ известными реакциями формирования состава нефтей невозможно.

Поскольку молекулярно-массовое распределение n -АЦГ внешне подобно таковому для n -АБ (рис. 2а и рис. 1), первый вопрос, который следует рассмотреть: можно ли утверждать, что между n -АБ и n -АЦГ есть генетическая связь? Если она есть, на той выборке, которая изучена в настоящей работе (40 образцов), должна однозначно фиксироваться связь между коэффициентами, показывающими

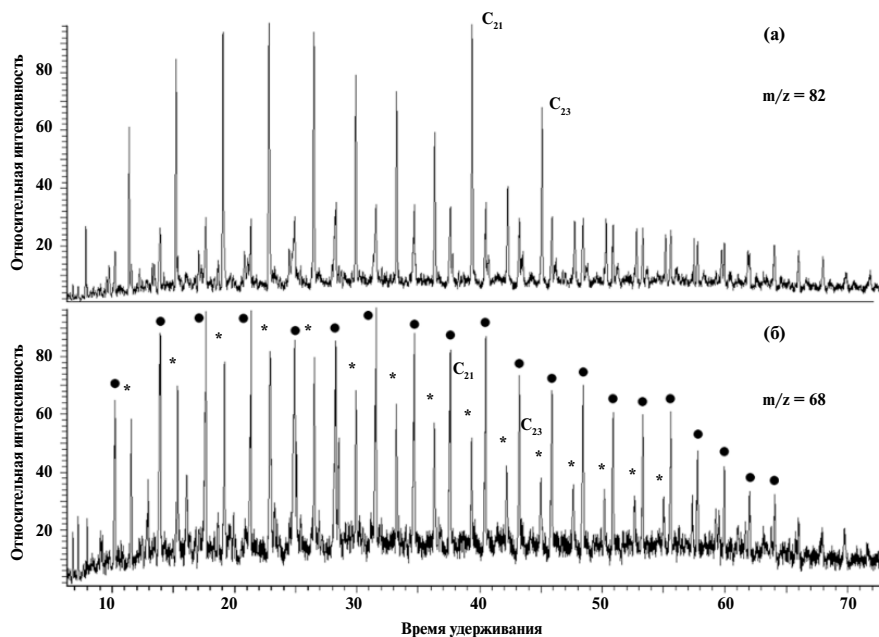


Рис. 2. Типичные хроматограммы гомологических рядов: (а) — n -АЦГ (построена по иону $m/z = 82$) и (б) — n -АЦП (построена по иону $m/z = 68$). На хроматограмме (а) пики n -АЦГ до C_{23} включительно доминирующие. Пики цикланов C_{21} и C_{23} отмечены отдельно (C_{21} и C_{23} соответственно).

превышение над общим фоном гомологов C_{21} и C_{23} n -АБ (K_{21}^B и K_{23}^B ; методику расчета см. в (Смирнов и др., 2018)) и n -АЦГ (K_{21}^G и K_{23}^G ; аналогично таковым для бензолов). Для проверки наличия или отсутствия этой связи использован аппарат корреляционного анализа.

Поскольку значения сравниваемых величин распределены не по нормальному закону, необходимо использовать методы непараметрической статистики (Орлов, 2007; Смирнов, 2013). Нами рассчитаны коэффициенты корреляции Спирмена r_s между K_{21}^B и K_{21}^G , а также между K_{23}^B и K_{23}^G . Для гомологов C_{21} получено $r_{s,21} = 0.871$, для C_{23} $r_{s,23} = 0.848$. Соотношения между указанными парами величин показаны на рис. 3.

Для целей настоящей работы основным параметром при корреляционном анализе является не сам по себе коэффициент корреляции, а так называемый уровень значимости коэффициента корреляции. Уровень значимости равен вероятности того, что при данном значении коэффициента корреляции и использованной для анализа величине выборки (40 образцов) связи между парой рассматриваемых параметров нет. Стандартно при обработке данных принимают, что две величины взаимосвязаны, если уровень значимости не более 0.05 или 0.01 (чем он меньше, тем надежнее вывод о наличии взаимосвязи). Вычисленный согласно (Харченко, 2004) уровень значимости для корреляции между парой величин K_{21}^B , K_{21}^G оказался $<10^{-16}$, между K_{23}^B и K_{23}^G — 1.55×10^{-14} , то есть меньше принимаемого как граничное значение более чем в 10^{12}

раз. Таким образом, вывод о том, что n -АБ и n -АЦГ взаимосвязаны, достоверен.

