

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

В последние годы в Казахстане наблюдается тенденция к возрастанию роли тяжелых высокосернистых металлоносных нефтей как в структуре запасов, так в добыче и переработке нефтей. Рациональное освоение месторождений сернистых нефтей, обогащенных ванадием и никелем невозможно без установления характера взаимосвязи их с другими компонентами. Также важны взаимосвязи содержания металлов в нефтях с физико-химическими свойствами нефтей. Особенно природа и свойства высокомолекулярных компонентов (смол и асфальтенов) и металлопорфириновых комплексов нефтей, локализующих в своей структуре атомы металлов нуждается в глубоком изучении.

В настоящее время в нефтях месторождений Прикаспийского бассейна достоверно установлено наличие порфириновых комплексов ванадия и никеля. В порфириновых комплексах могут находиться до 20% ванадия и никеля, содержащихся в нефтях. Примерно 80-90% металлопорфириновых комплексов концентрируется в смолисто-асфальтеновой части нефти. При перегонке нефти металлопорфирины концентрируются в остаточных фракциях, в основном, в остатке, выкипающем выше 500°C. Ванадилпорфиринов относительно больше содержится в тяжелых нефтях, а никель-порфиринов – в легких.

Никельпорфирины обладают большей стабильностью, чем ванадилпорфирины [1].

Большое внимание уделяется изучению структуры и состава нефтяных порфиринов современными физико-химическими методами, а также совершенствованию методов их количественного определения в нефтях и нефтепродуктах. Разработка эффективных методов выделения и очистки нефтяных порфиринов даст возможность их практического использования. Тем более, что их аналоги - синтетические металлопорфирины (например, фталоцианины кобальта, железа и меди) являются эффективными катализаторами химических процессов. Ванадил- и никельпорфирины могут найти применение при синтезе лекарственных препаратов, красителей, в качестве катализаторов различных химических процессов [2].

Исследование состава и структуры нефтяных порфиринов приобретает особо важное значение в связи с развитием процессов углубленной переработки нефти и тяжелых видов нефтяного сырья, где они концентрируются. Эти соединения в качестве природных индикаторов представляются весьма перспективными в решении ряда нефтепромысловых задач, таких как диагностика нефтяных залежей, определение гидродинамической связи между различными пластами не-

Табл. 1. Содержание ванадилпорфириновых комплексов в нефтях полуострова Бузачи.

Месторождение, номер скважины	Содержание комплексов мг/100 г нефти, извлеченных	
	по методике [7]	непосредственно из нефти
Каражанбас, 851	ВП	ВП
1454	35,2	37,0
Каламкас, 52	32,9	33,1
1370	18,6	19,6
2375	30,9	31,1
2348	27,3	27,8
4309	25,8	25,0
2305	25,7	25,5
1412	28,0	27,5
2299	31,0	30,4
	19,2	19,0

фти, контроль за разработкой нефтяных месторождений.

Несмотря на большое количество работ по изучению нефтяных порфиринов различных нефтегазоносных регионов стран СНГ и зарубежных государств, порфирины нефтей Западного Казахстана до настоящего времени остаются малоизученными. Углубленное изучение состава и структуры порфириновых соединений нефтей Западного Казахстана позволит определить наиболее перспективные пути применения этих соединений.

Насиров Р. с соавторами [3-5] впервые получили для нефтей Западного Казахстана методами ЭПР – радиоспектроскопии и УФ-спектроскопии комплексные экспериментальные результаты о строении ванадилпорфириновых комплексов.

Для определения полного содержания ванадил и никельпорфириновых комплексов в нефтях, их выделяли непосредственно из сырой нефти. Для этого образец нефти 0,3-0,5 г был нанесен на колонку с силикагелем АСК (10-12 г) и элюирован растворителями и их смесями с возрастающей полярностью: гексан – бензол – хлороформ. При элюировании смесью гексана и бензола (1:1) выделяли никельпорфирины, хлороформом – ванадилпорфирины. Все полученные фракции исследованы спектрально на содержание порфириновых комплексов (табл. 1). Указанная методика по сравнению с традиционной методикой [6] более быстрая и экономичная, рекомендуется для массовых анализов нефтей с высоким содержанием металлопорфириновых комплексов.

