Р. НАСИРОВ[1], Л. У. АМАНЖОЛОВА[2], Г. О. СУЛТАНГАЛИЕВ[1], Л. А. ТЕ[1]

АНАЛИЗ СОСТАВА ДОБЫВАЕМЫХ НЕФТЕЙ МЕТОДАМИ ИК, ЯМР ^{1}Н И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ

Степень изученности таких сложных природных объектов, как нефть и продукты ее переработки, в наибольшей степени зависит от аналитических возможностей различных применяемых физико-химических методов исследования. В настоящей работе рассмотрены методические особенности приложения методов ИК, ЯМР ^{1}Н и ЭПР-спектроскопии для экспрессной оценки состава нефтей.

Инфракрасная спектроскопия (ИК) – один из наиболее универсальных, информативных и чувствительных методов анализа углеводородного состава нефракционированных нефтей. В ИК спектрах сырых нефтей и их фракции идентифицируются практически все характеристические полосы поглощения основных функциональных групп многоатомных органических соединений [1-3]. Инфракрасные спектры поглощения нефтей снимались на спектрометре «AVATAR 370 CsI» ИК-Фурье в спектральном диапазоне 4000-400 см$^{-1}$ и некоторые из них приведены на рис.1 и 2.

В исследуемых образцах присутствуют длинноцепочечные парафиновые структуры нормального и изостроения (1463, 1377, 722 см$^{-1}$). Зафиксировано наличие нафтеновых (полоса поглощения 970 см$^{-1}$) и ароматических (1605 см$^{-1}$) структур. Полоса при 1709 см$^{-1}$, относящаяся к связям С=О, характеризует степень окислительных изменений, которые претерпела нефть из Юго-Западного Камышитового месторождения. Полосы 746, 810, 867, 1032 см$^{-1}$ свидетельствуют о наличии в нефтях конденсированных (поли-, три-, бициклических) ароматических структур.

В целом на основании количественного анализа ИК-спектров поглощения нефтей можно установить: степень разветвленности парафинов;

