

# Химия

P. НАСИРОВ

## МҰНАЙДАҒЫ ВАНАДИЙ ЖӘНЕ ОНЫ МҰНАЙДЫ ӨНДЕУ, ІЗДЕСТИРУ, ӨНДІРУ ІСТЕРИНЕ ПАЙДАЛАНУ

Х.Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті

*I. Ванадийдің мұнайдағы, тіршілік формалары мен оларды анықтау ісі.*

Ең алғаш 1956 жылы И.Гарифьянов пен Б.Козырев Бавлинск (Татарстан) мұнайы жағдайында орнықты еркін радикалдың электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) спектрін алды [1]. Бұлар алған ЭПР спектріндегі жалғыз сыйық (1-сурет), ол – мұнай құрамында кездесетін, ете орнықты асфальтендік құрылымды, жұпталмаған электроны бар еркін радикалдың ( $R^{\cdot}$ ) сыйығы.

1958 жылы Х.Г.Гутовский өзінің көмекшілерімен [2] көптеген табиғи шикі мұнайларда g-факторы 2 және сыйықтың енкею ені  $\Delta H = 0,6$  эрстед болатын, И.Гарифьянов пен Б.Козырев ашқан жалғыз сыйықтан өзге, басқа да сыйықтар желісін байқады.

**1-сурет.** Бавлинск мұнайдағы (Татарстан) электрондық парамагниттік резонанс.  
Бұл мұнайдың ЭПР спектріндегі жалғыз сыйық, ол асфальтендік құрылымы бар  
еркін радикалға ( $R^{\cdot}$ ) ғана тән



Бұл сыйықтар мұнай құрамында ванадий металының төрт валентті ион түрінде кездесетініне байланысты болды. Мұнай тұтқыр орта болғандықтан, төрт валентті ванадий ионының спектрі анизотропиялық сипат алғып, ол 16 желіден тұрады.

1977 жылы Р. Насиров [3] шикі мұнайға толуолды қосып (1:3,55), мұнайдың тұтқырлығын азайту нәтижесінде төрт валентті ванадий ионы кешенінің 8-желіден тұратын тәжірибелік изотропты ЭПР-спектрін алды (2-сурет).

Төрт валентті ванадий ионы құрамындағы дара электрон ванадий ядронымен нөзік әрекеттесіп ( $H\Theta$ ), нәтижесінде өзінің жалғыз сыйығын  $N = 2nI + 1$  өрнегі бойынша сегіз желіге ыдыратады. Бұл өрнекке сәйкесті ванадий ядроның спині  $I_v = 7/2$  болатынын ескеріп, мынаны аламыз:

$$N = 2 \cdot 1 \cdot 7/2 + 1 = 8 \text{ желі.}$$

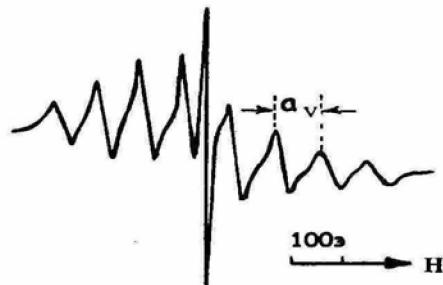
Құрамында еркін радикалы бар мұнай спектрі жалғыз сыйықтан тұрады, бұл радикалдың ЭПР спектрі 2-суретте ванадий ионы сигналының аралығынан көрініп тұр. Тұрліше мұнайларда әртүрлі дәрежеде кездесетін бұл органикалық еркін радиаклдың (ОЕР) жінішке құрылымы болмауы, оның жұпталмаған электронының маңында магниттік моменті бар ядролардың болмауынан деп түсіну керек.

Р.Насиров өзінің көмекшелерімен 1977 жылы [3-5] ЭПР – радиоспектроскопия және УК, КЖ-спектроскопиялары көмегімен Каспий маңы мұнайлары құрамындағы ванадилпорфириң кешендерінің құрылымы туралы тәжірибелік мәліметтер алды.

Сондай-ақ өткен ғасырдың 70-жылдарының аяғында игеріле бастаған Бозашы түбегіндегі мұнайларға электрондық парамагниттік резонанс және химиялық әдістермен жүргізілген зерттеулер [3,4] нәтижесінде ванадий металының өндірістік мөлшері барлығы және мұнайдады барлық ванадий негізінен төрт валентті түрде жүретіндігі туралы алғашқы көзқарас айтылды.

