

УДК 665.7:535.37.

НАТИВНЫЕ СУРАХАНСКИЕ НЕФТИ, ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ И ПУТИ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

У.Дж.Йолчуева, Р.А.Джафарова, С.Ф.Ахмедбекова, Ч.К.Салманова, С.Ю.Рашидова

*Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: Ulviyya.yolciyeva@mail.ru*

Впервые подробно исследованы методами люминесценции, ИК- и хромато-масс спектроскопии нефти из скважин №1311 и №75348 месторождения Сураханы, а также состав их ароматических фракций и выявлено, что они, в основном состоят из моно-, би-, и трициклических люминесцирующих ароматических углеводородов и их алкилзамещенных. В обеих нефтях содержание нафталиновых АУ намного больше, чем антраценовых. Ключевые слова: Сураханская нефть, фракции ароматических углеводородов, люминесценция, УФ-спектроскопия, ИК-спектроскопия, хромато-масс спектроскопия

Постоянное ужесточение требований Европейского Союза к потребляемым нефтепродуктам приводит к сокращениям экспортных возможностей нефтеперерабатывающей отрасли [1]. В силу этого уменьшается мировой уровень обеспечения качественными нефтепродуктами. Несмотря на актуальность этой проблемы, сложность ее решения в значительной степени определяется качеством поступающего на переработку сырья. Следовательно, определение качества нефти, добываемой из различных месторож-

дений, приобретает важное значение как для производителей, так и для потребителей нефтей.

Современные высокочувствительные спектроскопические и люминесцентные методы позволяют изучать спектрально-групповой состав и структуру нефтей из разных месторождений с большой точностью [2-6]. Также определение различных физико-химических параметров (плотность, вязкость, коэффициент преломления и т.д.) дает полную характеристику изучаемой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Впервые исследование сураханской нефти, как было отмечено ранее [2], проведены авторами работы [3], которые изучили ее фракционный и групповой состав. Сураханская нефть относится к нафтенопарафиновым нефтям. Подробное изучение углеводородного состава ароматической части сураханской нефти изучено недостаточно.

В данной работе объектами исследования являются нефти скважины №1311 (тем. кип. < 600° С) и № 75348 (тем. кип. 280 ° С) из месторождения Сураханы, исследование ее физико-химических, спектрально-люминес-

центных свойств, а также состава ее ароматических фракций. УФ-спектры поглощения измеряли на спектрометре марки "6850 UV/Vis" (JENWAY) с программным обеспечением при комнатной температуре при 190-1100 нм. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре, "Alpha" (Bruker) в диапазоне волновых чисел 600-4000 см⁻¹. Хромато-масс спектры регистрировали на Agilent Technologies 7890A GC-5975 С

Поскольку нефть является смесью различных ароматических, алкилароматических, гибридных структур и т.д., применимость методов спектроскопии и

люминесценции к ней проблематична, так как спектры указанных соединений перекрываются и не позволяют полностью идентифицировать исследуемый продукт. По этой причине

исследуемые нефти с тем. кип. <600°C и 280°C с помощью адсорбционной колонки разделяли на отдельные фракции [7]. Коэффициенты преломления и выхода фракций даны в таблице 1.

Таблица 1. Коэффициенты преломления и выходы фракций нефтей из месторождения Сураханы

Нефть	Фракции	Коэффициент преломления, n_d^{20}	Выход относительно к нефти, мас. %
тем. кип. < 600°C №1311	парафинонафтеновая	1.4550	75.42
	Iгр. АУ	1.5108	5.87
	IIгр. АУ	1.5357	3.68
	IIIгр. АУ	1.5768	6.23
	IVгр. АУ	1.5990	4.7
	смола	-	4.1
тем. кип. 280 °C №75348	парафинонафтеновая	1.4463	45
	Iгр. АУ	1.5134	3.9
	IIгр. АУ	1.5558	5.0
	IIIгр. АУ	1.5860	1.3
	смола	-	0.95
	газы	-	43.8

Из таблицы видно, что в отличие от нефти с тем. кип. < 600°C в состав нефти с тем. кип. 280 ° C не входят тяжелые АУ. 43.8 мас.% этой нефти состоят из различных газов. В данной нефти алкилароматические углеводороды составляют 10.2мас.%, а в нефти с тем. кип. < 600°C – 20.48мас.%. Основная часть указанной тяжелой (75.42мас.%) и легкой (45.0 мас.%) нефти состоит из парафинонафтеновой фракции.