Для идентификации ванадил- и никельпорфиринов и установления их спектральных типов ис-

пользовали данные ЭПР-спектроскопии и электронных спектров поглощения в видимой области.

Все выделенные ванадилпорфирины имеют характерные для них спектры поглощения в видимой области. Электронные спектры ванадилпорфиринов, выделенных из нефтей различных регионов Западного Казахстана, несколько отличаются друг от друга относительной интенсивностью полос поглощения в области 570 нм (β -полоса) и 530 нм (α -полоса). Так, для ванадилпорфиринов альбских нефтей месторождения Юго-Восточное Камышитовое характерна значительная разница в интенсивности β - и α -полос ($\beta/\alpha = 2,1$), в то время как для юрских нефтей Бузачинского свода β/α составляет около 1,65. Такое отличие в интенсивности полос обусловлено различным содержанием в нефтях этио- и дезоксофиллоэтиопорфиринов (ДФЭП) иона ванадила [7].

Выделенные ванадилпорфирины относятся к нескольким гомологическим рядам и имеют различную хроматографическую подвижность. Например, отношения интенсивностей β - и α -полос в спектрах поглощения ванадилпорфиринов, выделенных из нефтей месторождения Камышитовое Юго-Восточное, изменяются от 2,17 в начальных фракциях до 1,78 в последних. Такое незначительное изменение свидетельствует о том, что основная масса ванадилпорфиринов в нефти этого месторождения представлена алкилпорфиринами (ряд M) в отличие, например, от нефти Каражанбасского месторождения, где содержание ванадилпорфиринов рядов M и M-2 примерно одинаковое и изменение отношений β/α в первых и последних фракциях при хроматографировании

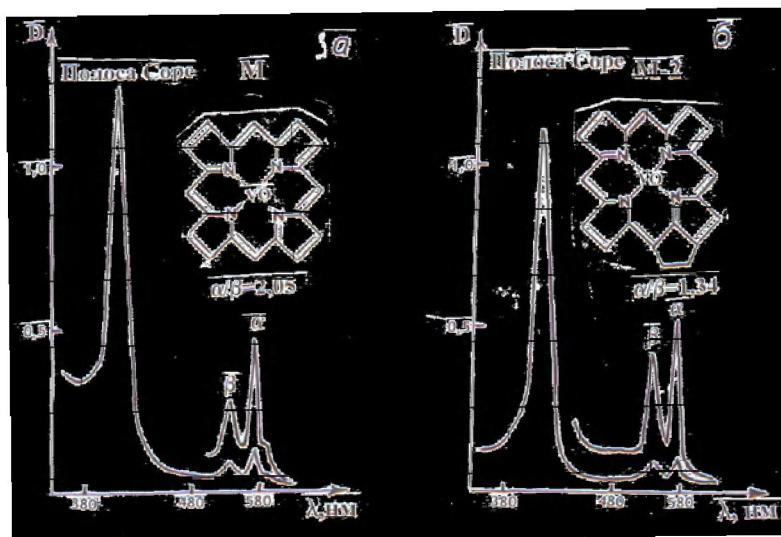


Рис.1. Электронные спектры поглощения ванадилпорфиринов месторождения Каражанбас, скв. 851:
а – начальные фракции; б – конечные фракции.

варьирует в пределах 1,34-2,05 (рис. 1). Следует отметить, что в электронном спектре более подвижных фракций ванадилпорфиринов (рис. 1а), присутствует также небольшая полоса в области 590-595 нм.

Поэтому, из концентратов ванадилпорфиринов высоковязких нефтей месторождений Каражанбас, Каламкас, Кара-Арна и Юго-Восточное Камышитовое нами были выделены фракции зеленого цвета, имеющие в электронном спектре интенсивную полосу поглощения в области 590-595 нм и повышенную хроматографическую подвижность по сравнению с типичными ванадилпорфиринаами нефтей. Как следует из литературных данных [8], такая полоса проявляется в спектрах поглощения ванадилпорфиринов с дополнительно конденсированными углеводородными кольцами на порфириновом макроцикле (гомологические ряды М-4, М-6, М-8), рис. 2. Для фракций, в которых концентрируются порфирины этих гомологических рядов, характерна также повышенная устойчивость к деметаллизации [9].