Біздің ЭПР-радиоспектроскопия көмегімен анықтаған ванадий металы этalon ретінде Букіл-Одақтық мұнай ғылыми зерттеу геологиялық барлау институтының (Ресей) ғалымдары

Маңғышылақ облысының Қаражанбас, Бозашы, Қаламқас және Жалғызтөбе мұнай кеніштеріндегі ванадийдің геологиялық қорын анықтау кезінде пайдаланды [6-8 ].



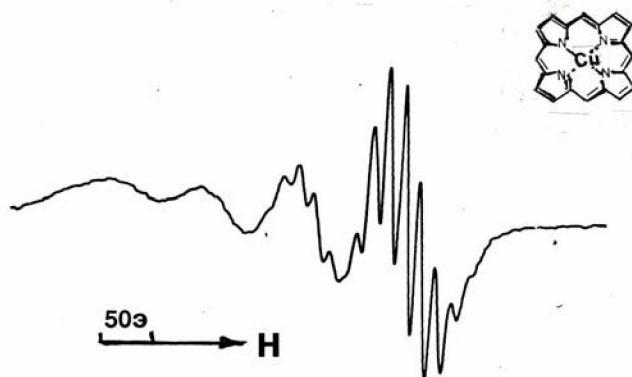
2-сурет. Қаражанбас мұнайындағы ванадий ионының  $\text{VO}^{2+}$  изотропты ЭПР спектрі

Шикі мұнай спектрі  $120^{\circ}\text{C}$  температурада жазылған  
Ортадагы жалғыз сызық еркін радикалдың ( $\cdot\text{R}$ ) ЭПР спектрі

Одан кейінгі зерттеу жұмыстарында [9-13] мұнайдан бөлініп алынған ванадилпорфиридерді ЭПР-радиоспектроскопиясы, КЖ-спектроскопиясы және масс-спектрометрия әдістерімен зерттеу нәтижелері Каспий маңы мұнайларында негізінен  $\text{VO}^{2+}$  ионының этиопорфиридермен және дезоксофиллоэритроэтиопорфиридермен кешенінің орын алатынын, ал аз мөлшерде (10%) олардың аномальды компоненттері (M-4, M-6, M-8, M-10 және M-12) болатынын көрсетті. Құрамында ванадий көп Бозашы түбекі мұнайларында (230 г/т) ванадийдің 15 %-ы ғана [13-15] порфиридермен кешен түзсе, ал қалған бөлігі мұнайдың гетероатомдық қосылыстарының құрамына енеді.

Анықталған ванадилпорфиридердің құрамында төрт азот атомының барлығы кешен құрамындағы ванадил ионының мыстың ионына ( $\text{Cu}^{2+}$ ) алмастыру арқылы дәлелденді [16]. Бұл үшін Қаражанбас мұнайынан бөлініп алынған ванадилпорфилин концентратынан ванадил ионының айырып және олардан порфиридердің екі түрін этиопорфиридерді (ЭП) және дезоксофиллоэритроэтиопорфиридерді (ДФЭП) хроматография әдісімен бөлу жүзеге асырылды. Алынған порфиридердің екі түрінің тазалығы 85-95% жеткізілді. Бөлініп алынған этиопорфириин хлороформда бөлме температурасында  $\text{CuCl}_2$  тұзымен әрекеттестірілді. 3-суретте этиопорфириинің  $\text{Cu}^{2+}$  ионымен түзген кешенінің ЭПР-спектрі көрсетілген.

$\text{Cu}^{2+}$  ЭП жазық-квадрат құрылымға ие болғандықтан, ондағы мыс ионы порфириин сақинасындағы 4 эквивалент азот атомдары жазықтығында орналасады. Бұл кешенінің изотропты ЭПР-спектрі 4 АЖҚ-нан тұрады. Мұндай 4 жолақ мыс ионының жұпталмаған электронының спині 3/2 болатын мыс ядроисимен аса нәзік әсерлесуі нәтижесінде пайда болады. Мыс ионы үшін нәзік әрекеттесу тұрақтысы  $a_{\text{Cu}}=102.5$  э, ал  $g_{\text{изо}}=2.101$  болды.