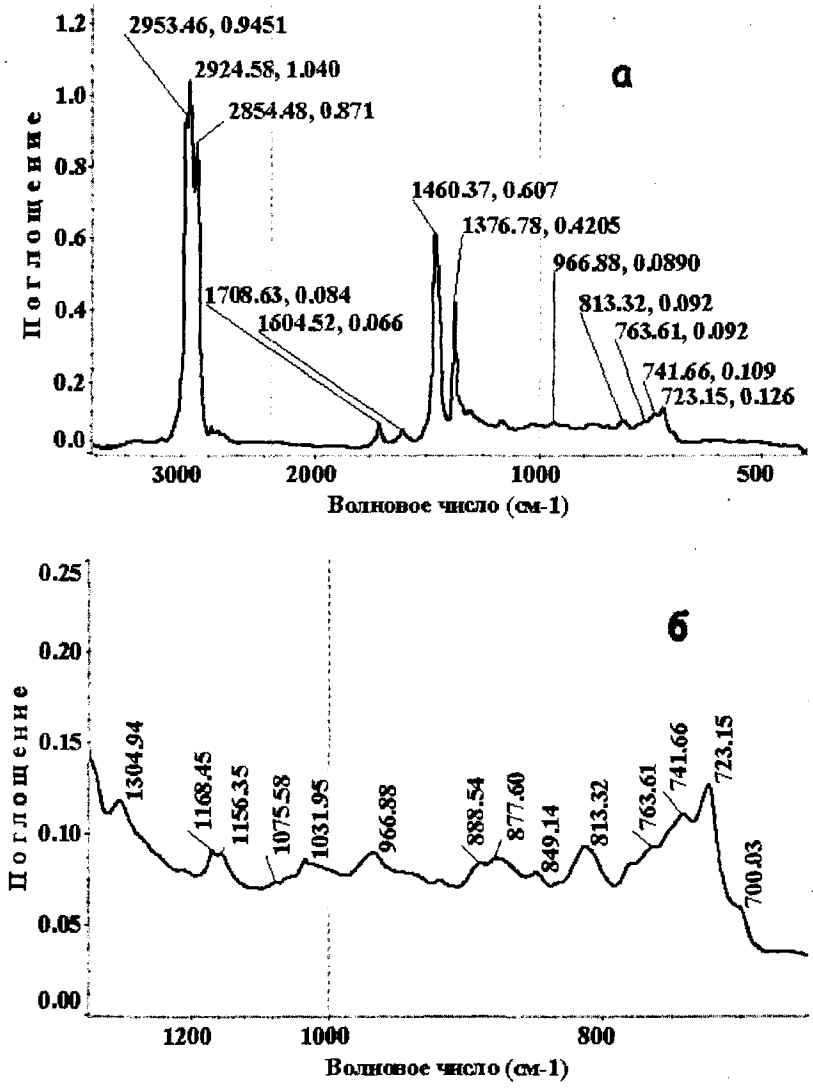

Рис. 1. ИК-спектры нефти месторождения Юго-Западное Камышитовое, скв.5: *а* – полный ИК-спектр нефракционированной нефти; *б* – участок инфракрасного спектра нефти

соотношение ароматических углеводородов и нормальных парафинов; соотношение ароматических и парафиновых углеводородов; соотношение нафтеновых и парафиновых углеводородов; степень окисленности нефти (табл. 1), которые также важны при исследовании качественного состава изучаемого месторождения нефти.

На основании **анализа ЯМР ^{1}H спектров** сырых нефтей можно оценивать структурно-групповой состав компонентов, слагающих нефти и конденсата [4]. Различные функциональные группы протонов в алифатических моно- и полиароматических структурах дают различные линии в областях с четкими границами. На рис. 3 представлены спектры ядерного магнитного резонанса ЯМР^{1}H нефти отложений месторождений Молдабек, скв. 6 и Разночиновское, скв. 21. Спектры ЯМР^{1}H регистрированы на спектрометре «Bruker-WR200SY».

Регистрацию спектров нефти проводили в растворителе $CDCl_3$ (5 мас.%). Протоны алканов в ЯМР-спектрах лежат в сильных полях 0,9-1,9 м.д., протоны метильных групп - в области 0,9 м.д.

Дублет обусловлен расщеплением сигнала на СН-группе. Протоны метиленовых групп – CH_2 – в области 1,25 м.д. Ароматические протоны (6,8-7,4 м.д.) на спектрах исследованных нефтей расположены в более слабом магнитном поле, чем резонансные сигналы протонов, находящихся при обычных двойных связях (4,6-6,9 м.д.). Особенностью спектров ЯМР^{1}H изученных нефтей является наличие некоторых из них уширенного сигнала со значением химического сдвига 5,38 м.д. соответствующих атомов водорода олефиновых групп.

ЯМР^{1}H - спектры алканов нефти обычно весьма специфичны, но с трудом поддаются интерпретации,