Генетическая связь между двумя рядами соединений А и Б возможна в трех случаях. Первый — ряд А образовался из Б. Второй — ряд Б — из А. И третий — ряды А и Б образовались одновременно из одного ряда исходных в результате параллельных реакций. В нашем случае если бензолы образовались из циклогексанов, то это реакция дегидрирования, как это описано у (Остроухов, 2000). Если ситуация обратная (циклогексаны из бензолов), то имеем реакцию гидрирования ароматики, о возможности которой в процессе формирования состава нефтей ничего не известно. Также ничего не известно о возможных параллельных реакциях одновременного образования n -АБ и n -АЦГ.

Для n -АБ C_{21} предложено три схемы образования (Гончаров и др., 2000; Остроухов, 2009; Иванова, Каширцев, 2010) из разных специфических биосинтезированных предшественников. Каждый из них может порождать не только n -АБ, но и соединения с большим числом ароматических циклов, что и наблюдалось (самый широкий набор — в нефтях Гватемалы, где найдены C_{21} n -алкилнафталины, фенантрены, бензтиофены и дибензтиофены (Connan et al., 1995), подробнее см. (Смирнов и др., 2018)). Для аналогичных соединений с иным числом С-атомов возможные исходные в природе не найдены, но негласно предполагается, что это те же аналоги, что и для компонентов C_{21} . Таким образом, n -АБ C_{21} и C_{23} можно рассматривать как специфические биомаркеры, происхождение которых ничего общего не имеет с прочими n -АБ. В представляющейся наиболее реалистичной схеме, предложенной С.Б. Остроуховым (Остроухов, 2009), к образованию C_{21} n -АБ приводит гидрирование сопряженных двойных связей и восстановление карбоксильной группы и группы —ОН, имеющих в исходном кортизалене. При этом бензольный цикл гидрированием остается не затронут. Более того, как было показано, в изученных в настоящей работе нефтях, помимо образования C_{21} n -АБ, идет реакция циклизации полиеновой цепи (заместителя бензольного кольца) с формированием C_{21} (и C_{23}) n -алкилнафталинов. При образовании n -АЦГ как результата гидрирования бензольного цикла кортизалена реакции циклизации полиенов невозможны, поскольку общеизвестно, что гидрирование полиенов идет несоизмеримо быстрее, чем гидрирование бензолов.

В принципе, в цитированных работах высказаны только гипотетические варианты образования, выделяющегося на общем фоне n -АБ C_{21} . Так что можно говорить о теоретически возможном конкурентном образовании гомологических рядов

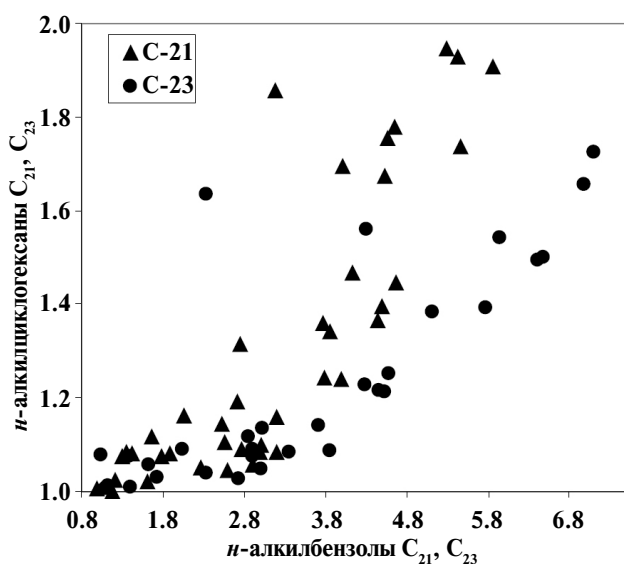


Рис. 3. Связь между парами величин K_{21}^B , K_{21}^G и K_{23}^B , K_{23}^G (обозначения — см. текст).