Существует определенная связь между строением вещества и склонностью его к поглощению

ультрафиолетового (УФ)- и инфракрасного (ИК)- излучения и к люминесценции. Для первичного качественного анализа впервые проведен визуальный анализ нефти из месторождения Сураханы и их фракции при ультрафиолетовой освещении (лампа ПРК-4, фильтр УФС-1). В этом случае состав нефти определяется по оттенкам люминесцентного свечения пятна, находящегося на фильтровальной бумаге (растворитель - бензол). Результаты визуальных наблюдений показаны в таблице 2.

Таблица 2. Результаты визуальных наблюдений люминесценции нефти из месторождения Сураханы

№	Номер скважины и исследуемые фракции	Температура кипения, °C	Цвета люминесценции
---	--------------------------------------	-------------------------	---------------------

1	Нефть, 1311		темно-коричневый с желтым оттенком
2	I гр. АУ	< 600	фиолетовый
3	II гр. АУ		синевато-фиолетовый
4	III гр. АУ		бирюзовый
5	IV гр. АУ		желто-оранжевый
6	смола		темно-коричневый
7	Нефть, 75348		
8	I гр. АУ	280°С	фиолетовый
9	II гр. АУ		светло-синий
10	III гр. АУ		желтый
11	смола		желто-зеленый

По литературным данным [8] моноциклические ароматические углеводороды (МАУ, $n_d^{20}=1.49-1.54$) обладают голубой флуоресценцией. Но из табл.2 видно, что в соответствующих ароматических фракциях наблюдается фиолетовое свечение (за исключением II гр. АУ скважины №1311). Это связано с тем, что исследуемые нефти, в основном состоят из парафинонафтеновых углеводородов, которые флуоресцируют фиолетовым свечением [8]. Количество МАУ в составе фракций I гр. АУ относительно к парафинонафтеновым углеводородам настолько мало, что голубая флуоресценция на фоне фиолетовой не наблюдается.

Бициклические ароматические углеводороды ($n_d^{20} = 1.53-1.59$) люминесцирует желтым свечением [10]. Судя по коэффициентам преломления, это свечение относится к фракциям II, III и часть IV гр. АУ -нефти с тем. кип. < 600 °С и II, III гр. АУ– нефти с тем. кип. 280°С.

По цветам люминесценции в нефти с тем. кип. < 600 °С имеются антрацен и его производные (фиолетовая, голубая, зеленая, желтая люминесценция) [8]. В данной нефти наличие диалкилзамещенных нафталина, фенантрена и антрацена (желто-оранжевая люминесценция) не исключается. По цветам люминесценции нефть с тем. кип. 280°С, в основном состоит из моно- и бициклических ароматических

углеводородов и их алкилзамещенных. Но присутствие в этой нефти антраценовых углеводородов не исключается.

УФ-спектры поглощения нефти с темп. кип. < 600 °С показаны на рис.1.

Из рис.1 видно, что нефть из месторождения Сураханы с тем.кип <600°С, в основном состоит из бензольных (200 нм), нафталиновых (226 нм) углеводородов и их алкилзамещенных (316 нм). Судя по спектрам поглощения, в исследуемых нефтях наличие антраценовых углеводородов и их алкилзамещенных не исключается (275-700 нм). Простирание длинноволнового края полосы поглощения в указанных нефтях до 700 нм связано с алкилзамещенными ПАУ, наличие которых подтверждается с помощью ИК-спектроскопического анализа.