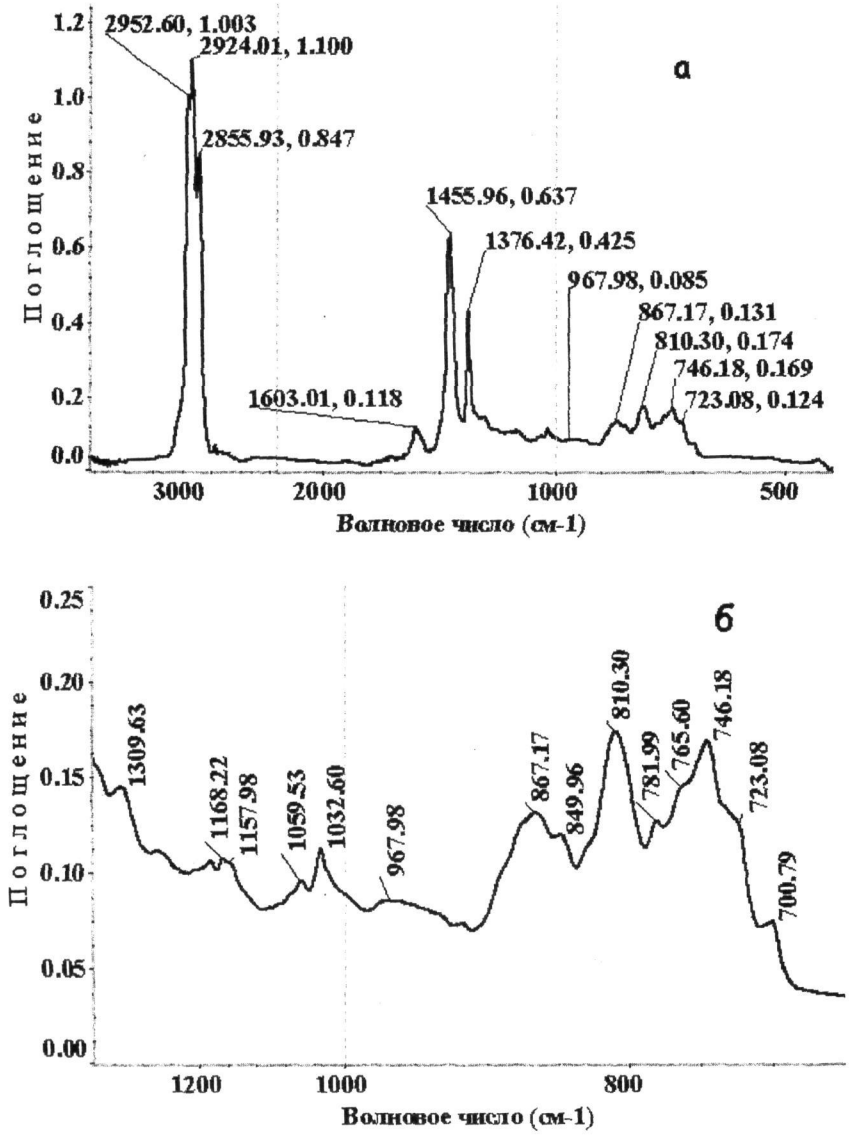

Рис. 2. ИК-спектры нефти месторождения Кара-Арна, скв.57: *а* – полный ИК-спектр сырой нефти; *б* – участок инфракрасного спектра сырой нефти

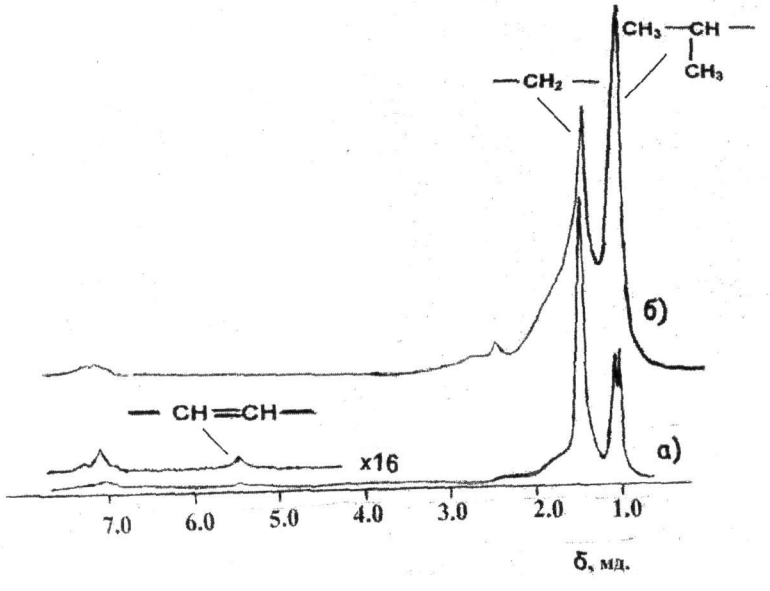

Рис. 3. Спектры ЯМР ^{1}H нефти: *а* – нефть Молдабекского месторождения; *б* – нефть Разночиновского месторождения (5%-ный раствор нефти в $CDCl_3$)