n-АБ и *n*-АЦГ из неизвестного исходного. Но при параллельном образовании гомологических рядов соединений А и Б из единого источника, как следует из основ химической кинетики, отношения констант скоростей для гомологов $k_{A, i-1}/k_{B, i-1} = k_{A, i}/k_{B, i} = k_{A, i+1}/k_{B, i+1}$. А константы в гомологических рядах монотонно убывают (Эммануэль, Кнорре, 1984; Холохонова, Короткая, 2004). Соответственно, отношение образующихся гомологов в обоих рядах будет одинаковым и повторяющим отношение для ряда исходных.

Из приведенных на рис. 3 данных видно, что превышение над фоном гомологов C_{21} и C_{23} в ряду *n*-АБ в несколько раз больше, чем в ряду *n*-АЦГ: в среднем значение K_{21}^B в три раза больше, чем K_{21}^G . При конкурентном же пути образования *n*-АБ и *n*-АЦГ, как сказано, это теоретически невозможно. Следовательно, наблюдаемое молекулярно-массовое распределение *n*-АБ и *n*-АЦГ в совокупности противоречит конкурентному пути их образования.

Из двух других вариантов генетической связи между *n*-АБ и *n*-АЦГ в литературе рассматривали только один: дегидрирование *n*-АЦГ до *n*-АБ (обзор работ см. в (Остроухов, 2000)). Однако наблюдаемая разница между K_{21}^B и K_{21}^G при таком направлении реакции получиться не может. Действительно, как известно (Эммануэль, Кнорре, 1984; Холохонова, Короткая, 2004), скорость любой реакции для соединений с 20 и более С-атомами монотонно слегка падает с ростом молекулярной массы (см. также пример изменения константы скорости реакции в гомологическом ряду (Петров, 1971)). В результате получить из циклогексанов C_{21} при дегидрировании бензола C_{21} в кратно большем количестве, чем из циклогексанов C_{20} и C_{22} соответствующих бензолов, невозможно. Образованию же *n*-АЦГ из *n*-АБ наблюдаемое молекулярно-массовое распределение не противоречит. Чтобы получить из распределения, представленного на рис. 1, распределение циклогексанов, приведенное на рис. 2а, достаточно принять, что наблюдаемые в нефтях циклогексаны представляют собой смесь новообразовавшихся при гидрировании бензолов и “исходных”, находившихся в нефти до начала реакции гидрирования. Естественное условие при этом — эти “исходные” имели стандартное для данного класса соединений молекулярно-массовое распределение (типа, представленного на рис. 2б распределения *n*-алкилциклопентанов). В этом случае меньшее в три раза превышение над фоном циклогексана C_{21} по сравнению с C_{21} -бензолом получается, если новообразованных (из бензолов) циклогексанов в два раза меньше, чем “исходных”.

Таким образом, полученные данные однозначно демонстрируют протекание реакции гидри-

