

УДК 543.429.23:552.578.2

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ОБРАЗЦОВ НЕФТИ, ДОБЫТОЙ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ, ПО ДАННЫМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ*В.В. Клочков, С.В. Ефимов, Б.Я. Маргулис***Аннотация**

Исследованы образцы нефти методами ЯМР-спектроскопии: одномерной ЯМР (^1H , ^{13}C) и двумерной спектроскопии ЯМР (COSY, HSQC модификации) и определены количественные доли ароматических молекул, олефинов, алканов и циклоалканов в исследуемых образцах. Показано, что количественно доли ароматических молекул, олефинов, алканов и циклоалканов в исследуемых нефтях при переходе от образца к образцу изменяются несущественно.

Ключевые слова: спектроскопия ЯМР ^1H , ^{13}C , двумерная спектроскопия ЯМР (COSY, HSQC модификации), нефть, качественный и количественный состав.

Введение

Природный объект – нефть – содержит сотни веществ, относящихся в основном к трём гомологическим рядам углеводородов – алканам, циклоалканам и аренам, а также гетероатомные соединения (в частности, смолисто-асфальтеновые вещества), содержащие неметаллы (серу, кислород, азот) и микроэлементы (V, Ni, Fe, Zn и др.) [1–6]. В отличие от других физико-химических методов, ЯМР-спектроскопия позволяет получать как качественную (тип молекул), так и количественную (доля молекул) информацию о смеси органических соединений. Современная техника ЯМР-спектроскопии – это не только увеличенные чувствительность и разрешающая способность, но и методы двумерной ЯМР-спектроскопии, которые позволяют извлекать дополнительную информацию о составе образцов нефти по спектрам ЯМР. С учетом значения нефти для народного хозяйства задача адаптации современной одномерной ЯМР (^1H , ^{13}C) и двумерной ЯМР (COSY, HSQC модификации) спектроскопии к определению состава нефти является весьма важной и актуальной. Целью настоящего исследования являлось определение качественного и количественного состава образцов нефти башкирских отложений и ряда месторождений Республики Татарстан современными методами ЯМР-спектроскопии. Были исследованы образцы нефти из следующих месторождений: Контузлинского (I), Хатыровского (II), Аканского (III), Эллинского (IV), а также проведен сравнительный анализ образцов нефти, отобранных из верхней (V) и нижней (VI) части башкирского яруса в одной и той же скважине Аканского месторождения.

Экспериментальная часть

Регистрацию спектров ЯМР ^1H (500.1 МГц) и ^{13}C (125.8 МГц) образцов нефти (I)–(VI) проводили на ЯМР-спектрометре AVANCE II 500 фирмы Bruker. Образцы представляли собой нефть, разбавленную четырёххлористым углеродом или дейтерированным бензолом для уменьшения вязкости. Объёмная доля нефти составляла 65–75%. При записи спектров ЯМР ^1H использовали 30°-импульсы, релаксационные задержки между импульсами равнялись 1 с; ширина спектра была 16.0 м.д.; число накоплений – 100. При записи спектров ЯМР ^{13}C применяли 30°-импульсы и использовали широкополосную развязку от протонов, задержки между импульсами равнялись 40 с; ширина спектра была равной 180.7 или 200.8 м.д.; число накоплений – 250 или 1000; применяли цифровую экспоненциальную фильтрацию с константой, равной 3 Гц. Химические сдвиги ЯМР ^1H и ^{13}C измеряли относительно сигналов ТМС. Двумерные спектры ЯМР (COSY-, HSQC-модификации) [7–9] использовали для уточнения, описанного в литературе, отнесения сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C образцов нефти.

Обсуждение результатов

Для определения состава нефти и нефтяных фракций существует так называемый групповой анализ, когда состав нефти выражается в относительных количествах молекул разных типов, таких как *ароматические молекулы, олефины, алканы и циклоалканы* и их многочисленные изомерные аналоги. Вещество считается *ароматическим*, если в его молекуле есть ароматическое кольцо; *олефином* – при наличии двойной связи. *Циклоалканами* называются молекулы с 5- или 6-членными циклами; *алканы* представляют собой насыщенные углеводородные цепи. Кроме того, используют описание нефтяных фракций в виде среднего отношения структурных групп (структурно-групповой анализ), то есть определённым набором чисел описывают некую «среднюю» молекулу смеси.