Таблица 1. **Спектроскопическая характеристика нефтей**

№ пробы	Оптическая плотность при волновых числах, см$^{-1}$						Степень разветвленности парафинов P= =Д$_{1377}$/Д$_{1463}$	Соотношение ароматических углеводородов и нормальных парафинов A$_1$=Д$_{1605}$/Д$_{722}$	Соотношение ароматических и парафиновых углеводородов A$_2$=Д$_{1605}$/Д$_{1463}$	Соотношение нафтеновых и парафиновых углеводородов H= =Д$_{970}$/Д$_{1463}$	Степень окисленности нефти O= =Д$_{1708}$/Д$_{1463}$
	1708	1605	1463	1377	970	722					
1	–	0,0390	0,588	0,3890	0,0680	0,1300	0,662	0,300	0,066	0,116	–
2	0,084	0,0660	0,607	0,4205	0,0890	0,1260	0,693	0,524	0,109	0,147	0,138
3	–	0,0639	0,608	0,3960	0,0665	0,1458	0,651	0,438	0,105	0,109	–
4	–	0,0430	0,581	0,3680	0,0649	0,1560	0,633	0,276	0,074	0,112	–
5	–	0,0430	0,590	0,4050	0,0734	0,1450	0,686	0,297	0,073	0,124	–
6	–	0,1180	0,637	0,4250	0,0850	0,1240	0,667	0,952	0,185	0,133	–
7	–	0,0450	0,577	0,3810	0,0690	0,1270	0,660	0,354	0,078	0,120	–

поскольку химические сдвиги для различных типов протонов в них невелики. Вопрос о том, разветвлен алкан или нет, может быть решен сравнительно легко при анализе отношения интеграла резонансного сигнала поглощения групп CH_3 при 0.9 м.д. к интегралу сигнала поглощения CH_2-группы в области 1.25 м.д. (рис. 3, а, б).

Разнообразие углеводородного состава, а также значительный вклад алканов разветвленного строения, также подтверждается данными исследования образцов нефти методом инфракрасной спектроскопии.

Сведения по анализу количества алканов разветвленного строения по данным ЯМР протонов для различных нефтей Прикаспийского региона приведены в табл. 2.

Как видно, из данных табл. 2 нефти Разночинского месторождения больше содержит углеводородов разветвленного строения, чем другие нефти. Углеводородный состав, а также значительный вклад алканов разветвленного строения, также подтверждается данными исследованиями этой нефти методом инфракрасной спектроскопии.

Таблица 2. **Коэффициент разветвленности алканов в различных нефтях Прикаспийского региона по данным ЯМР^1 H**

Месторождение, номер скважины	Коэффициент разветвленности алканов
Разночиновское, 21	1,4
Верблюжье, 11	0,04
Молдабек Восточный	0,48
Жанаталап, 46	0,47
Мартыши, 62	0,49
Сазанкурак, 2	0,44
Крыкмылтык, 15	0,52
Кожа, 15	0,38
6	0,51
3	0,43
Ботахан, 68	0,34

Ценную информацию дают ЭПР спектры нефтей. Первое сообщение о парамагнетизме сырых нефтей Казахстана было сделано в 1978 году Р. Насировым и его соавторами [5-7], которые при изучении нефти Каражанбасского месторождения в спектре ЭПР обнаружили единичную линию поглощения с g-фактором, равным 2 и 8 линий от комплекса четырехвалентного ванадия. Синглет был обусловлен свободными связями углерода в конденсированных ароматических структурах, находящихся в коллоидных частицах асфальтенов, а из 8 линейчатого спектра ванадила, впервые было установлено промышленно-кондиционное содержание ванадия в нефтях месторождений Каражанбас. Как показывают исследования ЭПР кондиционные содержания ванадия характерный для нефтей не только полуострова Бузачи [6], но и некоторых месторождений других районов Прикаспийского нефтегазового бассейна [8, 9].