По результатам ИК-спектроскопического анализа в нефти с тем. кип < 600°С и ее фракции наблюдали следующие полосы поглощения:

колебания С-Н связи CH_2 -групп: 1456, 2924 cm^{-1} ;

колебания С-Н связи CH_2 – групп нафтенов: 953, 1031 cm^{-1} ;

колебания С-Н связи CH_3 -групп: 1375, 2854, 2857 cm^{-1} ;

колебания С-Н связи СН -групп: 1308, 2924 cm^{-1} ;

валентные колебания С=С связи бензольного кольца: 1603 cm^{-1} .

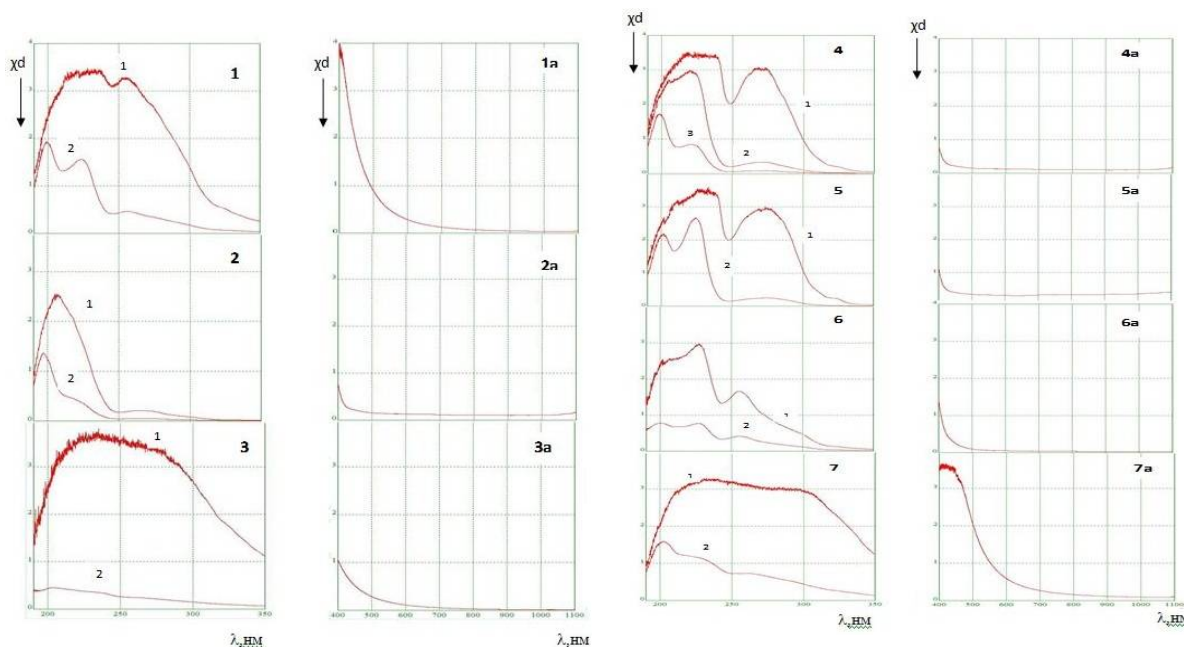


Рис.1. Электронные спектры поглощения нефти из месторождения Сураханы и ее фракции (нефть при различных концентрациях растворителя (изооктан), г/ л):

1) Нефть: $c_1=24.85(1)$, $c_2=5.52(2)$; 2) парафинонафтеновая фракция: $c_1=14.35(1)$, $c_2=6.37(2)$; 3) смола: $c_1=11.45(1)$, $c_2=1.39(2)$; Iгр.АУ: $c_1=8.35(1)$, $c_2=1.15(2)$, $c_3=0.22(3)$; 5) Пгр.АУ: $c_1=9.75(1)$, $c_2=1.34(2)$; 6) Шгр. АУ: $c_1=12.09(1)$, $c_2=1.56(2)$; 7) $c_1=15.13(1)$, $c_2=1.65(2)$;

Деформационные колебания С-Н связи бензольного кольца зарегистрированы при $701, 811, 873 \text{ см}^{-1}$ (III гр.АУ) и $675, 810, 872 \text{ см}^{-1}$ (IVгр.АУ). В данной нефти, а также, в III и IV гр.АУ обнаружены очень слабые полосы поглощения при $1166, 1738, 3438 \text{ см}^{-1}$, отвечающие за кислородсодержащие группы.