Чтобы установить принадлежность полос в области 590-595 нм в спектрах поглощения вышеизложенных нефтей к ванадилпорфиринам миорных рядов, нами было проведено масс-спектрометрическое исследование концентратов ванадилпорфиринов этих нефтей.

Масс-спектрометрическое исследование показало, что в полученных фракциях аномальных ванадилпорфиринов преобладают пики молекуллярных ионов гомологических рядов М-6 и М-8,

в небольших количествах присутствуют также соединения рядов М-10 и М-12.

В работе [10] предложено использовать соотношение интенсивностей b/b полос никелевых комплексов для оценки относительного содержания дезоксофил-лоэрритроэтиопорфирина (ДФЭП) и этиопорфирина (ЭП) в смеси. Это соотношение в случае изучаемых нами комплексов составляет 3,0, свидетельствуя о том, что в нефтях Каламкасского и Каражанбасского месторождения никельпорфирин представлен в виде этиотипа [11].

Общее содержание ванадилпорфиринов в исследованных образцах нефтей непосредственно

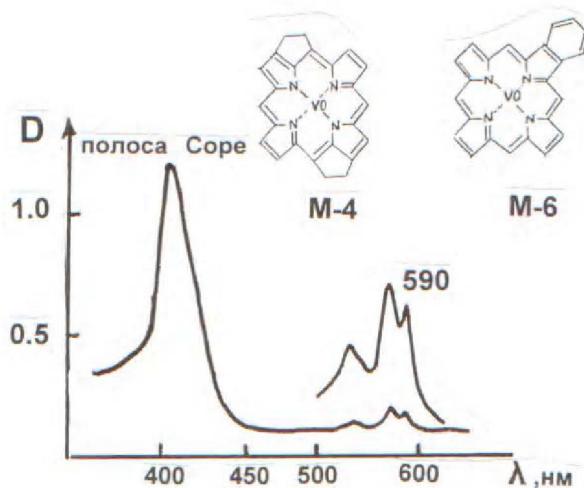


Рис.2. Электронные спектры поглощения ванадилпорфиринов миорных рядов Каламкасской нефти, скв. 1490 в хлороформе.

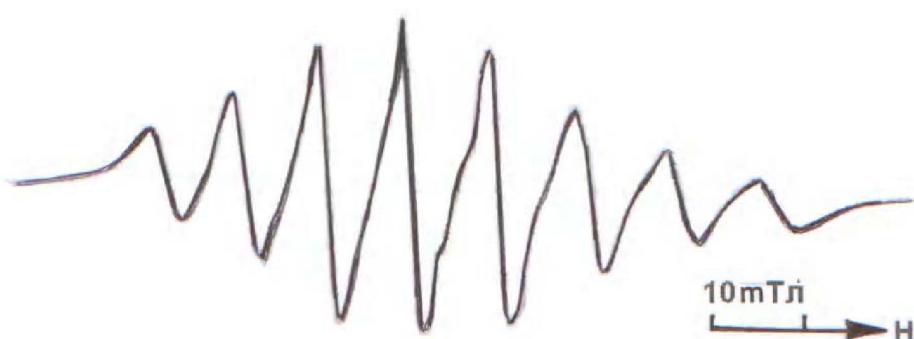


Рис. 3. Спектры ЭПР выделенных ванадилпорфиринов из Каламкасской нефти, скв.3 в толуоле.

Табл. 2. Содержание ванадилпорфиринов (ВП) в нефтях Бузачинского свода, определенное методом ЭПР

Месторождение, номер скв.	Содержание ВП, 10^{-4} моль/л
Каражанбас, скв. 105	4
Каражанбас, скв. 108	3,55
Северо-Бузачинское, скв. 175	2,7
Каламкас, скв. 3	2,05

определяли методом ЭПР из спектра сверхтонкой структуры (СТС) комплексов четырехвалентного ванадия с порфирином. На рис. 3 а представлен спектр ЭПР ванадиловых порфиринов, выделенных из каламкасской нефти при 20° С. Как видно из спектра, наблюдается 8 линий СТС, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с магнитным моментом ядра ванадия (спин ядра $I_v = \frac{7}{2}$).