Из результатов дальнейших комплексных исследований определения содержания ванадия методами ЭПР и спектрофотометрическим [10] следует, что в нефтях Западного Казахстана до 30% ванадия связано в порфириновые комплексы, а остальные его часть в виде ванадил-иона образует прочные комплексы с гетероароматическими компонентами асфальтено-смолистых веществ нефти. Это подтверждается спектрами ЭПР нефтяных остатков после удаления из нефтей

ванадилпорфирина. Дальнейшее применение метода ЭПР связано с определением соединений со свободными радикалами в продуктах переработки нефти – легких и тяжелых маслах и смолах [11]. В легких маслах Каламкаской нефти сигнала СР не наблюдается, что указывает на отсутствие компонентов, сходных с асфальтенами. По интенсивности сигнала было определено, что в тяжелых маслах и смолах содержится по 17% всех соединений со свободными радикалами. Следовательно, в чистом виде с асфальтенами выделяется лишь 66% соединений, содержащих свободные радикалы. Эти величины, полученные методом ЭПР, дополняют характеристику разделения нефти на основные компоненты.

Методом ЭПР изучено также распределение ванадиловых комплексов по компонентам нефти месторождения Кара-Арна (табл. 3). Нефть разделяли на основные компоненты видоизмененным «горячим» методом Гольде в максимально мягких условиях с целью сохранения структуры компонентов. На рис. 4 представлен спектр ЭПР силикагелевых смол, выделенных из нефти месторождения Кара-Арна хлороформом (температура записи спектра 77 К). Здесь наблюдается сигнал ЭПР от ванадилового комплекса, а сигнал ЭПР от свободных радикалов отсутствует.

Таблица 3. **Распределение ванадия по компонентам нефти месторождения Кара-Арна**

Компоненты	Выход компонента, % по массе	Содержание ванадия, г/т
Масла: легкие	61,0	3,3
тяжелые	2,8	39,0
Смолы (хлороформные)	16,6	46,0
Асфальтены	3,8	17,7

Примечание. Содержание ванадия в нефти 106 г/т.

Сигнал ЭПР от свободных радикалов отсутствует и в спектрах тяжелых масел. Спектры легких масел, экстрагированных *н*-пентаном, не содержат сигналов ЭПР ни ванадиловых комплексов, ни свободных радикалов. Практически подтверждается вывод о том, что ванадий в виде комплекса концентрируется в смолисто-асфальтеновой части нефти. Отсутствие в спектре сигнала

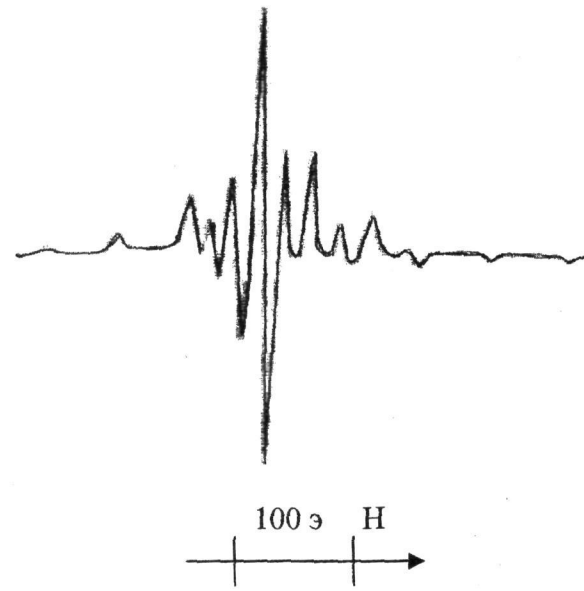

Рис. 4. Спектр ЭПР силикагелевых смол, выделенных из нефти месторождения Кара-Арна

ЭПР от свободных радикалов свидетельствует об отсутствии асфальтенов.