3-сурет. Қаражанбас мұнайынан бөлініп алынған VO-этиопорфириинен синтезделген Си-этиопорфириинің хлороформдағы  $25^{\circ}\text{C}$  температурада жазылған ЭПР-спектрі

Алынған спектрге зер салсақ, онда күшті магнит өрісі жағындағы мыс ионы жолақтарында мыстың дара электронының ары қарай порфириң сақинасындағы 4 эквивалент азот ядросымен әрекеттесін нәтижесінде қосымша АЖҚ байқалады. 9 сызықтан тұратын АЖҚ қарқындылықтары биноминальды заңға бағынады 1:4:10:16:19:16:10:4:1. Міне осылайша  $\text{Cu}^{2+}$  ЭП комплексі көмегімен Каспий маңы мұнайларында ванадил  $\text{VO}^{2+}$  ионының порфиридермен кешенді қосылыстар жасақтайтыны түбебейлі дәлелденді.

[17] жұмыста түрліше аймақтардагы жалпы ванадий мөлшерінің таралуын зерделеу нәтижелері көлтіріліп, ванадийдің мұнайды әртүрлі тотығу дәрежелерінде болатыны айқындалды. Егерде мұнайды ванадийдің төрт валентті күйін тікелей оның ЭПР-спектрі бойынша анықтасақ, ал ванадийдің басқа тотығу формаларын анықтау үшін өзге физика-химиялық әдістер қажет.

Каспий маңы ойпатының түрліше аймақтардагы ванадий мөлшерінің ЭПР-әдісімен анықталған нәтижелерін рентгенфлуоресцентті талдау (РФТ), атомды-обсорбциялық спектроскопия, нейтронды-активациялық талдау (НАТ) және химиялық әдістер көмегімен алынған ванадий мөлшерімен салыстыру, бұл аймақтың мұнайларындағы ванадийдің негізгі тіршілік формасы, оның төрт валентті күйі екенін анықтады [18-21].

Осыған байланысты, көптеген жағдайларда, бұл аймақтың құрамында ванадий көп мұнай кеніштері үшін ванадийдің геологиялық қорын анықтау ісінде жоғарыда аталған физика-химиялық әдістерге қарағанда ЭПР-спектроскопия әдісінің тиімділігі өте жоғары болатыны дәлелденді.

Бұл мақсатта НАТ әдісін ванадийдің жалпы мөлшерін анықтауға қолдану кезінде белгілі технологиялық қыншылықтарға ұшырасақ, ал РФТ-көмегімен ванадийді анықтау кезінде оның спектральдық жолағына, титаның спектральдық жолағының қаптасуы, ванадийдің анықталу дәлдігін төмендетеді [22]. Қазіргі кезеңде мұнайды өңдеу ісінде ванадийдің теріс әсеріне байланысты және ванадий көп мұнайлардан ванадий металын бөліп алудың қажеттігіне байланысты, ванадийдің мұнайдығы формаларын анықтаудың маңызы арта түседі [23].

Батыс Сібір мұнайларындағы ванадийдің тіршілік формаларын анықтау ісін зерделеу, ондағы жалпы ванадий мөлшері мен төрт валентті ванадий мөлшері арасында үлкен алшақтық бары анықталды [24]. Ал керісінше Коми Республикасы мұнайларында өзінің өте қозгалғыштығы нәтижесінде, ванадийдің бес валентті формасы, ондағы жалпы ванадийдің 5% -нан аспайтыны дәлелденді [25]. Жоғарыда қарастырылған НАТ және РФТ әдістерінде орын алған кемшіліктерге байланысты ванадийдің мұнайлардағы геологиялық қорын есептеуде және зертханалық жаппай талдауларда дәстүрлі колориметрлік (ГОСТ 10364-63) әдіс кең қолданылады.

Бұл әдістің мәні зерттелетін мұнай және оның өнімдерінің күліне тұз, фосфор қышқылдармен және натрий вольфраматымен әсер еткеннен кейінгі түзілетін фосфорлы-вольфрамды-ванадий кешенін фотометр көмегімен зерттеуге негізделген. Бірақ айттар жай, бұл дәстүрлі әдістің барлық жағдайларда сезімталдығы және селективтілігі жоғарғы дәрежеде бола бермейді. Бұған қоса мұнайдығы және оның өнімдеріндегі ванадий мөлшерін анықтау ісі бірнеше сатыдан тұрып, көп уақытты қажет етеді.