рования ароматических углеводородов в нефтях Татарстана. Этот вывод порождает следующую проблему. Представить себе некаталитическое гидрирование ароматических углеводородов крайне сложно в условиях формирования нефтей в этом регионе (Ларочкина, 2008; Нефтегазоносность..., 2007). Большая же часть известных в органической химии катализаторов гидрирования ароматических углеводородов в основе имеют металлы платиновой группы (чаще всего платину и/или палладий) на разных подложках (классический пример — палладий на угле). Наиболее полный обзор литературы по этому вопросу из найденных нами приведен в диссертации (Широкопояс, 2014); см. также (Машковский и др., 2012). Очевидно, чего-то подобного в осадочном чехле быть не может. Кроме них, в патентной литературе описаны катализаторы на основе никеля на разных носителях (Рю Дж. Юн, 2010). Однако из приведенного в патенте (Бетчер и др., 2006) анализа патентной литературы следует, что подобные катализаторы в природных условиях неработоспособны, так как отравляются в присутствии небольших количеств серосодержащих соединений. Алумосиликаты как катализаторы для нефтей Татарстана можно не рассматривать, поскольку на сегодня общепринято (Ларочкина, 2008; Нефтегазоносность..., 2007), что эти нефти генерированы в карбонатных и силицитных отложениях доманика. Сохраняющие активность в присутствии соединений серы катализаторы на основе вольфрама (сульфиды вольфрама и никеля в соотношении 1:2, образованные *in situ* непосредственно в реакционной массе (Сизова и др., 2016)) нельзя рассматривать для нашего случая из-за практически полного отсутствия в нефтях вольфрама. В Волго-Уральском НГБ, согласно литературным данным, его среднее содержание составляет несколько миллиграммов на тонну (Хаджиев, Шпирт, 2012; Готтих и др., 2008), тогда как в (Сизова и др., 2016) речь идет о содержании катализатора на уровне порядка 1 кг на тонну реакционной массы. То есть если поток водорода для гидрирования в породе возможен (Lu Wang at al., 2023), то катализатор на сегодня не известен.

Ранее для изученных в настоящей работе нефтей было показано, что при формировании их состава имела место реакция электрофильного метилирования ароматических углеводородов (Смирнов и др., 2020б). Для протекания этой реакции необходимы кислые условия среды. Кислотный катализ стимулирует множество реакций (Петров, 1971, 1974, 1984). Среди них — реакция расширения/сужения цикла, то есть изомерный переход между *n*-АЦП и *n*-АЦГ. Таким образом, в кислой среде должно постепенно устанавливаться равновесие между циклогексанами и изомерными им циклопентанами. Соответственно, если продукты

гидрирования ароматики попадали в кислую среду, образовавшиеся в результате гидрирования циклогексаны должны были бы частично изомеризоваться в циклопентаны. Тогда в распределении гомологов *n*-АЦП по крайней мере в тех нефтях, где превышения содержания *n*-АЦГ C_{21} , C_{23} над фоном было более чем в 1.5 раза, должно также появляться превышение над фоном компонентов C_{21} и C_{23} , чего не наблюдается (рис. 2б). Следовательно, формирование основной части состава нефтей Татарстана и гидрирование ароматических углеводородов разнесены во времени.

Из сказанного следует, что гидрирование ароматических углеводородов в нефтях Татарстана протекает на поздних стадиях их эволюции, когда основной состав нефтей уже сформирован. Более того, при гидрировании нефти должны находиться в условиях, радикально отличающихся от тех, которые имели место при формировании их основных компонентов (кислотные катализаторы на первом этапе и их отсутствие на втором). Кажется разумным предположить, что гидрирование имеет место после миграции нефти из материнской породы. То есть эта реакция идет либо на путях миграции нефтей, либо в залежи.

В заключение следует отметить, что, согласно литературным данным, Татарстан — не единственный регион, в котором в нефтях фиксируется протекание реакции гидрирования ароматических углеводородов. Распределение *n*-АБ и *n*-АЦГ, аналогичное описанному в настоящей работе, найдено в нефтях Техаса (США) (Williams et al., 1988). Более того, в этих же нефтях обнаружено подобное распределение для *n*-алкилнафталинов и *n*-алкилдекалинов. К сожалению, распределение *n*-АЦП в этой работе не рассматривали, так что стадия, на которой проходит гидрирование ароматики в нефтях Техаса, установлена быть не может. В нефтях же остальных регионов, в которых были обнаружены распределения *n*-АБ с выделяющимся содержанием гомологов C_{21} и C_{23} , насыщенные углеводороды не изучали (Гончаров и др., 2000, 2003; Бушнев, Валяева, 2015; Connan et al., 1995; Остроухов, 2009; Иванова, Каширцев 2010). В свете изложенного в настоящей работе анализ молекулярно-массовых распределений *n*-АЦГ и *n*-АЦП в нефтях этих регионов (Тимано-Печорский бассейн, Томская область, Восточная Сибирь, Гватемала) представляет очевидный интерес.