Исследования ИК-спектров поглощения нефти с тем. кип. 280°C и ее фракции показали, что они представляют собой смесь парафиновых ($736, 1375, 1455, 2859, 2920, 2951 \text{ см}^{-1}$), нафтеновых ($967, 1027 \text{ см}^{-1}$) и ароматических (1605 см^{-1}) углеводородов. Но в зависимости от выделенных фракций соотношение интенсивностей полос поглощения изменяется. Экстрагированная из этой нефти парафинонафтеновая фракция представляет собой

смесь парафиновых ($728, 1375, 1457, 2857, 2920, 2952 \text{ см}^{-1}$) и нафтеновых (968 см^{-1}) углеводородов. Были зарегистрированы полосы поглощения при $1164, 1264, 1737 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к кислород-содержащим группам.

Деформационные колебания С-Н связи замещенного бензольного кольца проявляются при $629, 701, 746, 780, 811, 871 \text{ см}^{-1}$ (II гр.АУ), $746, 811, 875 \text{ см}^{-1}$ (III гр.АУ), $628, 702, 75, 780, 811, 845, 872 \text{ см}^{-1}$ (II+III гр.АУ), смоле при $651, 703$ и 742 см^{-1} . В нефти с тем. кип. 280°C интенсивности полос поглощений (737 и 778 см^{-1}), указывающие на замещение бензольного кольца, очень слабые.

Полученные результаты по люминесцентным исследованиям подтверждены методом хромато-масс спектроскопии (табл.3).

Таблица 3. Результаты хромато-масс спектрометрического анализа Сураханской нефти и ее фракции из скважины №75348

Нефть и ее фракции	Бензольные АУ	Нафталиновые АУ	Антраценовые АУ
Нефть	этилбензол пропилбензол 1,2,3-триметилбензол 1,3,5-триметилбензол 1-метилпропилбензол 1,4-диэтилбензол 4-этил-1,2-диметилбензол 1-этил-2,3-диметилбензол 1,3-диэтилбензол 1,2диэтилбензол 1-этил-3,5-диметилбензол 1,2,3,5-тетраметилбензол 1-метил-2-этилбензол 1,2,4,5-тетраметилбензол 1-метил -4метилпропилбензол 1,3-диэтил-5метилбензол 1-этил-2,3-диметилбензол 1,2,4,5-тетраметилбензол 1,2-диметилпропилбензол 1,1-диметилпропилбензол циклогептанбензол	декагидро-2-метилнафталин декагидрооксинафталин декагидротранснафталин декагидро-2-метилнафталин транс-4-метил- декагидронафталин 1-метилнафталин 1,3-диметилнафталин 2,6-диметил, 1,7-диметил нафталин декагидро-2,3-диметил- нафталин 2-метилнафталин 2,7-диметилнафталин цисдекагидронафталин трансдекагидронафталин 2-метилдекагидронафталин 4 α -метилтранс декагидро- нафталин 2-диметилнафталин 1,7-диметилнафталин 1,6-диметилнафталин 1,8-диметилнафталин 2,6-диметилнафталин 1,4-диметилнафталин 2,7-диметилнафталин	антрацен бензантрацен 2-антраценамин
I групп АУ	1-метил-1-бутенилбензол 1-метил-2-н-гексилбензол 2,7-диметилнафталин 1-циклогексил-3-метил бензол 1,4-диметилнафталин-1,2- диэтилбензол бутилбензол 1-этил-2,4-диэтилбензол 1,4-диэтилбензол 1-этил-2,3-диметилбензол 2-бутенилбензол 2,4-диэтилпропилбензол 1-этил-3-метилбензол 1-метил,4-пропилбензол 1-этил-2,4-диметилбензол 3-метил-2-бутилбензол 1,4-диэтил-2-метилбензол 2,4-диэтил-1-метилбензол 1,2,3,4-тетраметилбензол 2-этил-1,3-диметилбензол 1-метилбензол	1,2,4,5-тетраметилбензол нафталин 2-этил-1,2,3,4-тетрагидро нафталин циклогексилнафталин	антрацен бензантрацен 2-антраценамин