Осы айтылғандарға қатысты бұл бөлімде ЭПР-спектроскопия көмегімен мұнайдығы және оның күліндегі ванадийдің жалпы мөлшерін анықтаудың бұл әдісі, оның күліндегі ванадийдің бес тотығының ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) қоюлатылған тұз қышқылымен әрекеттесуіне негізделген:



Зерттелген мұнайлар мен олардың күліндегі ванадийдің жалпы мөлшері түзілген хлорлы ванадил қосылысының көлтірілген анизотропты спектрінен анықталды. Кестеде осы ұсынылған әдіс бойынша мұнайдығы және оның күліндегі ванадий мөлшері көлтірілген. Алынған нәтиже мұнайдығы ванадийдің ЭПР-әдісімен анықталған жалпы мөлшері РФТ-әдісімен алынған ванадийдің мөлшерімен сәйкес келетінін дәлелдеді. Бұл әдіс зертханаларда кеңінен қолданылатын дәстүрлі фотоколиметрлік әдіске қарағанда аса тиімді және дәлдігі де өте жоғары.

Американ ғалымдарының [26] ұсынысы бойынша мұнайдығы ванадий мөлшерін анықтау үшін, оның ЭПР спектрін  $-90^{\circ}\text{C}$  жазады, өйткені бұл температурада мұнай қатты фазаға айналып, ванадий үшін өлшенетін желі қарқындылығы мұнай тығыздығына байланысты болмайды. Зерттелетін мұнай үлгісінің бұл температурасын тұрақты ұстай, сұйық азотты оған газ түрінде үретін температура қондырығысы арқылы іске асады.

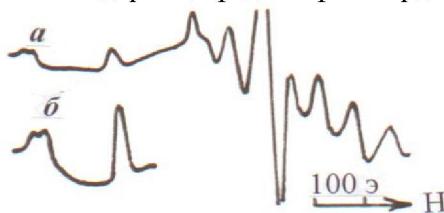
**Кесте. Мұнайдагы және оның күліндегі ванадий мөлшері, %**

Мұнай	Күл шығымы	Ванадий мөлшері		Күлге есептегендегі
		РФТ	ЭПР	
Қаламқас, 52	0,087	0,0154	0,0148	17,5
Ботахан, 68	0,037	0,0025	0,0022	12,9
Қаражанбас, 851	0,09	0,029	0,026	28,9

Арнауы ұсынылған кішкене Дьюар ыдысы көмегімен Оңтүстік Шығыс Камышиті мұнай кеніншінің он бестей ұнғысынан алынған мұнайлар үшін сұйық азот температурасында алынған нәтижелер американ ғалымдары ұсынған температурада анықталған нәтижелерге толық сәйкес келді [27].

Бұл ұсынылған әдіс сұйық азотты көп шығындағы, температура қондырғысын қажет етпейтіндіктен және экспресті болғандықтан, мұнайдары және оның фракцияларындағы, бөліктеріндегі ванадийді анықтау ісі сұйық азот температурасында жүргізілді [28-30].

Жоғарыда айтылған Батыс Қазақстан мұнайларынан бөлініп алынған ванадилпорфириндерде мұнайлардағы барлық ванадийдің 15% ғана шоғырланады. Ал қалған ванадийдің төрт валентті бөлігі порфиринді емес оксокешендердің құрамына енеді. Мінс осыған байланысты ванадилпорфиринді кешендері өте аз мұнайлар арнауы зерттелді. Мұнайларда ванадил кешенінің ЭПР-спектрінің еңкею ені жекелеген кешендердің спектрінің еңкею енінен көп болады. Кешенде лигандаудың табиғатына байланысты ванадилкешендердің түрліше болатынына Қожасай мұнайының ЭПР-спектрін талдау арқылы көз жеткізуге болады. Мұндағы ванадий кешенінің шеткі сыйығы  $m_z = +7/2$  екі компонентке жіктеліп тұр, бұл ванадилдің кемінде екі кешені барын көрсетті. Бұнда ванадилдің орталық сыйығы  $m_z = +1/2$ , орнықты еркін радикалдың жалғыз жолағымен қаптасып тұр, сондықтан ванадил кешендерінің бұндай мұнайларда [26] әдісімен анықтау қыын.



