

Министерство образования и науки Российской Федерации  
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ

Направление: 03.03.03 – Радиофизика

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(Бакалаврская работа)

**ИССЛЕДОВАНИЯ АГРЕГАЦИИ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВЫХ  
КОМПЛЕКСОВ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ  
МЕТОДАМИ ЭПР**

**Работа завершена:**

«\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2017г. \_\_\_\_\_(А.Т.Сорокина)

**Работа допущена к защите:**

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н.

«\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2017 г. \_\_\_\_\_(М.Р.Гафуров)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

«\_\_\_»\_\_\_\_\_ 2017 г. \_\_\_\_\_(М.С.Тагиров)

Казань – 2017

# СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Теоретическая часть	
1.1. Структура нефти и ее составляющие.....	5
1.2. Фракционный состав нефти.....	8
1.3. Ширина и форма линии ЭПР.....	12
2. Экспериментальная часть	
2.1. Спектрометр ЭПР.....	15
2.2. Объекты исследования.....	17
2.3. Полученные результаты и обсуждения.....	18
Заключение.....	27
Список использованных источников.....	28

## ВВЕДЕНИЕ

Добыча и переработка нефти занимают большую нишу в нефтяной промышленности современного мира. В настоящее время на многих нефтяных месторождениях нефтяные объекты представляют собой трудно извлекаемую высоковязкую нефть с большим содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. Содержание высокомолекулярных компонентов нефти, как асфальтены, смолы, углеводороды, являются серьезной проблемой в ее добыче и переработке, так как могут закупорить скважины и остановить добычу. В качестве исследования нефтяных продуктов может быть предложен метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с дальнейшим анализом концентрации ванадиловых комплексов и свободных радикалов.

Парамагнитные центры дают исчерпывающую информацию о тех или иных изменениях в высокомолекулярных компонентах нефти. На структуру и характеристики системы количество парамагнитных центров не влияет, но с их изменением можно проанализировать результат химического и теплового воздействия. На данный момент имеется большое количество научных работ, посвященных изучению нефтесистем (НДС), роли ванадилов и свободных радикалов (СР), но точная модель поведения концентрации СР и ванадилпорфириновых комплексов в НДС в процессе термической деструкции до сих пор не описана. Ванадилпорфирины представляют собой устойчивые комплексы, поэтому знание их количества в образце дает возможность решить некоторые проблемы нефтяной геологии: в оценке продуктивности залежей, в геологическом строении, в определении гидродинамической связи между пластами, в стратификации нефтей, а также решить другие задачи, которые могут возникнуть во время поиска, разведки и разработки нефтяных месторождений.

**Основной целью** работы являлось изучение особенностей спектров ЭПР ванадиловых комплексов в нескольких жидких фракциях кунгурской нефти, концентрационной зависимости СР и ванадиловых комплексов от температуры кипения компонентов НДС. В качестве **объектов исследования** в данной работе выступают Кунгурская нефть и ее температурные фракции. Исследования проводились с использованием модернизированного ЭПР спектрометра ЮГИШ.415431.001 РЭ – ЛУ, незапатентованное название «Labrador». Помимо основной цели ставилась задача исследования возможностей спектрометра и его чувствительности после его модернизации. В качестве подтверждения точности исследования те же самые эксперименты были проведены на высокочувствительном спектрометре X-диапазона фирмы Брукер серии Elexsys. Работа выполнена на кафедре квантовой электроники и радиоспектроскопии Института физики КФУ.

# 1 ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

## 1.1 Структура нефти и ее составляющие

Нефедисперсные системы представляют собой сложные структурные соединения, куда по большей степени входят углеводороды (80-87% углерод, 11-14% водород) и в меньшей – гетероатомы (0,01-5% сера, 0,2-3% кислород, 0,04-6% азот) и микроэлементы (<1%: V, Ni, Fe, Co, Cr, Mn, Zn, и т.д. – более 50 наименований). Количество первой тройки микроэлементов относительно больше (0,1% V, Ni, 0,01% Fe), поэтому и вызывают к себе больший интерес. По концентрации ванадия и никеля можно судить о происхождении органического вещества, они своего рода генетические метки нефти. Их концентрация изменяется при катагенезе, биодеградациии, миграции, т.е. при процессах нефтеобразования.