ВЫВОДЫ

На материале из месторождений нефтей Татарстана доказано, что при формировании состава нефтей может протекать ранее неизвестная реакция — гидрирование ароматических углеводородов.

Из анализа литературы следует, что Татарстан — не единственный регион, в нефтях которого данная реакция имеет место. Принципиальным представляется вывод о том, что на сегодня мы не можем указать катализатор этой реакции, поскольку известные из органической химии катализаторы на основе металлов платиновой группы, очевидно, в сколько-нибудь заметном количестве в земной коре отсутствуют. То есть обнаружение данной реакции демонстрирует неполноту наших представлений о катализаторах, участвующих в формировании состава нефтей. Установлено, что гидрирование ароматических углеводородов протекает в условиях, исключающих реакции кислотной изомеризации. Тем самым доказано, что реакция гидрирования ароматики в нефтях Татарстана протекает на поздних стадиях их эволюции, когда основной состав нефтей уже сформирован.

Авторы выражают благодарность рецензентам и научному редактору Бушневу Дмитрию Алексеевичу за внимание к данной работе и весьма ценные замечания, позволившие улучшить доказательную базу и сделать работу понятнее читателям.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Арефьев О.А., Забродина М.Н., Русинова Г.В., Петров А.А. (1994) Биомаркеры нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. *Нефтехимия*. **34**(6), 483–502.
- Бетчер А., Оост К., Хааке М. Способ гидрирования ароматических соединений посредством реакционной дистилляции. Патент РФ RU2277 079 C2. Заявка: 2003113963/04 от 09.10.2001. Опубликовано: 27.05.2006
- Бушнев Д.А., Валяева О.В. (2015) *n*-алкилбензолы и 1-*n*-алкилнафталины в ряде нефтей позднедевонского возраста Тимано-Печорской провинции. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. (10), 17–20.
- Гончаров И.В., Носова С.В., Вяткина Н.В. (2000) О механизме образования длиноцепочечных алкилбензолов и алкилнафталинов. Материалы IV Международной конференции “Химия нефти и газа”. Томск. 2000 г. **1**, 166–169.
- Гончаров И.В., Носова С.В., Самойленко В.В. (2003) Генетические типы нефтей Томской области. Материалы V Международной конференции “Химия нефти и газа” Томск: Издательство Института оптики атмосферы СО РАН, 2003 г. 10–13.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2005) Геохимическая характеристика нефтей и РОВ пород центральных районов Волго-Урала (по УВ-биомаркерам). *Геохимия*. (11), 1208–1223.
- Gordadze G.N., Tikhomirov V.I. (2005) Geochemical Characteristics of Oils and Dispersed Organic Matter from the Rocks of the Central Volga-Ural Basin: Hydrocarbon Biomarker Data. *Geochem. Int.* **43**(11), 1108–1123.
- Гордадзе Г.Н., Тихомиров В.И. (2007) Об источниках нефтей на северо-востоке Татарстана. *Нефтехимия*. **47**(6), 422–431.

