

O. D. ВЕЛЬК

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОЗАВИСТИ МЕЖДУ СОСТАВОМ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОГО КАЗАХСТАНА

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 нефтяными пластами [1].

Наличие у металлопорфиринов ряда уникальных свойств, практически неограниченные сырьевые ресурсы нефтяных порфиринов позволяют рассматривать возможность рационального использования концентратов нефтяных порфиринов вместо их синтетических аналогов в технике и химической технологии [2].

Для порфиринов возможны многие варианты структур, однако в нефти их число ограничено. Структура и свойства порфиринов и их металлокомплексов зависят от основного ядра порфирина и групп в боковых заместителях этого ядра.

Основная масса металлопорфиринов в нефтях представлена смесью гомологов алкилпорфиринов и моноциклоалканопорфиринов. Гомологи первого ряда (ряд M, или соединения этио-типа) имеют молекулярный вес, подчиняющийся соотношению  $375+14n$ , где n - число групп  $\text{CH}_2$  в алкильных заместителях, а масса 375 соответствует ванадилпорфину. Гомологи второго ряда (ряд M-2, или соединения ДФЭП-типа) отличаются на две единицы массы в сторону уменьшения молекулярного веса [3-5].

В составе нефтяных порфиринов обнаружено также небольшое количество порфиринов так называемых второстепенных, или минорных гомологических рядов с дефицитом в 4, 6, 8, 10 и 12 единиц массы по отношению к алкилпорфиринам. На основе прямых и косвенных признаков для них были предложены структуры бициклоалкано-, монобензоалкано-, монобензоциклоалкано-

но-, бициклоалканобензо- и дibenзопорфиринов [6, 7]. Структурные формулы нефтяных ванадилпорфиринов, относящихся к различным гомологическим рядам, приведены на рис. 1.

В настоящей работе исследовано распределение ванадилпорфириновых комплексов в нефтях различных месторождений Западного Казахстана и установлена взаимозависимость между составом нефтяных порфиринов и составом нефтьей.

Выделение металлопорфиринов из нефтьей осуществлялось экстракционно-хроматографическим методом [8]. В качестве экстрагента использовался диметилформамид. Разделение и очистка металлопорфиринов проводились методом колоночной хроматографии на силикагеле и окиси алюминия, а также методом препаративной тонкослойной хроматографии на пластинах «Silufol». Выделенные ванадилпорфирины имеют в электронных спектрах поглощения три полосы: в области 410 нм (полоса Соре), 573 нм (б - полоса) и 534 нм (в - полоса) (рис. 2). Для ванадилпорфиринов месторождения Юго-Восточное Камышитовое характерна значительная разница в интенсивности б - и в - полос ( $b/v = 2,1$ ), в то время как для нефтьей Бузачинского свода  $b/v$  составляет 1,65. В работе [9] показано, что такая разница в величине  $b/v$  обусловлена различным содержанием в нефтях порфиринов рядов M и M-2.

Различное соотношение в нефтяных гомологов ванадилпорфиринов этио- и дезоксофиллэрритроэтиотипа некоторые исследователи связывают с составом нефтьей. Так, в работе [9] отмечено, что для нефтьей Пермского Прикамья между типом ванадилпорфиринов и содержанием парафина существует взаимосвязь, а именно, с увеличением содержания в нефтях парафина возрастает доля порфиринов этио-типа. Авторы работы [10] считают, что подобная зависимость существует и для нефтьей Западного Казахстана.