Ванадий в нефти образует порфириновый комплекс с кислородом  $V^{4+} + O^{2-} \rightarrow VO^{2+}$ ,  $3d^1$ ,  $S = 1/2$ . Именно ванадилпорфириновый комплекс наиболее хорошо структурно изучен в качестве металлосодержащей компоненты нефти. Полный момент ядра ванадила  $J = 7/2$ . Поэтому изотропный спектр ЭПР состоит из  $(2I+1) = 8$  линий, а в случае аксиальной симметрии спектр распадается на 8 линий параллельной и 8 линий перпендикулярной ориентации. (Атомы в молекулах ванадилпорфириновых комплексов расположены практически в одной плоскости, см. ниже, поэтому соответствующие  $g$ - и  $A$ -тензоры имеют аксиальную симметрию). Таким образом, спин-гамильтониан системы записывается в виде

$$\mathcal{H} = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta(H_x S_x + H_y S_y) + A_{\parallel}S_z I_z + A_{\perp}(S_x I_x + S_y I_y). \quad (1)$$

В структуре порфирина выделяют четыре основных кольца пиррола, соединения между которыми играют роль ненасыщенные метиновые мостики в соответствии с рисунком 1, а. Порфирины состоят из порфириновых молекул, которые различаются степенью цикличности связанного с порфинным ядром

углеводородного обрамления и количеством алкильных атомов углерода в молекуле в соответствии с рисунком 1, б.

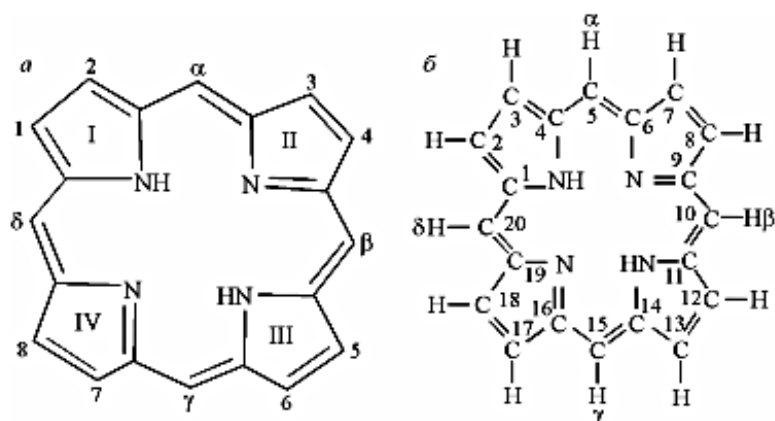


Рисунок 1 - Структурная формула порфирина: а - I-IV пирольные кольца в ядре порфирина, 1-8 атомы ядра,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  атомы метиновых мостиков, соединяющих пирольные кольца; б – углеводородное обрамление

Согласно некоторым источникам, комплексы металлопорфиринов представляют от 30 до 80 процентов от ванадий- и никельсодержащих структур. Другая часть металлосодержащих комплексов в нефтесистемах присутствует в виде хелатов с дифферентными лигандами и солей органических кислот, которые относятся к группе металлосодержащих соединений непорфириновой структуры. Ванадиловые комплексы непорфириновой структуры представлены на рисунке 2. [2]

Вместе с ванадилпорфириновым комплексом в спектре регистрируется одна интенсивная линия, обязанная наличию так называемого свободного радикала (CP) с  $S = \frac{1}{2}$ . Типичный спектр представлен на рисунке 2.2. Интенсивный пик в середине спектра (линия поглощения зашкалена) соответствует парамагнитным органическим соединениям – углерода, серы, кислорода, азота и др.