В качестве эталона концентрации ванадилпорфиринов был использован толуольный раствор октаэтилпорфирина с ионом VO^{2+} , дающий также простой изотропный спектр из 8 линий. Сопоставление интенсивностей сигналов эталона и ванадилпорфиринов в экстрактах, извлеченных из нефтей, дало возможность установления концентрации ванадилпорфиринов в исследованных нефтях (табл.2)

В работах [12,13] экспериментально показано, что метод ЭПР более удобен для изучения нефтей и экстрактов с малым содержанием ванадилпорфиринов (при концентрации от 10^{-5} моль/л). Большое преимущество метода ЭПР по сравнению со спектрофотометрическим – быстрота выполнения, точность и селективность определения концентрации ванадилпорфирина. Обычно содержание металлопорфиринов, в том числе ванадилпорфиринов в экстрактах, извлеченных из нефтей определяется спектрофотометрически,

однако определение ванадилпорфиринов этим методом затруднительно, так как при значительном содержании смол и асфальтенов спектр поглощения проявляется нечетко. Поэтому желательна предварительная хроматографическая очистка ванадилпорфиринов из экстракта или из нефтей. Такой способ определения ванадилпорфиринов длителен и аналитически труден.

Из результатов определения содержания ванадия методами ЭПР и спектрофотометрическим следует, что в нефтях Западного Казахстана до 15% ванадия связано в порфириновые комплексы, а остальная его часть в виде ванадилиона образует прочные комплексы с гетероарomaticкими компонентами асфальтено-смолистых веществ нефти. Это подтверждается спектрами ЭПР нефтяных остатков после удаления из нефтей ванадилпорфирина [14-20].

Наличие различных по природе лигандов комплексов было установлено из спектров ЭПР сырых нефтей, в которых сигнал линии $m_z = +7/2$ расщепляется на два компонента, что свидетельствует о присутствии в нефти по меньшей мере двух типов ванадиловых комплексов [21].

Строго говоря, геохимические причины преимущественного нахождения ванадия нефтей в порфириновой или непорфириновой формах пока неизвестны. Однако отношение содержания ванадилпорфиринов в нефти к общему содержанию

ванадия оказывается удобной формальной геохимической характеристикой, индивидуальной для каждой нефти и закономерно меняющейся в зависимости от условий формирования и залегания нефтей. Величина этого отношения наряду с такими показателями, как величины отношений содержаний асфальтенов, смол, серы и плотности нефти к концентрации ванадия и ванадилпорфириров, была с успехом использована для описания геохимических особенностей нефтей Казахстана [22].