Применение ЯМР ^1H спектроскопии к анализу нефтяных фракций ограничено небольшим интервалом значений химических сдвигов для всех классов органических соединений (15 м.д.), поэтому близкие по структуре соединения в сложных смесях дают общий, сильно уширенный сигнал. Дальнейшее усложнение спектров обусловлено спин-спиновым взаимодействием между протонами, поэтому ЯМР ^1H спектроскопия используется для решения ряда частных задач структурного анализа. По спектру ЯМР ^1H можно судить о степени ароматичности веществ в смеси, а сопоставление долей ароматических атомов водорода и углеродов (информация извлекается из данных ЯМР ^{13}C спектроскопии) позволяет определить степень замещения ароматической фракции нефти.

Гораздо более информативна ЯМР ^{13}C спектроскопия, поскольку диапазон химических сдвигов неэквивалентных ядер углерода составляет 200 м.д. [10, 11]. Существенно облегчает интерпретацию широкополосное подавление спин-спиновых взаимодействий между ядрами ^1H и ^{13}C в спектрах ЯМР ^{13}C .

На сегодняшний день описаны как спектры ЯМР ^1H , так и спектры ЯМР ^{13}C образцов нефти в растворах [2, 4–7, 10], информация о которых сведена в табл. 1 и 2.

Табл. 1

Соотнесение сигналов ЯМР ^1H протонов и функциональных групп, определяющих состав образцов нефти

Область сигналов, м.д.	Функциональная органическая группа
0.5–1.0	γ - CH_3 -группы и некоторые CH - и CH_2 -группы в нафтеновых фрагментах
1.0–1.7	β - CH_2 и некоторые β - CH -группы в ароматических соединениях
1.7–1.9	β - CH -, CH_2 -группы в гидроароматических соединениях
1.9–2.1	метильные группы (CH_3) в α -олефинах
2.1–2.4	метильные группы (CH_3) в α -положении к ароматическим углеродам
2.4–3.5	группы CH , CH_2 в α -положении к ароматическим углеродам
3.5–4.5	мостиковая CH_2 группа (дифенилметан)
4.5–6.0	протоны олефиновых групп
6.0–7.2	протоны одноцикловых аренов
7.2–8.3	диароматические, три- и тетра-ароматические протоны
8.3–8.9	некоторые три- и тетра-ароматические протоны
8.9–9.3	протоны некоторых четырёхцикловых аренов

Табл. 2

Соотнесение сигналов ЯМР ^{13}C и функциональных групп, определяющих состав образцов нефти

Область сигналов, м.д.	Функциональная органическая группа
11.0 – 12.5	γ - CH_3 -группы и некоторые CH - и CH_2 -группы в ароматических фрагментах, CH_3 -группа в этилзамещённом циклогексане
12.5 – 15.0	γ - CH_3 (и более дальние) метильные группы ароматического цикла; CH_3 -группа, экранированная двумя близкими ароматическими кольцами
15.0 – 18.0	β - CH_3 заместитель в этиленовой группе
18.0 – 20.5	α - CH_3 -группа, экранированная одной ароматикой; некоторые α - CH_3 - и CH_2 -группы в гидроароматических и нафтеновых фрагментах
20.5 – 22.5	α - CH_3 -группа, неэкранированная ароматикой; некоторые α - CH_3 - и CH_2 -группы в гидроароматических и нафтеновых фрагментах
22.5 – 24.0	γ - CH_2 - и CH_3 -группы; β - CH_2 -группы в незамещённых тетралиновых структурах
24.0 – 27.5	метиленовые (CH_2) группы в нафтеновых фрагментах; α - CH - и β - CH_2 -группы в пропиловых и индановых фрагментах; β - CH_3 -группа в изопропиле
27.5 – 37.0	метиленовые (CH_2) группы, не соседствующие с метиновой (CH) группой в алкильных соединениях; метиленовая (CH_2) группа в цикле
37.0 – 60.0	метиновая (CH) группа в алкильных фрагментах; CH и CH_2 алкильные группы нафтеновых фрагментов, смежных с (CH) группой
108.0 – 118.0	олефиновые фрагменты
118.0 – 129.5	протонированные арены
129.5 – 133.0	внутренние ароматические углеродные атомы
133.0 – 135.0	метилзамещённые арены
135.0 – 138.0	арены, замещённые нафтенами
138.0 – 160.0	алкилзамещённые (кроме метилзамещённых) арены; гетероатомные (N, O, S) арены
165.0 – 175.0	эфирный или амидный карбоксильный углеродный атом
170.0 – 182.0	кислотный карбоксильный углеродный атом
182.0 – 192.0	хиноновый карбоксильный углеродный атом
195.0 – 205.0	альдегидный карбонильный углеродный атом
202.0 – 220.0	кетонный карбонильный углеродный атом

