А.Р.НАСИРОВ

(Атырауский государственный университет им. Х. Досмухамедова, Казахстан)

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ КОНДЕНСАТА И НЕФТЕЙ МЕТОДАМИ ЯМР И ЭПР - СПЕКТРОСКОПИИ

Аннотация

ЯМР и ЭПР – спектроскопией с первого образца можно оценить тип залежи (нефть или конденсат). Если методом ЭПР можно установить содержание смолисто-асфальтеновых веществ, то методом ЯМР можно оценить структурно-групповой состав компонентов, слагающих нефть и конденсаты.

Ключевые слова: ядерно-магнитный резонанс (ЯМР), электронный парамагнитный резонанс (ЯМР), нефть, смолисто-асфальтеновые вещества, структурно-групповой состав.

Кілт сөздер: ядролық-магниттік резонанс (ЯМР), электрондық-парамагниттік резонанс (ЭПР), мұнай, шайыр-асфальтен затттар, құрылымдық-топтық құрам.

Keywords: properties, structure, gel, neftyanyklyuchevy words: nuclear magnetic resonance (NMR), electronic paramagnetic resonance (nuclear magnetic resonance), oil, resinous асфальтеновые substances, structural and group состав.е wells.

В газонефтяной геологии при поисках и оценке месторождений нефти и газа часто встречаются случаи, когда объектами изучения служат сложнопостроенные по характеру насыщения залежи углеводородов. В связи с этим крайне важной задачей является определение в условиях ограниченной информации (пробурены и испытаны первые скважины) типа залежи нефти по характеру ее насыщения жидкими углеводородами (конденсат, нефть, пластовая вода).

В целях повышения достоверной оперативной оценки характера насыщения углеводородами открытых залежей авторами [1] внедрен метод изучения характера насыщения пластов в разрезах поисково-оценочных и разведочных скважин. Основы этого метода, внедренного в практику, заключаются в том, что физико-химические свойства углеводородных флюидов (конденсата, нефти) и пластовой воды хорошо регистрируются такими методами как ядерно-магнитный резонанс (ЯМР) и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР).

Основное различие газового конденсата и нефти состоит в том, что в газовом конденсате отсутствуют смолисто-асфальтеновые вещества, придающие нефти специфический цвет (вся цветная гамма от светло- до темно-коричневых и черных тонов), т. е. газовый конденсат в чистом виде бесцветен. Другими словами, если проба газового конденсата имеет даже слабо желтый цвет, то налицо некоторое содержание смол и асфальтенов, т. е. присутствие нефти. Этот факт регистрируется наличием или отсутствием сигнала ЭПР от изучаемой пробы. В случае, если сигнал ЭПР от изучаемой пробы отсутствует, а сигнал ЯМР является однокомпонентным, проба относится к газовому конденсату. Если сигнал ЭПР присутствует, а сигнал ЯМР является многокомпонентным, то проба относится к нефти. Метод ЯМР также позволяет определить содержания парафинов и масел в пробе нефти, наличие которых следует из факта установления многокомпонентности сигнала ЯМР (обычно при экспресс-исследовании выделяют 2-3 компоненты в сигнале ЯМР).

Для практического осуществления метода отбирают небольшие пробы пластовых флюидов (10-30 мл), определяют пластовую температуру и измеряют амплитудно-релаксационные характеристики сигналов ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) при пластовой и комнатной температурах и устанавливают наличие или отсутствие сигналов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). По виду амплитудно-релаксационных характеристик сигналов ЯМР и наличию или отсутствию сигналов ЭПР, отличию указанных характеристик проб при пластовой и комнатной температурах судят о характере насыщения пластов.

Метод определения характера насыщения залежей углеводородов опробован для Астраханского газоконденсатонефтянного месторождения и некоторых нефтей казахстанской части Прикаспийской впадины.

В данной работе приводятся экспериментальные результаты использования возможностей ЯМР –спектроскопии в изучении структурно-группового и индивидуального состава нефтей и конденсатов, имеющих большое значение для их рациональной добычи и переработки.