ЛИТЕРАТУРА

1. Насиров Р., Вельк О. Д. Ванадий и металлопорфириновые комплексы нефтей месторождений Прикаспия.- Алматы: Қазак университеті, 2008. -150 с.
2. Насиров Р., Вельк О. Д. Особенности состава порфириров Бузачинских нефтей // Сборник трудов Международной конференции «Современные тенденции развития нанотехнологий и наноматериалов. – Астрахань, Россия, 2007. – С. 103-105.
3. Насиров Р.Н., Кушалиева П. А. Изучение и выделение ванадилпорфириров из нефтей полуострова Бузачи. // Химия природных соединений. -1978.-№ I. – С. 389-393.
4. Насиров Р. Н., Соловьевников С. П., Уразгалиев Б. У. Определение ванадил-порфириновых комплексов в нефтях методом ЭПР. // Химия и технология топлив и масел. – 1978. - № I. – С. 56-58.
5. Насиров Р., Соловьевников С.П., Нысанов Т. Ванадий в нефтях Казахстана // В сб. "Состав, переработка и транспорт. нефти Казахстана, Гурьев. - 1977. - С.100 -101.
6. Богомолова А. И., Темянко М. Б., Хотынцева М. И. Современные методы исследования нефтей. – Л.: Недра.- 1984.- 200 с.
7. Насиров Р. Н., Вельк О. Д. Изучение состава и структуры металлопорфириров нефтей междуречья Волга- Урал. // Экспресс- информация, сер. Нефтепромысловое дело. – 1992. -№6.- С. 15. -21.
8. Popl M., Dolansky V., Sebor G. Stejskal M. Hydrocarbons and porphyrins in rock extracts. – Fuel. - 1978.- V.57, N 9, P. 565-570.
9. Вельк О. Д., Насиров Р. Н., Букейханов Н. Р. Аномальные компоненты ванадилпорфириров в нефтях Прикаспия. / Изв. НАН РК, сер. хим. 1994. - №1. – С. 82-85.
10. Baker E. W., Palmer S. E., Huang W. Y. Intermediate and left diagenetic tetrapirrole pigments. Leg 41: Cape verde rice login // Init. Rep. Deep sea Drilling Project. – 1978.- V. 41. - P. 825.
11. Насиров Р. Изучение структуры порфириров Каражанбасской нефти // Химия природных соединений. – 1990. - №1, - С. 32-35
12. Nasirov R., Nasirov Aizat R. Investigation of Vanadium in Crude Oils of the Caspian Region by Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) Method //Abstract of 48th Rocky mountain conference on analytical chemistry.- Breckenridge, Colorado, 2006. - P. 65.
13. Насиров Р. Н., Вельк О. Д., Соловьевников С. П. Определение содержания ванадия и ванадилпорфириров в нефтепродуктах методом ЭПР // Химия и технология топлив и масел. - 1991. - № 11.- С. 30-31.
14. Насиров Р. Н. Определение точности измерения ванадия в нефтях методом ЭПР при температуре жидкого азота // Нефтяное хозяйство.- 1992. -№ 7. - С. 26-27.
15. Насиров Р. Н., Соловьевников С. П. Особенности поведения парамагнитных частиц в нефтях Западного Казахстана. // Химия и технология топлив и масел. - 1993. - № 5. – С. 17-18.
16. Насиров Р., Джексенов М. К., Телегин А. Способ определения содержания ванадия в нефтях и нефтепродуктах // Пред. патент РК № - 15051, опуб. 15.11.2004. Бюл. № 11.
17. Насиров Р. Н., Соловьевников С. П., Якубени С. П. Сопоставление результатов определения ванадия в нефтях методами ЭПР и ФРРА. // Нефтяное хозяйство.- 1992.- №10.- С. 27-28.
18. Насиров Р. Н. Калинко М. К. Кожабаев А. С. Парамагнитная характеристика нефтей междуречья Волга-Урал // Геология нефти и газа. – 1992.- №3.- С. 43-44.
19. Насиров Р. Н., Вельк О. Д. Изучение распределения металлопорфириров в нефтях полуострова Бузачи, обогащенных ванадием. // Изв. АН РК, сер. Хим. – 1992. - №5. – С. 76 -80.
20. Насиров Р., Вельк О. Д. О соотношении содержания четырехвалентного ванадия и ванадилпорфириров в нефтях Прикаспия // Геология, геофизика и разработка нефтяных месторождений. Москва. – 1994. - №3 – С.51-52.
21. Насиров Р., Баймагамбетов К., Муканова М. У., Омаров Т. Распределение ванадия в нефтях Западного Казахстана // Химия и технология топлив и масел. – 1990. - №9. – С. 15-16
22. Султангалиев Г.О., Телегин А.С., Насиров Р. Использование взаимосвязи соединений четырехвалентного ванадия и стабильных свободных радикалов в нефтях для решения геолого-промышленных задач // Вестник НАН РК.-2008.-№4.- С. 40-45.

Резюме

Батыс Қазақстан мұнайларындағы ванадилпорфирииндердің түрлері мен құрылымының ЭПР және электрондық спектроскопиялары әдістерімен зерттеу қорытындылары жинақталған.

Мұнай құрамындағы ванадилпорфирииндердің мөлшерін анықтау үшін ЭПР-әдісі ұсынылды. Бұл әдістің спектроскопиялық әдіске қарғанда артықшылығы, оның ванадилпорфирииндердің концентрациясын анықтаудағы экспрестілігі, дәлдігі және селективтілігі.

Атырауский государственный университет
им. Х.Досмухamedова

Поступила 13.09.2008 г.