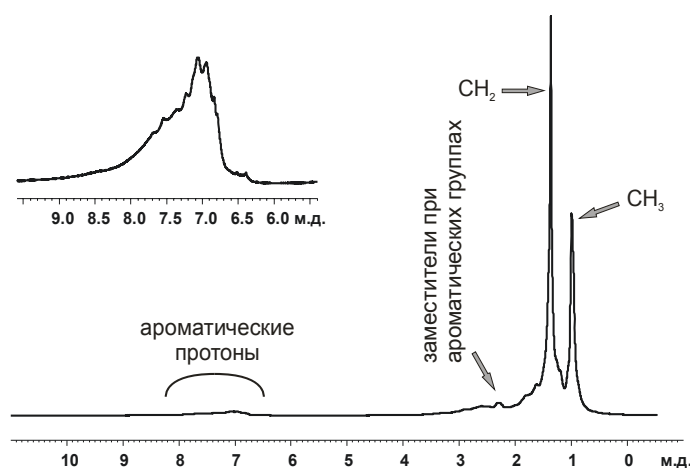


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H (500 МГц) образца нефти из башкирского яруса (VI) в смеси с CCl_4 (слева сигналы ароматических протонов увеличены в 32 раза)

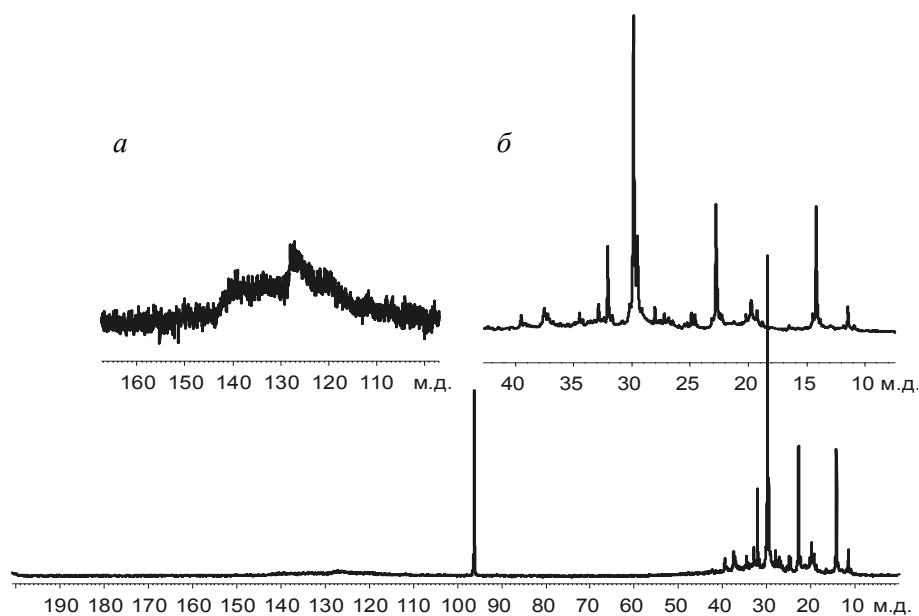


Рис. 2. Спектр ЯМР ^{13}C (125.8 МГц) образца нефти из башкирского яруса (VI) в смеси с CCl_4 : *а* – сигналы ЯМР ^{13}C ароматических углеродов (увеличены в 16 раз); *б* – алифатических углеродов

Для решения задачи определения качественного и количественного состава образцов нефти, добытой на различных месторождениях, использовались современные методы ЯМР-спектроскопии: одномерная ЯМР (^1H , ^{13}C) и двумерная ЯМР (COSY-, HSQC-модификации).

На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены спектры ЯМР ^1H и ^{13}C образца нефти из нижней части башкирского яруса (VI). Спектры ЯМР ^1H , как и ожидалось, содержат мало деталей, поскольку резонансные линии близких по химической структуре органических фрагментов сливаются в широкие «горбы», которые трудно адекватно разграничивать. Тем не менее численные данные,

как бы ни была трудна их интерпретация, помогают сравнивать образцы нефти между собой.

Спектры ЯМР ^{13}C содержат довольно много разрешённых сигналов, разделение которых на диапазоны позволяет получить информацию о доле ароматических, первичных (CH_3), вторичных (CH_2) и других типов атомов углерода, а вместе с протонными спектрами – информацию о средней длине и разветвлённости цепи.