II групп АУ	1,2,3-триметилбензол 1,3-диметилбензол 1-этил-3-метилбензол 1,2,4-триметилбензол 2,4-диэтил-1-метилбензол 1,3,5-триметилбензол пентаметилбензол	1,2,3,4-тетрагидро-1,2- диметилнафталин	антрацен бензантрацен 2-антраценамин
III групп АУ	1,3-диметилбензол 1-этил-3-метилбензол 1,2,4-триметилбензол 1,3,5-триметилбензол 1,2,3-триметилбензол 1,3,5-триметилбензол 1-этил-2-метилбензол 1-этил-3,5-диметилбензол 1-этил-1,4-диметилбензол 1,2,3,5-тетраметилбензол 2,4-диэтил-1-метилбензол 1,3-диэтил-5-метилбензол 1-этил-2,4,5-триметилбензол 1,1-диметилпропилбензол пентаметилбензол	2,3-дигидро-1,1,6,2-метил- нафталин 2,3-дигидро-1,1,4,2-метил- нафталин 2,3-дигидро-4,7, 2-метилнафталин 1-метилнафталин 1,2,3,4тетрагидро-1,2- диметилнафталин 1,2,3,4-тетрагидро-5,7- диметилнафталин 1,6,7-триметилнафталин 3,3,6-триметилнафталин 1,4,6-триметилнафталин	антрацен бензантрацен 2-антраценамин
Смола	пропилбензол 1-этил-3-метилбензол 2-этил-1,4-диметилбензол 1-этил-3-метилбензол 1,3,5-триметилбензол 1-метил-3-пропилбензол 4-этил-1,2-диметилбензол 1,2,3,4-тетраметилбензол	2-метилнафталин 2,6-диметилнафталин нафталин	антрацен бензантрацен 2-антраценамин

Надо отметить, что для I, II и III АУ групп по хромато-масс спектрометрическим данным содержание нафталиновых углеводородов соответственно почти в 10 и 6 раз больше, чем антраценовых.

Результаты впервые проведенных нами подробных исследований состава ароматических фракций нативных Сураханских нефтей, относящихся к парафинонафтеновым нефтям, показали, что нефти с тем. кип <600°C и тем.кип.280°C состоят из моно-, би- и трициклических люминесцирующих ароматических углеводородов и их алкилзамещенных.

Указанные нефти и ее фракции предполагается использовать в нефтехимической и фармацевтической промышленности. Сураханская нефть наряду с нафталанской лечебной нефтью издавна применяется в народной медицине для лечения ряда болезней, в частности, проведены исследования по выявлению действия отдельных нефтей на кожный покров человека. Установлено, что меньше всего (3 раза) дерматозы встречаются у рабочих, имеющих контакт во время работы с нефтями сураханского месторождения [3].