- Готтих Р.П., Писоцкий Б.И., Журавлев Д.З. (2008) Геохимические особенности нефти различных регионов и возможный источник металлов в ней. *ДАН*. **422**(1), 1–5.
- Иванова И.К., Каширцев В.А. (2010) Особенности распределения моноалкилбензолов состава $C_{12}H_{18}$ – $C_{27}H_{48}$ в венд-кембрийских нефтях Сибирской платформы. *Геология и геофизика*. **51**(11), 1539–1544.
- Кальвин М. (1971) Химическая эволюция. М.: Мир. 240 с.
- Каткова Г.П., Нигмедзянова Л.З., Романов Г.В., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Жеглова Т.П., Храмова Э.В. (2004) Закономерности состава и распределения углеводородов – биомаркеров в нефтях и битумоидах Бавлинской площади Южно-Татарского свода. *Нефтехимия*. **44**(6), 440–448.
- Каюкова Г.П., Миннегалиева А.М., Романов А.Г., Киямова А.М., Шарипова Н.С., Смелков В.М., Дахнова М.В., Нечитайло Г.С. (2006) Дифференциация нефтей Ромашкинского месторождения по биомаркерным параметрам. *Нефтехимия*. **46**(5), 341–351.
- Ларочкина И.А. (2008) Геологические основы поисков и разведки нефтегазовых месторождений на территории республики Татарстан. Казань. ООО ПФ “Гарт”, 210 с.
- Мартин Р., Уинтерс Дж., Уильямс Дж. (1964) Распределение углеводородов в составе нефти и ее генезис. *Новые исследования в области генезиса нефти и газа*. М.: ЦНИИТ Энефтегаз, 38–78.
- Машковский И.С., Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Цюрупа М.П., Даванков В.А. (2012) *Каталог в нефтеперерабатывающей промышленности*. (1), 33–40.
- Нефтегазоносность республики Татарстан. Геология и разработка нефтяных месторождений (2007) (Под ред. Муслимова Р.Х.). Казань: Фэн, Т. 1, 316 с.
- Орлов А.И. (2007) Прикладная статистика. Учебник для вузов. М.: Экзамен, 672 с.
- Остроухов С.Б. (2000) К вопросу происхождения нефтяных *n*-алкилбензолов состава C_{10} и выше. Материалы IV Международной конференции “Химия нефти и газа”. Томск. 2000 г., 349–354.
- Остроухов С.Б. (2009) К вопросу происхождения *n*-алкилбензола состава C_{21} в нефтях. Химия нефти и газа: Материалы VII Международной конференции. Томск. Издательство Института оптики атмосферы СО РАН. 189–190.
- Петров Ал.А. (1971) Химия нафтен. М.: Наука, 388 с.
- Петров Ал.А. (1974) Химия алканов. М.: Наука, 243 с.
- Петров Ал.А. (1984) Углеводороды нефти. М.: Наука, 263 с.
- Рю Дж. Юн Гидрирование ароматических соединений. Патент РФ RU2391 326 С1. Заявка: 2008142366/04 от 22.11.2006. Опубликовано 10.06.2010.
- Сизова И.А., Куликов А.Б., Онищенко М.И., Сердюков С.И., Максимов А.Л. (2016). Синтез сульфидного никель-вольфрамового катализатора гидродеароматизации разложением маслорастворимых прекурсоров. *Нефтехимия*. **56**(1), 52–58.
- Смирнов М.Б. (2013). Основы обработки экспериментальных данных. Курс лекций. Учебное пособие для химиков и геохимиков. М.: ИНХС РАН, 162 с. http://www.ips.ac.ru/images/stories/docs/Smirnov_part1.pdf; –*part3. pdf.
- Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. (2015) Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР. *Нефтехимия*. **55**(6), 473–486.
- Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н. (2018) Характеристики источников нефтей Ромашкинского месторождения по результатам изучения состава насыщенных и ароматических биомаркеров. *Геохимия*. (2), 175–184.
- Smirnov M.B., Poludetkina E.N. (2018) Characteristics of Sources of Oils of Romashkino Field by Composition of Saturated and Aromatic Biomarkers. *Geochem. Int.* **56**(2), 162–170.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2018) Выявление генетической неоднородности нефтей Татарстана на основании данных о составе алкилзамещенных ароматических соединений. *Геология и геофизика*. **59**(9), 1418–1430.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Полудеткина Е.Н. (2019) Свидетели аноксии в фотическом слое бассейна седиментации в нефтях Татарстана. *Геохимия*. (6), 594–604.
- Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Poludetkina E.N. (2019) Anoxia in the Photic Layer of the Sedimentation Basin: Markers in the Oils of Tatarstan. *Geochem. Int.* **57**(6), 635–644.
- Смирнов М.Б., Бродский Е.С., Ванюкова Н.А. (2020а). Новый тип ароматических углеводородов: три- и тетрациклоароматические фенилзамещенные соединения. *Нефтехимия*. **60**(3), 298–306.
- Смирнов М.Б., Борисов Р.С., Ванюкова Н.А. (2020б). Новая реакция при формировании состава нефтей: метилирование ароматических циклов. *Геохимия*. **65**(5), 452–463.
- Smirnov M.B., Borisov R.S., Vanyukova N.A. (2020б) A new reaction involved in forming the composition of oils: methylation of aromatic cycles. *Geochem. Int.* **58**(5), 520–530.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Ванюкова Н.А. (2021) Дифференциация нефтей Татарстана по составу насыщенных биомаркеров. *Геохимия*. **66**(5), 436–449.
- Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Vanyukova N.A. (2021) Differentiation of oils on Tatarstan based on the composition of saturated biomarkers. *Geochem. Int.* **59**(5), 501–515.
- Смирнов М.Б., Фадеева Н.П., Ванюкова Н.А. (2022) Дифференциация нефтей Татарстана по составу моноароматических стеранов. *Геохимия*. **67**(7), 655–667.
- Smirnov M.B., Fadeeva N.P., Vanyukova N.A. (2022) Differentiation of oils on Tatarstan based on the composition of monoaromatic steranes. *Geochem. Int.* **60**(7), 672–684.
- Тиссо Б., Вельте Д. (1981) *Образование и распространение нефти*. М.: Мир. 501 с.
- Хаджиев С.Н., Шпирт. М.Я. (2012) Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 222 с.
- Харченко М.А. (2004) Корреляционный анализ. Учебное пособие для вузов. Изд. Воронежского гос. университета, 301 с.
- Холохонова Л.И., Короткая Е.В. (2004) Кинетика химических реакций. Учебное пособие для студентов вузов. Кемерово: КеМТИПП, 80 с.
- Широкопояс С.И. (2014) Гидродеароматизация углеводородного сырья с использованием биметаллических платино-палладиевых катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов. Дис. канд. хим. наук. Москва: МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 121 с.
- Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. (1984) Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 463 с.
- Aizenshtat Z., Feinshtein S., Miloslavski I., Yakubson Z., Yakubson C.I. (1998) Oil-oil correlation and potential source