Анализ интенсивностей наблюдаемых сигналов в спектрах ЯМР ^1H , ^{13}C , и их изменение при переходе от одного образца к другому, двумерная спектроскопия ЯМР (COSY, HSQC) позволили определиться с сигналами ЯМР ^1H и ^{13}C в образцах нефти. Чтобы выявить молярные доли функциональных групп в образцах нефти, интегральные интенсивности сигналов в спектрах ЯМР ^1H были пересчитаны в соответствии с числом протонов в группе. Так, интенсивности сигналов метильных групп были поделены на три, метиленовых – на два. При этих допущениях интегральные интенсивности линий из спектров ЯМР ^1H можно представить в виде долевого содержания функциональных групп. Результаты исследований приведены в табл. 3 и 4.

Анализ данных табл. 3 и 4 позволяет сделать ряд выводов и обобщений по использованию ЯМР-спектроскопии в количественных исследованиях образцов нефти. Поскольку и в шкале ЯМР ^1H , и в шкале ЯМР ^{13}C сигналы метильных групп имеют высокопольные сдвиги в подавляющем большинстве органических соединений (до 1.1 м.д. и до 22 м.д. соответственно) [10, 11], то оказалось достаточно просто определить количественное содержание этих групп.

Как следует из данных табл. 3 и 4, и спектроскопия ЯМР ^1H , и спектроскопия ЯМР ^{13}C одинаковым образом оценивают содержание метильных групп в образцах. Разделить в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C сигналы метиленовых и метиновых групп в органических соединениях сложно, поэтому сравнение количественного содержания этих групп в образцах проводили суммарно. В шкале ЯМР ^1H к ним были отнесены сигналы в области от 1.1 до 2.4 м.д. ($\beta\text{-CH}_2$ - и некоторые $\beta\text{-CH}$ -группы в ароматических соединениях; а также $\beta\text{-CH}$ -, CH_2 -группы в гидроароматических соединениях, табл. 1), а в шкале ЯМР ^{13}C – сигналы в области от 22 до 60 м.д. (метиленовые (CH_2) группы в нафтеновых фрагментах; $\alpha\text{-CH}$ - и $\beta\text{-CH}_2$ -группы в пропиловых и индановых фрагментах; метиновая (CH) группа в алкильных фрагментах; CH и CH_2 алкильные группы нафтеновых фрагментов и т. п., табл. 2). Как и в предыдущем случае, данные табл. 3 и 4 подтверждают близкое количественное содержание этих групп в образцах нефти, определенное методами ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии. В каждом из образцов эти три группы суммарно определяют содержание алканов и циклоалканов. Данные табл. 3 и 4 подтверждают близкое количественное содержание олефиновых групп в образцах нефти, определенное методами ЯМР ^1H (диапазон химических сдвигов 5.8–7.3 м.д.) и ЯМР ^{13}C спектроскопии (108–118 м.д.). Интегральные интенсивности оставшихся сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C исследуемых образцов следует отнести к сигналам ароматических молекул. При этом для каждого из образцов в шкале ЯМР ^1H основной вклад в суммарную интенсивность ароматических молекул вносят интегральные интенсивности сигналов в области от 2.4 до 4.4 м.д. (метильные группы (CH_3) в α -положении к ароматическим углеродам; группы CH , CH_2 в α -положении к ароматическим углеродам, табл. 1,

Табл. 3

Молярное содержание функциональных органических групп в образцах нефти из месторождений Контузлинского (I), Хатыровского (II), Аканского (III), Эллинского (IV) и башкирского яруса (V), (VI) по данным ЯМР ^1H спектроскопии (в процентах)

Диапазон хим-сдвигов, м.д.	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
0.1–1.1	24.6	24.3	22.6	22.0	21.4	22.4
1.1–2.1 + + 2.1–2.4	65.1	67.5	66.8	67.7	67.9	67.5
2.4–4.4	8.0	6.1	8.0	7.9	8.4	7.9
5.8–7.3	1.3	1.2	1.0	1.2	1.1	1.1
7.3–8.3	0.9	0.8	1.3	1.1	1.0	1.0
8.3–9.2	0.1	< 0.1		0.1	0.1	0.1
8.3–10.0			0.3			

Табл. 4

Содержание функциональных органических групп в образцах нефти из месторождений Контузлинского (I), Хатыровского (II), Аканского (III), Эллинского (IV) и башкирского яруса (V), (VI) по данным ЯМР ^{13}C спектроскопии (в процентах)