Нефть представляет собой сложную смесь соединений, состоящих, в основном, из углеводородов. Углеводороды нефти представляют собой алканы, циклоалканы (нафтены), арены, а также углеводороды смешанного строения.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР), введенный в химическую практику в 1950 году, в настоящее время стал одним из наиболее распространенных и эффективных методов решения химических проблем [2]. Исключительная роль спектроскопии ЯМР в химических исследованиях определяется тем, что она оказывается полезным, а часто незаменимым источником информации на всех стадиях исследования - от изучения состава реакционных смесей до установления строения и динамических характеристик сложных соединений, в том числе углеводородов нефти [3,4].

На основании анализа ЯМР ^{1}H спектров сырых нефтей можно оценивать структурно-групповой состав компонентов, слагающих нефти и конденсата. Различные функциональные группы протонов в алифатических моно- и полиароматических структурах дают различные линии в областях с четкими границами. На рисунке 1 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 CH-группы. 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. соответствующего атомам водорода олефиновых групп.

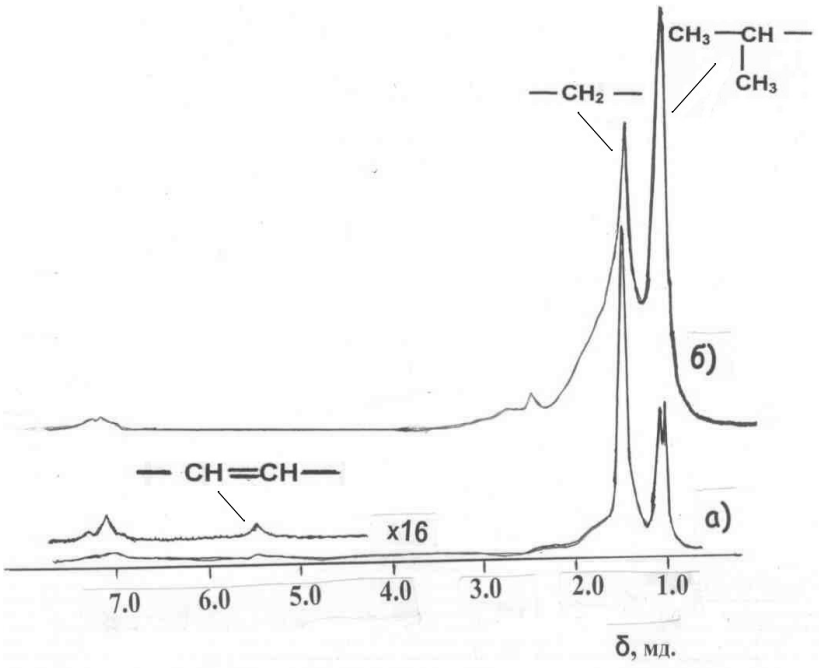

Рисунок 1 – Спектры ЯМР ^{1}H нефти месторождений Молдабек (а) и Разночиновское (б) (5%-ный раствор нефти в $CDCl_3$)

ЯМР^{1}H - спектры алканов нефти обычно весьма специфичны, но с трудом поддаются интерпретации, 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. (рисунок 1*а* и 1б).

Сведения по анализу количества алканов разветвленного строения по данным ЯМР протонов для различных нефтей Прикаспийского региона приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициент разветвленности алканов в различных нефтях Прикаспийского региона по данным ЯМР^1 H

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

Как видно, из данных таблицы 1, нефти Разночиновского месторождения больше содержат углеводородов разветвленного строения, чем другие нефти. Углеводородный состав, а также значительный вклад алканов разветвленного строения также

подтверждаются данными исследований этой нефти методом инфракрасной спектроскопии.

При разведке газоконденсатных месторождений с нефтяной оторочкой (подушкой) важно как можно раньше определить, содержит ли залежь (месторождение) только газоконденсат или газоконденсат и нефть.

Для этой цели использован предлагаемый экспресс-метод недеструктивнного анализа, который позволяет путем отбора и исследования небольших проб пластовых углеводородов методом ЭПР определить характер насыщения залежи (месторождения), то есть наличие в них конденсата или нефти. Пример использования этого экспресс-метода для определения типа залежи приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Некоторые газоконденсатные пласты

№-проб.	Месторождение, скважина, интервал отбора проб, м	Наличие сигнала ЭПР
1	Новобогатинское, скв. 7, интервал 2300-2314	Нет сигнала (конденсат)
2	Макат Восточный, скв. 7, интервал 1272-1278	Нет сигнала (конденсат)
3	Макат Восточный, скв. 4, интервал 802-805	Нет сигнала (конденсат)
4	Астраханское, скв. 1, интервал 4600	Нет сигнала (конденсат)

Как видно из этих данных, в отличие от нефти газоконденсатные залежи не содержит как свободных радикалов, так и четырехвалентного ванадия [5].