4-сурет. 77 К Қожасай мұнайының ЭПР-спектрі: а – тұтас спектрі, б –  $m_z = +7/2$  компонентінің үлкейтілген түрі

Бұнда ванадий  $m_z = +5/2$  сыйығының қарқындылығымен өлшенеді. Құрамында екі кешені бар ванадий қосылыстары Ембі аймағымен (Әлімбекмола, скв.5, Орысқазған, скв.46, Ботақан, скв.10, Матин, скв.1) және Жайық пен Еділ арасындағы мұнай кеніштерінен (Новобогат, Камышитый, Жанаталап, Ровное) табылды [17,31].

#### ӨДЕБИЕТ

- Гарифьянов Н.С., Козырев Б.М. Парамагнитный резонанс в антраците и других углеродистых веществах // ЖЭТФ. –1956. –№2. –С.255–263.
- Gutowski H.S. Carbonaceous free radicals in crude petroleum // J. Chem.–1958. V.28. P.744-745.
- Насиров Р., Соловьевников С. П. Определение ванадилпорфириновых комплексов в нефтях методом ЭПР // Химия и технология топлив и масел – 1978. №1. С. 56–58.
- Насиров Р., Соловьевников С.П., Нысанов Т. Ванадий в нефтях Казахстана // IV Республикаанская конференция по нефтехимии “Состав, переработка и транспорт нефтей Казахстана”. Гурьев, 1977. С.100-101.
- Насиров Р.Н., Купалиева П.А. Изучение и выделение ванадилпорфиринов из нефти полуострова Бузачи // Химия природных соединений. 1978.- № 1. С. 389-393.
- Акт об использовании материалов Р.Насирова в работах по подсчету запасов ванадия в нефтях месторождений Мангышлакской области. 24.03.1992. №08-1. Подписан зав.отделом ВНИГРИ, доктор геолого-минералогических наук, лауреат Государственной премии В.В.Грибков.
- Грибков В.В. Технико-экономическое обоснование проекта кондиций и подсчет запасов ванадия в нефтях Каражанбасского, Северо-Бузачинского и Жалгызтобинского месторождений Мангышлакской области. Каз.ССР // Труды института ВНИГРИ. 1977.Вып.7. С.24-27.