Диапазон хим-сдвигов, м.д.	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)
4–22	23.1	24.5	20.1	20.2	19.0	21.0
22–37 + + 37–60	61.3	64.7	64.9	64.1	64.5	60.8
108–118	0.8	0.1	0.1	1.7	2.7	2.7
118–129	8.7	5.6	7.7	7.5	7.4	7.3
129–133	1.6	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
133–160	4.5	3.7	5.7	4.9	4.7	6.4

интегральные интенсивности поделены надвое), а в шкале ЯМР ^{13}C – интегральные интенсивности сигналов в области от 118 до 160 м.д. (протонированные арены, внутренние ароматические углеродные атомы, метилзамещённые арены, арены, замещённые нафтенами, алкилзамещённые арены, гетероатомные (N, O, S) арены, табл. 2).

Анализ результатов, приведенных в табл. 3 и 4, некоторые допущения, сделанные при определении количественного состава образцов нефти методом ЯМР ^1H спектроскопии, и наш личный опыт позволяют утверждать, что спектроскопия ЯМР ^{13}C на больших частотах (повышенная чувствительность и разрешающая способность) даёт более адекватные количественные результаты в подобных исследованиях.

Необходимо отметить, что количественно доли ароматических молекул, олефинов, алканов и циклоалканов в исследуемых образцах, определённые анализом интегральных интенсивностей наблюдаемых сигналов, изменяются существенно.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 09-03-00077а) и программы РНП ВШ Министерства образования РФ (П11-28).

Summary

V.V. Klochkov, S.V. Efimov, B.Ya. Margulis. Qualitative and Quantitative Analysis of Oil Samples Extracted from Different Oilfields Based on NMR Spectroscopy Data.

Measurements of oil samples by means of NMR spectroscopy (one-dimensional (^1H , ^{13}C) and two-dimensional (COSY, HSQC) techniques) have been carried out. The content of aromatic molecules, olefines, alkanes, and cycloalkanes in the studied samples has been determined and is shown to vary slightly from sample to sample.

Key words: ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy, two-dimensional NMR spectroscopy (COSY, NOESY), crude oil, qualitative and quantitative composition.

Литература

1. Поконова Ю.В., Гайле А.А., Спиркин В.Г., Чертков Я.Б., Фахрутдинов Р.З., Сафиева Р.З., Тахистов В.В., Батуева И.Ю. Химия нефти. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
2. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарёв Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2000. – 408 с.
3. Ван-Нес К., Ван-Вестен Х. Состав масляных фракций нефти и их анализ. – М.: Издательский центр «Химия», 1954. – 463 с.
4. Яшина Н.С., Богдашкина В.И., Петросян В.С. Применение ЯМР ^1H и ^{13}C для анализа состава нефтей // Нефтехимия. – 1979. – Т. 19, № 1. – С. 7–16.
5. Инструментальные методы анализа функциональных групп органических соединений / Под ред. С. Сиггя. – М.: Мир, 1974. – 464 с.
6. Баженова О.К., Бурлин Ю.К., Соколов Б.А., Хаин В.Е. Геология и геохимия нефти и газа. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. – 413 с.
7. Ernst R.R., Bodenhausen B., Wokaun A. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions. – Oxford: Oxford Univ. Press, 1987. – 610 p.
8. Van der Ven F.J.M. Multidimensional NMR in liquids: basic principles and experimental methods. – N. Y.; Toronto: Wiley-VCH, 1995. – 416 p.
9. Berger S., Braun S. 200 and More NMR Experiments. – Weinheim: Wiley-VCH, 2004. – 810 p.
10. Breitmaier E., Woelter W. ^{13}C NMR spectroscopy. Methods and application in organic chemistry. – Weinheim; N. Y.: Verlag Chemie, 1978. – P. 322.
11. Friebolin H. Basic One- and Two Dimensional NMR Spectroscopy. – Weinheim; Basel; N. Y.: Wiley-VCH, 1991. – 365 p.

Поступила в редакцию
21.06.11

Клочков Владимир Васильевич – доктор химических наук, профессор кафедры общей физики Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.
E-mail: vladimir.klochkov@ksu.ru

Ефимов Сергей Владимирович – аспирант кафедры общей физики Института физики Казанского (Приволжского) федерального университета.

Маргулис Борис Яковлевич – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий комплексным отделом ОАО «НИИнефтепромхим», г. Казань.