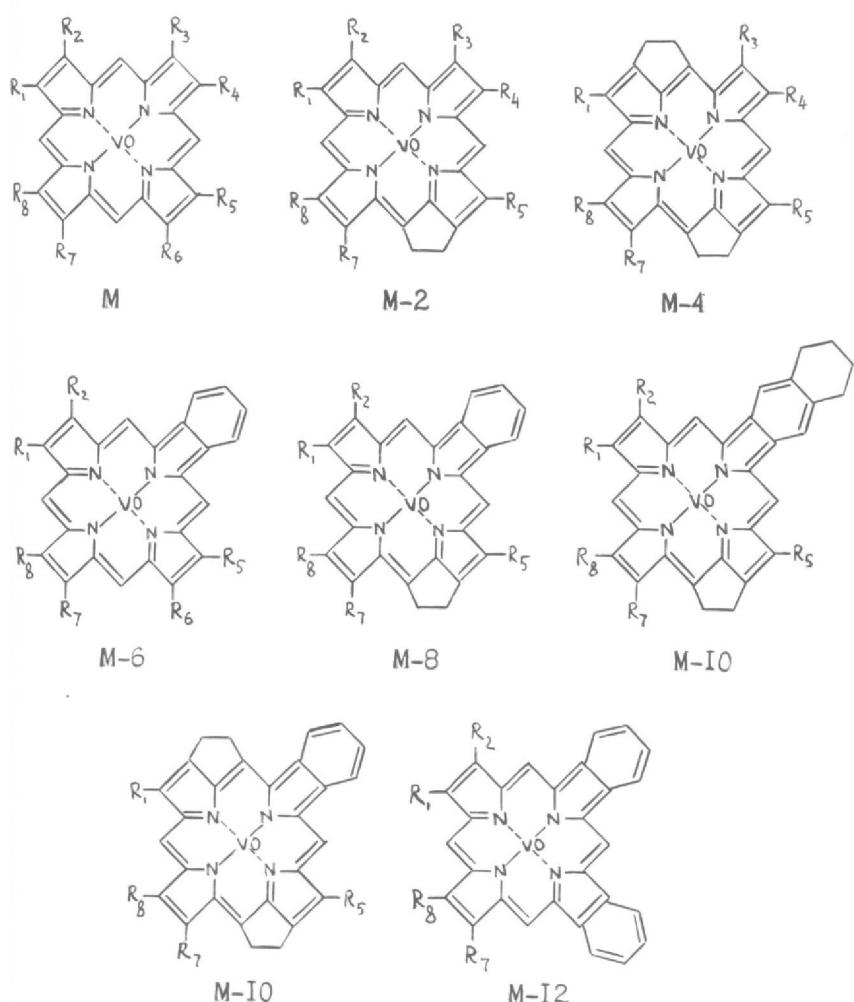


Рис. 1. Структуры нефтяных ванадилпорфиринов.

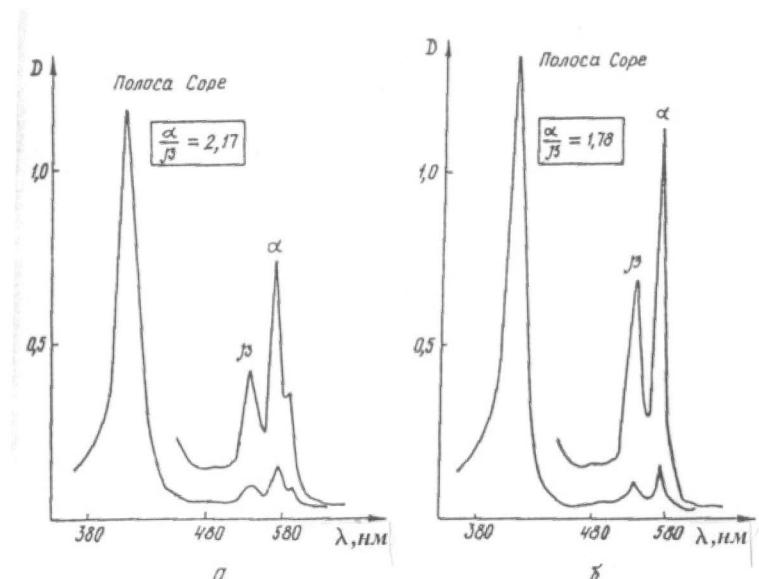


Рис. 2. Электронные спектры поглощения ванадилпорфиринов месторождения Юго-Восточное Камышитовое, скв. 16: а – начальные фракции; б – конечные фракции

Таблица 1. Зависимость между отношением б/в ванадилпорфиринов и физико-химическими характеристиками нефти Западного Казахстана