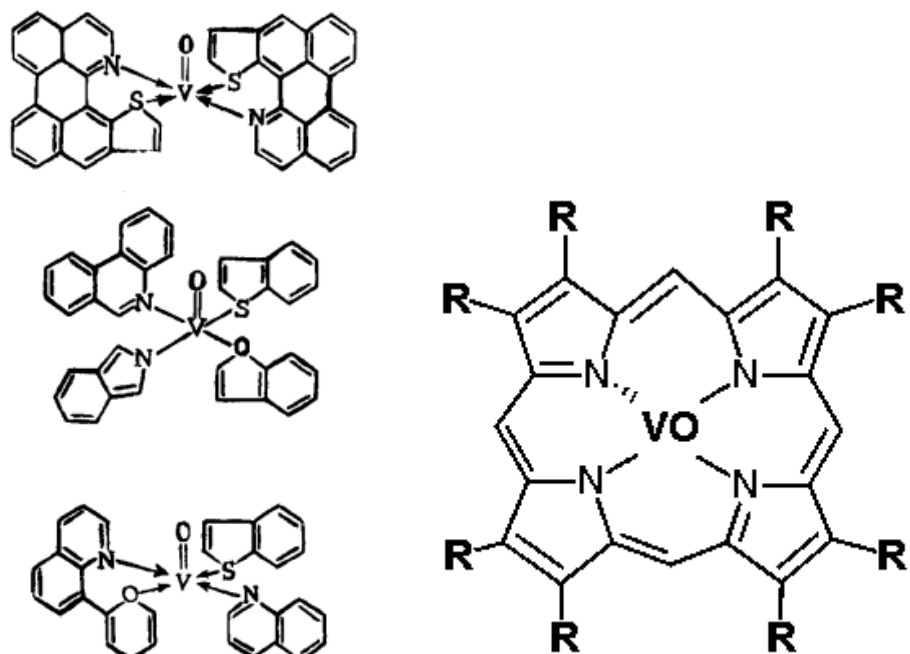


Рисунок 2 - Ванадилловые комплексы непорфириновой структуры

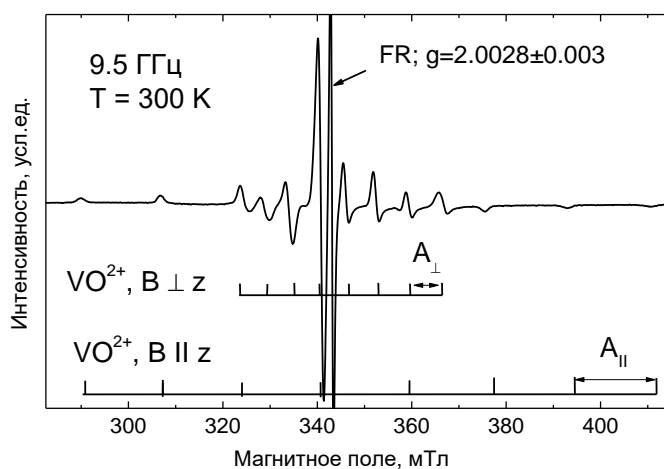


Рисунок 2.2 - Спектр ЭПР образца тяжелой нефти в X-диапазоне при комнатной температуре. Стрелкой показана линия, обусловленная сигналом ЭПР свободных радикалов (FR – free radicals)

CP обладает неспаренным электроном на внешней оболочке, стабилен и реакционноспособен, поскольку стремится отдать «лишний» электрон или заполнить оболочку недостающим элементом. У некоторых ионов металлов

имеются неспаренные электроны на внутренних оболочках, и они также обладают парамагнитными свойствами, но к СР не относятся. Обычно g-фактор СР близок к 2.0023, ширина линии 5-8 Гс. Электрон располагается на разорванной связи в боковой части углеродного кольца ароматических структур. Разрыв этих связей происходит в процессе температурного воздействия на связь С – Н во время образования углеродных колец. В результате образуются новые связи С – С и происходит рост колец.

## 1.2 Фракционный состав нефти

Для изучения строения и свойств нефти используется метод разделения её на более простые составные части так называемые фракции. В зависимости от свойств компонентов, которые необходимо разделить, используются различные методы разделения. Как уже было сказано выше, каждый углеводород индивидуален по своей природе и обладает своей определённой температурой кипения и испарения, что естественно является основой для метода изучения нефтесистем. Нефть не имеет собственной температурой кипения, так она является суммой компонентов, у каждой из которых своя индивидуальная температура кипения, испарения, своё давление насыщенных паров. С увеличением температуры кипения или, что то же самое, с уменьшением давления насыщенных паров нефтяные составляющие отгоняются. Данный процесс перегонки называется фракционированием или по-другому дистилляцией. Каждая фракция характеризуется не какой-то определенной температурой кипения, а интервалом температур начала и конца кипения.