Таким образом, на основании экспериментальных данных ЯМР, ЭПР и ИК-спектроскопии можно говорить о перспективности некоторых нефтей Прикаспийской впадины с точки зрения получения из них высокооктановых моторных топлив и ценных сопутствующих компонентов и соединений.

Вместе с тем для прогнозирования нативной структуры, металлоносности и других свойств ожидаемых от нефтей и конденсатов в пределах крупных нефтегазоносных структур необходимо детальное изучение индивидуального, структурно-группового и микроэлементного состава нефтей по некоторым реперным месторождениям на единой методической основе, сочетающей традиционные методы с вышеперечисленными современными методами, такими, как ядерной магнитный и электронный парамагнитный резонансы (ЯМР, ЭПР), УФ и ИК-спектроскопии, РФА, отличающимися высокой информативностью, надежностью, чувствительностью и экспрессностью.

Вывод. Комплексное использование ИК, ЯМР^1 Н и ЭПР-спектроскопии в анализе состава добываемых нефтей дает возможность получить более подробную, достоверную и экспрессную информацию.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических молекул. М.: Мир, 1965.

2. *Ботнева Т.А., Ильина А.А.* и др. Методическое руководство по люминесцентно-битуминологическим и спектральным методам исследования органического вещества пород и нефтей. М., 1979. 205 с.

3. *Шулова Н.С.* К вопросу об использовании спектральных коэффицентов для характеристики нефракционированных нефтей // Труды ВНИГНИ. Л.: ВНИГНИ, 1978. Вып. 205. С. 81-93.

4. *Кашаев Р.С.* Научные основы структурно-динамического экспресс-анализа методом ЯМР нефтяных и угольных дисперсных систем: автореф. докт. дисс. М., 2001.

5. *Насиров Р.* Ванадий в нефтях Казахстана // Мат-лы IV Республ. конфер. Гурьев, 1977. С. 100-101.

6. *Насиров Р., Солодовников С.П.* Определение ванадилпорфириновых комплексов в нефтях методом ЭПР // Химия и технология топлив и масел. 1978. №1. С. 56-58.

7. *Насиров Р., Кушалиева А.* Изучение и выделение ванадилпорфиринов из нефтей полуострова Бузачи // Химия природных соединений. 1978. №1. С. 389-393.

8. *Насиров Р.Н.* Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. М.: Недра, 1993. 128 с.

9. *Насиров Р., Вельк О.Д.* Ванадий и металлопорфириновые комплексы нефтей месторождений Прикаспия. Алматы: «Ғазаң университеті», 2008. 143 с.

10. *Насиров Р.Н., Вельк О.Д., Солодовников С.П.* Определение содержания ванадия и ванадилпорфиринов в нефтепродуктах методом ЭПР // Химия и технология топлив и масел. 1991. №11. С. 30-31.

11. *Насиров Р., Солодовников С.П.* Особенности поведения парамагнитных частиц в нефтях Западного Казахстана // Химия и технология топлив и масел. 1993. №5. С. 17-18.

Резюме

Инфрақызыл (ИҚ), ядролық магниттік резонанс (ЯМР) және электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) спектроскопияларын өндірілетін мұнай құрамын зерттеуге кешенді қолдану нәтижесінде нақтылы да, толық және экспресті мәліметтер алуға болатындығы дәлелденген.

[1]*Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова;*

[2]*АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения»*

Поступила 10.09.08г.