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Другов Ю.С., Родин А.А. Экологические анализы при разливах нефти и нефтепродуктов. Москва. 2007. БИНОМ. Лаборатория знаний. 270с.
- Drugov Ju.S., Rodin A.A. Ekologicheskie analizy pri razlivah nefti i nefteproduktov. Moskva. 2007. BINOM. Laboratorija znanij. 270s.*

2. Гусейнзаде К.М. Влияние нефти на кожу человека. Баку. Азернешр. 1991. С.113. *Guseynzade K.M. Vlijanie nefi na kozhu cheloveka. Baku. Azerneshr. 1991. S.113.*
3. Гутыря В.С. Нефти Азербайджана. Баку: Азнефтиздат, 1945. С.20.
4. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. 210 с.
5. Иванов М.Е., Бельшина Ю.Н. Метод обработки результатов люминесцентного анализа полиароматических углеводородов, типичных для товарных нефтепродуктов для целей идентификации. Санкт-Петербург. Нови Сад. 2012. Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2012, т.2, №2, с.44-50. *Ivanov M.E., Bel'shina Ju.N. Metod obrabotki rezul'tatov ljuminescentnogo analiza poliaromaticeskix uglevodorodov, tipichnyh dlja tovarnyh nefteproduktov dlja celej identifikacii. Sankt-Peterburg. Novi Sad. 2012. Nadzornaja dejatel'nost' i sudebnaja jekspertiza v sisteme bezopasnosti. 2012, t.2, №2, s.44-50.*
6. Джафарова Р.А. Ультрафиолетовая спектроскопия и ее роль при исследовании химических соединений. Баку, 2012, 228 с. *Dzhafarova R.A. Ultrafioletovaja spektroskopija i ee rol pri issledovanii himicheskix soedinenij. Baku, 2012, 228s.*
7. ГОСТ 11244-76. Нефть. Метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел, с.36-51.
8. Самедова Ф.И. Нефти Азербайджана. Баку. 2011. 410 с. *Samedova F.I. Nefti Azerbajdzhana. Baku. 2011. 410s.*

NATİV SURAXANI NEFTLƏRİ, ONLARIN TƏDQIQI VƏ RASIONAL İSTİFADƏ YOLLARI

Ü.C.Yolçuyeva, R.Ə.Cəfərova, S.F.Əhmədbəyova, Ç.Q.Salmanova, S.Y.Rəşidova

*AMEA akad. Y.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: Ulviyya.yolcuyeva@mail.ru*

İlk dəfə olaraq lüminessensiya, İQ- və xromato-kütlə spektroskopiya metodları ilə Suraxanı yatağının 1311 və 75348 sayılı quyularının nefti və onların fraksiyaları tədqiq edilmiş və aşkar olunmuşdur ki, tədqiq edilən neftlər və onların fraksiyaları, əsasən, mono-, bi- və tritsiklik lüminessensiyaedici aromatik karbohidrogenlər və onların alkiləvəzədicilərindən ibarətdir. Hər iki neftdə naftalin karbohidrogenlərinin miqdarı antrasenlərin miqdarından olduqca çoxdur. Bu neftlər naften-parafinli neftlərə aiddirlər.

Açar sözlər: Suraxanı neftləri, aromatik karbohidrogen fraksiyaları, lüminessensiya, UB-spektroskopiya, İQ-spektroskopiya, xromato-kütlə spektroskopiya.

NATIVE SURAKHANI OILS, THEIR RESEARCH AND WAYS OF RATIONAL USE

U.J.Yolchueva, R.A.Jafarova, S.F.Ahmedbekova, Ch.G.Salmanova, S.Y.Rashidova

*Y.G.Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes
Khojali pr., 30, Baku AZ1025; e-mail: Ulviyya.yolcuyeva@mail.ru*

IR spectroscopy and gas chromatography oils and their fractions from the wells №1311 №75348 of the Suraxani fields have for the first time been studied by methods of luminescence to discover that these oils and their fractions are largely composed of mono-, bi-, and tricyclic of luminescent aromatic hydrocarbons and their alkyl-substituted ones. In both oils, the content of naphthalene AH is much greater than anthracene ones. These oils are pertaining to naphthene paraffin oils.

Keywords: Surakhani oil, fractions of aromatic hydrocarbons, luminescence, UV spectroscopy, IR spectroscopy, chromatography-mass spectroscopy.

Поступила в редакцию 10.05.2015.