- rocks in the Tatarian and Perm basin, Russia. *Org. Geochem.* **29**(1–3), 701–712.
- Burkle-Vitzthum V., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.M., Dessort D., Pradier B., Brevart O. (2004) Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions. *Org. Geochem.* **35**(1), 3–31.
- Burnham A.K., Gregg H.R., Ward R.L., Knauss K.G., Copenhaver S.A., Reynolds J.G., Sanborn R. (1997) Decomposition kinetics and mechanism of *n*-hexadecane-1,2-¹³C₂ and dodec-1-ene-1,2-¹³C₂ doped in petroleum and *n*-hexadecane. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **61**, 3725–3737.
- Connan J., Dessot D., Poirier Y., Guzman-Vega M.A. (1995) Unusual bacterially-derived biomarker spectra in crude oils and source rocks from Southern Chiapas-Guatemala area. *Organic geochemistry: Developments and applications to energy, climate, environment and human history. 17-th International Meeting of Organic Geochemistry*. Donostia-San. Sebastian, Spain. 198–201.
- Domine F., Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P.M., Dessort D., Pradier B., Brevart O. (2002) Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model. *Org. Geochem.* **33**(12), 1487–1499.
- Ellis L., Singh R.K., Alexander R., Kagi R.I. (1995) Geosynthesis of organic compounds: III. Formation of alkyltoluenes and alkylxylenes in sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **59**(24), 5133–5140.
- Kazuo U., Hiroaki S., Yusuke S. (1986) *Journal of the Chem. Soc., Chem. Commun.* (14), 1074–1076.
- Koopmans M.P., Koster J., van-Kaam-Peters H.M.E., Kenig F., Schouten S., Hartgers W.A., de Leeuw J.W., Damste J.S.S. (1996) Diagenetic and catagenetic products of isorenieratene: Molecular indicators for photic zone anoxia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(22), 4467–4496.
- Lu Wang, Zhijun Jin, Xiao Chen, Yutong Su and Xiaowei Huang. (2023) The Origin and Occurrence of Natural Hydrogen. *Energies* **16** (2400), 1–18.
- Marynovski L., Piet M., Janeczek J. (2004) Composition and source of polycyclic aromatic compounds in deposited dust from selected sites around the Upper Silesia, Poland. *J. Geol. Q.* **48**, 169–180.
- Peters K.E., Walters C.C., Moldovan J.M. (2005) *The Biomarker Guide / Second edition. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Systems and Earth History*. Cambridge University Press, 1029 p.
- Radke M., Leythaeuser D., Teichmüller M. (1984) Relationship between rank and composition of aromatic hydrocarbons for goals of different origins. *Org. Geochem.* **6**(1), 423–430.
- Radke M., Willsch H., Welte D.H. (1986) Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: influence of the organic matter type. *Org. Geochem.* **10**(1), 51–63.
- Radke M. (1988) Application of aromatic compounds as maturity indicators in source rocks and crude oils. *Mar. Pet. Geol.* **5**(3), 224–236.
- Rospondek M.J., Marynovski L., Chachaj A., Gora M. (2009) Novel aryl polycyclic aromatic hydrocarbons: Phenylphenanthrene and phenylanthracene identification, occurrence and distribution in sedimentary rocks. *Org. Geochem.* **40**, 986–1004.
- Szczerba M., Rospondek M.J. (2010) Controls of distribution of methylphenanthrenes in sedimentary rock extracts: Critical evaluation of existing geochemical data from molecular modelling. *Org. Geochem.* **41**, 1297–1311.
- Vogt F., Wendlandt K.P., Isakov J.S., Isakova T.A., Minachev Ch.M. (1988) Alkylierung und Umalkylierung von Aromaten an Alumosilicaten. *Journal f. prakt. Chemie.* **330**(5), 717–723.
- Williams J.A., Dolcater D.L., Torkelson B.E., Winters J.S. (1988) Anomalous concentrations of specific alkylaromatic and alkylcycloparaffin components in West Texas and Michigan crude oils. *Org. Geochem.* **13**(1–3), 47–59.