8. Грибков В.В. Технико-экономическое обоснование проекта кондиций на ванадий в нефтях месторождений Бузачинского нефтегазоносного района и подсчет запасов ванадия в нефтях Каламкасского месторождения Мангышлакской области Каз.ССР // Труды института ВНИГРИ. 1979.Вып.4. С.41-43.
9. Насиров Р., Вельк О.Д. Изучение состава и структуры металлопорфиринов нефтий междуречья Волги и Урала // Экспресс-информация. Сер.Нефтепромысловое дело. 1992. №6.С.15-21.
10. Насиров Р., Вельк О.Д. Состав и структура металлопорфиринов нефтий Западного Казахстана // Изв. АН Республики Казахстан. Сер.химичес. 1992. №2. С.78-83.
11. Насиров Р., Вельк О.Д. Изучение распределения металлопорфиринов в нефтях п-ва Бузачи, обогащенных ванадием // Изв. АН Республики Казахстан. Сер. химич., 1992. №5.С.76-80.
12. Насиров Р. Н., Букейханов Н. Р., Вельк О. Д., Шаяхметова К. Р. Порфирины нефтий Западного Казахстана // Изв. АН РК. Сер. хим. 1993.-№ 5. С. 81-88.
13. Насиров Р.Н., Вельк О.Д. О выделении порфиринов из нефтий месторождения Каражанбас // Экспресс-информация. Сер. Нефтепромысловое дело. – 1992. – № 3. С.12 -13.
14. Насиров Р., Баймагамбетов К., Муханова М.У., Вельк О.Д. Распределение ванадия в нефтях Западного Казахстана // Химия и технология топлив и масел.1990. №9. С.15-16.
15. Насиров Р., Вельк О.Д., Соловьевников С.П. Определение содержания ванадия и ванадил-порфиринов в нефте-продуктах методом ЭПР // Химия и технология топлив и масел.1991.№11. С.30-31.
16. Насиров Р. Комплексы порфиринов Каражанбасской нефти с ионами переходных металлов // Химия природных соединений. 1990. С.21. №5. С.21-24.
17. Насиров Р. Парамагнетизм нефтий и пород Прикаспия. М.: Недра, 1993. С. 128.
18. Насиров Р., Куслангалиев Т.К., Намазов С. Использование парамагнетизма ванадия при решении задач разработки нефтяных месторождений Западного Казахстана // Геология нефти и газа. 1991. №8. С.19.
19. Насиров Р., Кильнов Л.К., Ескалиев У.Е. Определение содержания ванадия методом ЭПР // Нефтяное хозяйство. 1991. №3. С.27.
20. Насиров Р., Соловьевников С.П., Якуцени С.П. Сопоставление результатов определения ванадия в нефтях методами ЭПР и ФРРА // Нефтяное хозяйство. 1992. №10. С.27.
21. Насиров Р., Кожабаев А.С., Калинко М.К. Результаты изучения характеристики нефтий междуречья Волги-Урала методом ЭПР//Геология нефти и газа.1992, №3, С.43
22. Насиров Р., Насиров А.Р., Сапарова Ж., Юсупова И. Использование методы ЭПР-радиоспектроскопии для оценки различных форм ванадия в сырьих нефтий // Доклады НАН РК.2005.№6.С.36-42.
23. Nasirov R., Nasirov Aizat R. Investigation of Vanadium in Crude Oils of the Caspian Region by Electronic Paramagnetic Resonance (EPR) Method //Abstract of 48<sup>th</sup> Rocky mountain conference on analytical chemistry.- Breckenridge, Colorado, 2006. P. 65.
24. Гончаров И.В. Геохимия нефтий Западной Сибири. М.: Недра, 1987. 181 с.
25. Якуцени С.П. Новые источники ванадий-никелевого сырья в Тимано-Печерской нефтегазоносной провинции// В сб.: Проблемы оценки ресурсов и комплексного освоен. природных битумов, высоковязких нефтий и сопутствующих им металлов. Л.: Изд-во ВНИГРИ, 1990. С.65–67.
26. Saraceno A. T., Fanale D. T., Coggesshal N. D. An electronic paramagnetic resonance investigation of vanadium in petroleum oils // Anal. Chem., 1961. V. 33. P. 500–505.
27. Насиров Р., Соловьевников С.П. Определение точности измерения ванадия в нефтях методом ЭПР при температуре жидкого азота // Нефтяное хозяйство. 1992. №7. С.26–27.
28. Насиров Р., Бубнов Н.Н., Соловьевников С.П., Вельк О.Д. Сравнительное определение ванадия в нефтях методом ЭПР при температуре -90<sup>0</sup> и -196<sup>0</sup> С. // ВНИИОЭНГ. Нефтепром. дело.1992. Вып.3. С.14-16.
29. Насиров Р., Шудабаев К.С., Имашева С.Н. Содержание ванадия и свободных радикалов в нефтях месторождений Эмбинского региона // ВНИИОЭНГ. Нефтепромысловое дело.1992.Вып.7.С.8-11.
30. Насиров Р., Те Л. А. Джексенов М. Способ определения содержания ванадия в нефтий и нефтепродуктах. Пред. патент РК, №15051 Официальный бюллетень, 2004, № 11
31. Насиров Р., Вельк О. Д. Ванадий и металлопорфириновые комплексы нефтий месторождений Прикаспия.- Алматы: Қазақ университеті, 2008. -150 с.

*Насиров Р.*

**ВАНАДИЙ В НЕФТИ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ,  
ПОИСКЕ И ДОБЫЧЕ УГЛЕВОДОРОДОВ**

В этой работе приводятся результаты собственного исследования ванадия в сырьих нефтий Прикаспийского региона. Установлены основные формы нахождения ванадия и методы их определения.

*Nasirov R.*

**VANADIUM IN CRUDE OIL AND ITS USE IN PROCESSING,  
SEARCHING AND PRODUCTION OF HYDROCARBONS**

In this paper we present the results of its own investigation of vanadium in crude oils from the Caspian region. The basic forms of occurrence of vanadium and methods for their determination.