ЛИТЕРАТУРА

1 Насиров Р., Тавризов В. Е. Метод определения характера насыщения пластов в процессе поисков и оценке месторождений нефти и газа // Химический журнал Казахстана, 2004, №1, С. 178-182.

2 Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. – Москва. – 1992. – 403 С.

3 Tavrizov V. E., Zhuldiyev M., Shambilova G.K., Nasirov Aizat R. Using EPR, NMR, X-RAY fluorescence analysis, x-ray phase analysis, thermal analysis, infra-red and ultraviolet spectroscopy for oil and gas exploration and production.//Abstract Book of EUROMAR (Magnetic Resonance for the Future)- York, England. 2006. P. 130

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

5 Насиров Р. Парамагнетизм нефтей и пород Прикаспия. М.:Недра.1993. 128 с.

REFERENCES

1 Nasirov R., Tavrizov V. E. Metod opredelenija haraktera nasyshhenija plastov v processe poiskov i ocenke mestorozhdenij nefti i gaza // Himicheskij zhurnal Kazahstana, 2004, №1, S. 178-182.

2 Deroum Je. Sovremennye metody JaMR dlja himicheskih issledovanij. – Moskva. – 1992. – 403 S.

3 Tavrizov V. E., Zhuldiyev M., Shambilova G.K., Nasirov Aizat R. Using EPR, NMR, X-RAY fluorescence analysis, x-ray phase analysis, thermal analysis, infra-red and ultraviolet spectroscopy for oil and gas exploration and production.//Abstract Book of EUROMAR (Magnetic Resonance for the Future)- York, England. 2006. R. 130

4 Kashaev R. S. Nauchnye osnovy strukturno-dinamicheskogo jekspress-analiza metodom JaMR neftjanyh i ugol'nyh dispersnyh sistem: avtoref. dokt. diss. – Moskva. – 2001.
5 Nasirov R. Paramagnetizm neftej i porod Prikaspija. M.:Nedra.1993. 128 s.

Резюме

А.Р. Насиров

(Х. Досмұхамедов атындағы Атырау мемлекеттік университеті, Қазақстан)

ЯМР ЖӘНЕ ЭПР –СПЕКТРОСКОПИЯЛАРЫ КӨМЕГІМЕН МҰНАЙ МЕН КОНДЕНСАТТЫ ЭКСПРЕСТІ ТАЛДАУ

ЯМР және ЭПР-спектроскопия көмегімен бұрғылау ұңғысынан алынған бірінші үлгіден мұнай не газ конденсат екенін айыруға болады. Егер ЭПР құралымен тиімді өңдеу тұрғысынан алғанда, асфельтен мен шайыр мөлшерінің қанша екенін анықтауға болса, ал ЯМР-спектроскопиясы көмегімен мұнай конденсаттың құрылымдық-топтық құрамын анықтауға болады.

Кілт сөздер: ядролық-магниттік резонанс (ЯМР), электрондық-парамагниттік резонанс (ЭПР), мұнай, шайыр-асфальтен затттар, құрылымдық-топтық құрам.

Summary

A.R. Nasirov

EXPRESS-ANALYSIS OF RUNBACK AND OILS BY METHODS YMR AND EPR-SPECTROSCOPIES

YMR and EPR - from the first standard it is possible spectroscopy to estimate the type of bed(oil or runback). If it is possible to set maintenance of resinous-pyrobitumen substances the method of EPR, then by a method YMR it is possible to estimate struktur-group composition of components, composing oil and runbacks.

Keywords: properties, structure, gel, neftyanyklyuchevy words: nuclear magnetic resonance (NMR), electronic paramagnetic resonance (nuclear magnetic resonance), oil, resinous асфальтеновые substances, structural and group состав.е wells.

Поступила 10.06.2013 г.