A NEW REACTION CONTROLLING THE COMPOSITION OF OILS: HYDROGENATION OF AROMATIC HYDROCARBONS

© 2025 M. B. Smirnov*, N. A. Vanyukova

*Federal State Budgetary Institution of Science of the Order of the Red Banner
of Labor Institute of Petrochemical Synthesis named after A.V. Topchiev RAS,
Leninsky Ave., 29, Moscow, 119991 Russia*

**e-mail: m1952s@yandex.ru*

Received June 28, 2024; revised November 11, 2024; accepted November 29, 2024

Analysis of the composition of *n*-alkyl-substituted monocyclic compounds of Tatarstan oils (*n*-alkylcyclohexanes, *n*-alkylcyclopentanes and *n*-alkylbenzenes) made it possible to prove that during the formation of the composition of the studied oils, hydrogenation reactions of aromatic hydrocarbons, previously not recorded in the rock, took place. It has been directly proven that *n*-alkylcyclohexanes of petroleum were partially formed from the *n*-alkylbenzenes present in them. At the same time, catalysts for the hydrogenation of aromatic hydrocarbons known from organic chemistry are either absent in any noticeable quantities in oils (and platinum group metals in the earth's crust) or are inactive in natural environments. So today it is not possible to indicate a natural catalyst for this reaction. That is, the discovery of this reaction demonstrates the incompleteness of our understanding of the catalysts involved in the formation of the composition of oils. From the literature it follows that Tatarstan is not the only region in whose oils this reaction occurs. It has been shown that during hydrogenation, oils must be in conditions radically different from those that occurred during the formation of their main components (acid catalysts in the first stage and their absence in the second). It follows that the hydrogenation reaction of aromatic hydrocarbons in Tatarstan oils occurs at the later stages of their evolution, when the main composition of the oils has already been formed. It seems reasonable to assume that hydrogenation takes place after the migration of oil from the source rock. That is, this reaction occurs either along the oil migration routes or into deposits.

Keywords: Catalyst Synthesis, Chemical Synthesis, Heterogeneous Catalysis, Industrial Chemistry, Oils, Organometallic Chemistry