Первичная перегонка нефти – разделения по фракциям при атмосферном давлении в ректификационных колоннах. В результате получается бензиновая, керосиновая, дизельная фракции и мазут. Вторичная переработка



подразумевает повышение качества полученных фракций для дальнейшего промышленного сбыта. В таблице 1 указаны фракции и их температурные интервалы кипения при атмосферной перегонке до 350°C и под вакуумом выше 350°C.

Таблица 1 - Нефтяные фракции и их соответствующие температуры кипения

до 100°C	петролейная фракция	До 400°C — легкая фракция
до 180°C	бензиновая фракция	
140-180°C	лигроиновая фракция	
140-220°C	керосиновая фракция	
220-350°C	дизельная фракция	
выше 350°C	Мазут	
350-500°C	вакуумный газойль (дистиллят)	400-450°C – средняя фракция
		450-500°C – тяжелая фракция
более 500°C	вакуумный остаток	более 500°C – гудрон

С увеличением фракции увеличивается ее вязкость и плотность, меняется цвет от светлого желтого до темного коричневого или даже черного.

**Петролейная фракция (ПФ).** В ПФ входят легкие пентаны и гексаны (жидкие углеводороды) и её можно получить из нефтяных газов и газоконденсата. Легкий петролейный эфир кипит при температуре от 40 до 70 °C, а тяжелый от 70 до 100 °C. Эта фракция выкипает быстрее всех, следовательно, мы получаем первую эту прозрачную фракцию. Плотность данной фракции колеблется в пределах 0,650-0,695 г/см<sup>3</sup>, она растворяет жиры, масла, смолы и различные углеводородные соединения, кроме того используется в растворении нефти и битумоидов. Из петролейного эфира получают отличные виды топлива для различных горелок и зажигалок.

**Бензиновая фракция (БФ).** Это сложная смесь углеводородов (до C11), характеризующихся различным строением, где около 1/3 части углеводородных

соединений выкипают до  $125^{\circ}\text{C}$ , а в интервале  $125\text{-}150^{\circ}\text{C}$  — выкипают оставшиеся  $2/3$ . Фракция содержит в большом количестве ароматические и нафтеновые углеводороды, такие как толуол, метаксилол и метилциклогексан, циклогексан, метилциклопента. Из бензиновой фракции получают различные виды топлива для двигателей внутреннего сгорания. Одной из характеристик данной фракции является октановое число, чем оно больше от 0 до 100, тем лучше топливо. Далеко не всякий бензин является хорошим топливом. Как правило из сырой нефти можно получить БФ с октановым числом не более 60, т.е. топливо среднего качества.

**Лигроиновая фракция (ЛФ)** (тяжелая нефть) — высокооктановая нефтяная фракция. Это тоже смесь углеводородов, только более тяжелых, в сравнении с первыми двумя фракциями (состав  $\text{C}_8$  —  $\text{C}_{14}$ ). Количество ароматических углеводородов превышает в несколько раз бензиновую фракцию, а содержание нафтенов почти в 3 раза превышает количество парафинов. Плотность данной фракции колеблется в пределах  $0,78\text{—}0,79\text{ г/см}^3$ . Из ЛФ получают различные виды реактивного, дизельного и моторного топлива, органических растворителей.

**Керосиновая фракция (КФ).** Плотность при комнатной температуре примерно  $0,854\text{ г/см}^3$ . Начинает кристаллизоваться при минус  $60^{\circ}\text{C}$ . В состав также входят сложные углеводороды, парафины, нафтены, кроме того имеются бициклические — нафтеновые, ароматические и нафтеноароматические углеводороды. Данный вид топлива представляется высококачественным с температурной стабильностью и низкотемпературными свойствами из-за большого содержания изопарафинов и малого количества бициклических ароматических углеводородов. КФ используется в качестве реактивного топлива, если температура кипения от 120 до 130, осветительного керосина, если температура кипения от 150 до 315, и растворителя красок при температуре кипения от 140 до 200 градусов Цельсия.