Нефтеносный район, месторождение	Содержание, %					б/в	
	серы	парафинов	Углеводородов				
			метан	нафтен.	аромат		
<u>Бузачинский свод</u>							
Каражанбас	2,1	1,5	37,4	53,2	9,4	1,68	
Каламкас	1,6	3,3	40,1	51,6	8,3	1,68	
<u>Эмбинский район</u>	0,6	9,7	60,1	17,2	22,6	2,10	
Котыртас	1,0	8,3	61,8	16,1	22,1	2,00	
Урихтау	0,6	6,5	51,3	32,9	15,8	2,00	
Уртатау-Сарыбулак	0,4	1,1	60,1	23,2	16,6	2,00	
<u>Междуречье Урал-Волга</u>							
Камышитовое Юго-Восточное	0,7	1,3	67,0	23,0	9,9	2,10	
Мартышы	0,6	1,5	58,4	37,0	4,6	2,00	
Жанаталап Восточный	0,3	0,9	73,0	22,5	4,5	2,20	

Нами, однако, было установлено, что такая зависимость выполняется лишь для нефти Бузачинского свода и для некоторых парфиристых нефти Эмбинского района. Как видно из табл. 1, в нефтях месторождений Каражанбас и Каламкас с невысоким содержанием парафина отношение б/в ванадилпорфиринов также невысокое, т. е. содержание ванадилпорфиринов этио- и ДФЭП-типа примерно одинаково. Для парафинистых нефти Эмбинского района (месторождения Котыртас, Урихтау, Уртатау-Сарыбулак) отношение б/в высокое, т. е. среди ванадилпорфиринов преобладает этио-тип. Для низкопарафинистых нефти Эмбинского района, а также для нефти междуречья Волга-Урал зависимости между составом ванадилпорфиринов и содержанием парафина не наблюдается (таблица 1).

Нами была также установлена зависимость между типом ванадилпорфиринов и углеводородным составом нефти (таблица 1). В нефтях с преобладанием нафтеновых углеводородов отношение б/в низкое, т. е. содержание ванадилпорфиринов этио- и ДФЭП-типов сопоставимое (нефти Бузачинского свода), в том случае, когда в нефти преобладают метановые углеводороды, отношение б/в высокое, т. е. наблюдается преимущественное содержание этиопорфиринов (нефти Эмбинского района и междуречья Урал-Волга).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Насиров Р. Н., Кожабаев А. С., Вельк О. Д. Определение относительных дебитов методом ЭПР двух совместно эксплуатируемых нефтяных пластов // НТИС, Нефтепромысловое дело. – 1992. - № 3. – С.-14-16.
2. Аскаров К. А., Березин Б. Д., Быстрицкая Е. В. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение. – М.: Наука, 1987 г.- 156 с.
3. Бейкер А. Ф. Порфирины.- В кн.: Органическая геохимия. Л.: Недра, 1974, Сю 356-385.
4. Антипенко В. Р., Серебренникова О. В., Титов В. И. Состав и химическая структура нефтяных ванадилпорфиринов. // Нефтехимия.- 1979.-№3. –С. 323-333.
5. Шульга А. М., Мозжелина Т. К., Серебрянникова О. В., Титов В. И. О структуре ванадилпорфиринов нефти. // Нефтехимия.- 1989.-т. 20, № 2.- С.273-276
6. Baker E. W., Yen T. F., Dickie J. P. Mass – spectrometry of petroporphyrins. // J. Amer. Chem. Soc. – 1967.-V. 89. – P. 3631-3640.
7. Yen T. F., Boucher L. J., Dickie J. P., Tynan E. C., Vaughan G. B. Vanadium complexend
8. Серебренникова О. В., Белоконь Т. В. Геохимия порфиринов. Новосибирск, Наука, 1984.
9. Виниковский С. А., Коблова А. З. Нефти, газы и битуминойды Пермского Прикамья и сопредельных районов . – Пермь, 1977. – С. 568.
10. Надиров Н. К., Котова А. В., Камьянин В. Д. и др. Металлы в нефтях. Наука, Алма-Ата, 1984, С, 423-424.

## Резюме

Батыс Қазақстан кенорны мұнайындағы ванадий порфирииннің таралу нәтижесі зерттелген, сондай-ақ мұнай құрамы мен порфиринді мұнай құрамы арасында қанышалықты өзара байланыс бар екені көрсетілген.

Поступила 11.08.09 г.