**Дизельная фракция (ДФ).** Здесь концентрация ароматических углеводородов мала (до 25 %), также, как и парафинов, чего не сказать про нафтены. В этой фракции кроме того были найдены кислород- и азотсодержащие соединения. ДФ является производной для циклопентана и циклогексана. Температура застывания этой фракции довольно высокая минус 10-11°С из-за большого содержания алканов с нормальным строением. Для того, чтобы понизить температуру застывания до минус 60 градусов необходимо депарафинизировать ДФ с использованием карбамида.

**Мазут.** Эта фракция представляет собой смесь, в которую входят углеводороды (с молекулярной массой от 400 до 1000), нефтяные смолы (с молекулярной массой 500—3000 и более), асфальтены, карбены, карбоиды и органические соединений, содержащие различные микроэлементы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca, Ti, Hg, Zn и другие). Свойства мазута:

- вязкость 8—80 мм<sup>2</sup>/с (при 100 °С),
- плотность 0.89—1 г/см<sup>3</sup> (при 20 °С),
- температура застывания 10—40°С,
- содержание серы 0.5—3.5 %, золы до 0.3 %.

Температура кипения мазута достаточно велика, чтобы, достигнув этой температуры, произошло разрушение молекул. Поэтому перегонка при атмосферном давлении невозможна. В ситуации с вакуумом перегонка осуществляется при более низких температурах без разрушения молекул, в результате получают моторные топлива, масло, парафин и тяжелую фракцию гудрон.

**Гудрон** на выходе составляет от 10 до 45 % нефти, высоковязкая жидкость или выступает в твердом асфальтоподобном продукте черного цвета с блестящим изломом. Состоит из парафиновых, нафтеновых, ароматических углеводородов (45-95 %), асфальтенов (3-17 %), нефтяных смол (2-38 %),

металлов. Плотность гудрона 0.95 – 1.03 г/см<sup>3</sup>, коксуюемость 8-26 % по массе, температура плавления 12—55 °С. [4]

### 1.3 Ширина и форма линии ЭПР

Идеальный случай представляется так, что спиновая система не насыщена и релаксационные процессы не наблюдаются. Все спины подвергаются одинаковым условиям магнитного поля и спектр ЭПР линейчатый. В общем понимании это означает, что каждая линия, соответствующая поглощению, бесконечно узкая. В жизни идеальных случаев не наблюдается и всегда есть некие отклонения, что приводит к конечной ширине линии. Уширение линии подвергается анализу с помощью принципа неопределенности Гейзенберга:

$$\Delta E \cdot \Delta t \approx h, \quad (2)$$

где:  $\Delta E$  – расхождение энергетических уровней Зеемана  $E_1$  и  $E_2$ ;

$\Delta t$  – время жизни спинового состояния.

Получается  $\Delta t$  определяет ширину линии спектра ЭПР.

$$\Delta \nu \sim \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}, \quad (3)$$

Наибольший вклад в уширение спектральной линии вносит механизм, которому соответствует наименьшее характеристическое время  $T_1$  или  $T_2$ , он носит понятие эффективного релаксационного механизма. В растворах органические радикалы обладают соотношением  $T_1 \gg T_2$ . Возможна ситуация, когда сигнала ЭПР не видно из-за крайне коротких времен релаксаций, ширина спектральной линии устремляется в бесконечность.

В качестве оценки механизма уширения линии используют значения полуширины  $\Delta H_{1/2}$ , которое измеряется на половине высоты интенсивности линии поглощения, и  $\Delta H_{pp}$ , которое измеряется между максимум и минимум

первой производной линии поглощения. В теории релаксации описано два крайних случая, когда форма линии выражается через уравнение Гаусса или Лоренца. Форму линии, уширенной спин-спиновым взаимодействием, вычислить нелегко. Часто делают предположения о том, что линия имеет гауссову форму

$$f(H) = \frac{1}{(2\pi\langle H_l^2 \rangle)^{1/2}} * \exp\left\{-\frac{(H-H_0)^2}{2\langle H_l^2 \rangle}\right\}, \quad (4)$$

где:  $f(H)$  – интенсивность линии при напряженности поля  $H$ ;

$H_0$  – напряженность поля в центре резонансной линии;

$\langle H_l^2 \rangle$  - средний «второй момент» линии.

Это предположение не всегда реализуется. Ширина линии может иметь сильную зависимость от ориентации самого кристалла, что приводит к ее изменению. Такая ситуация наблюдается в случае малости числа ближайших соседних ионов. К примеру, два соседних иона находятся на одной общей прямой с ионом, и они эквидистантны. Если линия неоднородно уширена, то есть является перекрывающейся линией узких «спиновых пакетов», которые смещены от центра из-за взаимодействия, возможно появление разрешенной структуры. В случае, когда расстояние между соседними ионами в парамагнитных соединениях меньше 0.5 нм, появляется помимо дипольного изотропное обменное взаимодействие. Рассмотрим, как оно влияет на изменение формы линии. Допустим наблюдается тождественность спинов, тогда второй момент  $\langle H_l^2 \rangle$  остается неизменным, а форма линии претерпевает сужение в центре и расширение на крыльях. «Обменное сужение» - явление, которому присуще уменьшение ширины линии на половине максимума интенсивности. В данном случае аппроксимируем линию лоренцевой формой

$$f(H) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta H}{(\Delta H)^2 + (H-H_0)^2}, \quad (5)$$

где  $\Delta H$  величина, определяемая как половина от полуширины линии поглощения.

Андерсон и Вейсс детально рассмотрели влияние обменного взаимодействия на форму линии. Они пользовались математической моделью, в которой предполагается, что дипольное взаимодействие создает гауссово распределение внутренних полей и, кроме того, эти поля беспорядочным образом меняются во времени. Эта теория предсказывает такую форму линии, что крылья ее спадают экспоненциально, как у гауссовой кривой, а центральная часть имеет лоренцеву форму. [5]

Для формы линии, выражающейся через уравнение Гаусса, свойственны резкий спад на краях и в центре большая ширина. Для лоренцевой формы характерна более узкая форма в центре и плавный спад на краях. Есть определенная взаимосвязь между  $\Delta H_{pp}$  и  $\Delta H_{1/2}$  для гауссовой и лоренцевой формы линии:

$$\text{Для лоренцевой формы: } \Delta H_{pp} = \frac{1}{\sqrt{3}} \Delta H_{1/2} \rightarrow \Delta H_{1/2}/\Delta H_{pp} \approx 1,73 \quad (6)$$

$$\text{Для гауссовой формы: } \Delta H_{pp} * \sqrt{2 \ln 2} = \Delta H_{1/2} \rightarrow \Delta H_{1/2}/\Delta H_{pp} \approx 1,18 \quad (7)$$

Реальная форма линии на практике выражается в виде смеси гауссовой и лоренцевой формы линии. [6]

## 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 Спектрометр ЭПР

Прибор предназначен для регистрации поглощаемой мощности СВЧ - диапазона в образце во время изменения напряженности магнитного поля. Краткие характеристики спектрометра представлены в таблице 2. Основой прибора являются:

- 1) электромагнитная система для создания стабильного магнитного поля, которое можно плавно изменять в требуемом диапазоне напряженностей;
- 2) система, позволяющая подвести радиочастотное (СВЧ) излучение к образцу и зарегистрировать резонансное поглощение.

Таблица 2 - Характеристики спектрометра ЭПР ЮГИШ.415431.001 [7]

Тип спектрометра	спектрометр X-диапазона
Чувствительность, спин/0,1 мТл×Гц, не более	$3 \cdot 10^{12}$
Индукция постоянного магнитного поля, Тл	0,329
Частота модуляции магнитного поля, Гц	0 ÷ 12000
Габариты размеры (Д×Ш×В), не более, мм	340×320×260
Величина индукции, Тл	$0,329 \pm 0,002$
Масса системы, кг, не более	10
Номинальная частота, ГГц	9,2
Мощность СВЧ	1 нВт – 200 мВт
Резонатор	прямоугольный
Тип волны	H102
Размер ампулы в резонаторе	до 9 мм

При помощи высокочастотного переменного поля происходит модуляция и усиливается сигнал, что является особенностью радиоспектрометра. Результатом модуляции сигнала считается дифференцирование с дальнейшим превращением линии поглощения с первую производную, которая

регистрируется ЭПР спектрометром. Если же использовать спектрометр, построенный без модуляции, то можно столкнуться с рядом некоторых проблем. Во-первых, появляется плавающий сигнал на входе из-за изменения температуры модулей. Во-вторых, значительно уменьшается чувствительность устройства. Причиной этому служит то, что кристаллический детектор обладает наибольшей мощностью шумовых сигналов для низких, нулевых частот.

**Устройство и работа спектрометра.** Регистрация сигналов ЭПР основана на мостовом принципе, заключающего в том, что в одно из плеч СВЧ моста включается измерительный СВЧ резонатор, в пучности СВЧ магнитного поля которого, помещается исследуемый образец. В отсутствии сигнала ЭПР СВЧ мост тщательно согласуется, что соответствует минимизации отраженной от измерительного резонатора мощности. При возникновении в исследуемом образце парамагнитного резонанса происходит изменение обеих компонент комплексного коэффициента отражения резонатора, и измерительный мост разбалансируется. Одна из квадратурных компонент отраженного СВЧ сигнала несет информацию о парамагнитном поглощении (сигнал поглощения ЭПР), вторая – информацию о сопряженной с резонансом расстройкой резонатора (сигнал дисперсии ЭПР). Расстройка резонатора, вызванная его вибрацией, температурным изменением размеров резонансной полости, изменением влажности и т.п. вызывают отраженный сигнал СВЧ на той же фазе сигнала дисперсии ЭПР. Спектрометр ЭПР помимо возможности регистрации спектров поглощения ЭПР без модуляции резонансных условий, позволяет также регистрировать производную спектра поглощения с модуляцией магнитного поля. Для этой цели в зазоре магнитной системы размещаются специальные небольшие катушки переменного магнитного поля, создающие переменное магнитное поле, соосное с постоянным. Поскольку максимальная гибкость в управлении экспериментом и обработке сигнала ЭПР возможна при контролируемых фазовых соотношениях между сигналом магнитной модуляции и выборками сигнала ЭПР в модуле управления, система синтеза



сигнала модуляции и до ведения его до необходимой мощности также размещена в модуле обработки сигнала и управления. [7]

## 2.2 Объекты исследования

Исследовалась кунгурская нефть и ее производные фракции. В таблице 3 представлены значения плотностей каждой полученной фракции. Разделение на фракции и измерение плотности проводилось А.М. Петровым в Институте нефтехимпереработки Республики Башкортостан (г. Уфа).

Таблица 3 – Плотность фракций кунгурской нефти

Фракция	Плотность, мг/см <sup>3</sup>	Фракция	Плотность, мг/см <sup>3</sup>
Исходная нефть	896.8	280-300	872.3
Нк-40	724.9	300-320	884.1
40-60	656.3	320-340	898.4
60-80	717.8	340-360	910.2
80-100	744.6	Мазут 360+	992.9
100-120	756.9	360-380	899.1
120-140	769.4	380-400	919.8
140-160	775.8	400-420	932.4
160-180	786.6	420-440	943.1
180-200	795.8	440-460	952.6
200-220	809.4	460-480	957.9
220-240	824.9	480-500	962.0
240-260	848.9	Гудрон 500+	1036.0
260-280	860.2		

## 2.3 Полученные результаты и обсуждения

В ходе исследований были изучены в X-диапазоне при комнатной температуре все полученные фракции Кунгурской нефти и образец Ашальчинской нефти для сравнения при помощи настольного ЭПР спектрометра «Labrador» и высокочувствительного спектрометра X-диапазона фирмы Брукер серии Elexsys в качестве проверки достоверности полученных спектров на настольном спектрометре.

В 2017 году спектрометр отправляли разработчикам для модификации и усовершенствования настольного ЭПР спектрометра «Labrador». Поэтому были проведены исследования одного и того же образца нефти Ашальчинского месторождения в 2016 и в 2017 годах, соответственно до и после модернизации. Концентрация парамагнитных центров Ашальчинской нефти примерно  $10^{18}$ - $10^{19}$  спинов/г. На рисунках 3 и 4 представлены сравнительные спектры.

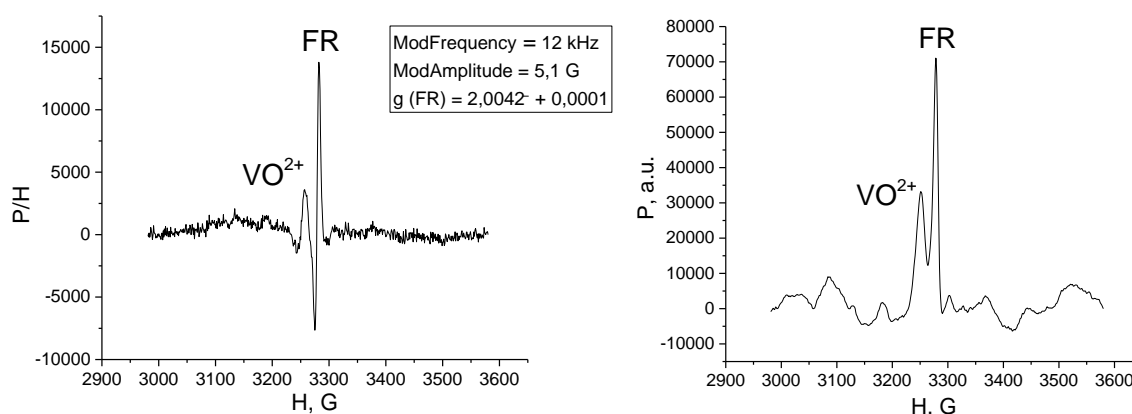


Рисунок 3 – Спектр первой производной (слева) и линии поглощения(справа) ашальчинской нефти за 2016 год

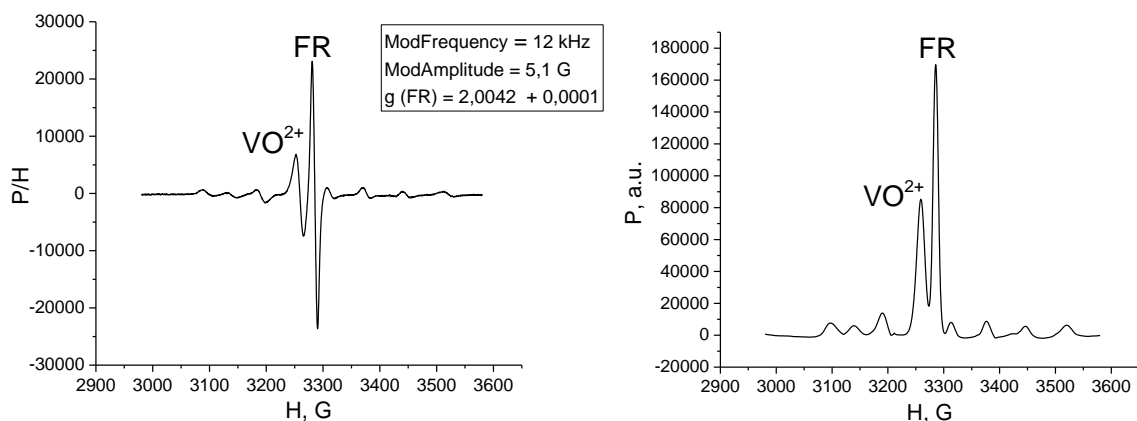


Рисунок 4 – Спектр первой производной (слева) и линии поглощения (справа) ашальчинской нефти за 2017 год

Чувствительность спектрометра стала значительно лучше, прописаны все линии ванадила изотропной структуры и присутствует меньше шумов. Это позволяет точнее определить параметры СТС, относительные концентрации, ширину линий.

В спектре исходной кунгурской нефти, представленной на рисунке 5, также наблюдались линии ванадиловых комплексов анизотропной структуры и линия свободного радикала. Интенсивный пик в середине спектра соответствует парамагнитным органическим соединениям – углерода, серы, кислорода, азота и др. Во фракции >500 на спектре ЭПР видны линии СР и один (наиболее интенсивный) пик ванадилового комплекса в соответствии с рисунком 6. В других фракциях ниже 500 и до 400 градусов видна линия только свободного радикала. Это подтверждает данные литературных источников, что около 2/3 ванадиловых комплексов содержатся в тяжелых фракциях нефти. В более легких фракциях ниже 400 градусов сигнала СР замечено не было. Те же самые эксперименты при тех же условиях были проведены на высокочувствительном спектрометре, на котором результаты подтвердились. Никаких отклонений и других изменений не наблюдалось. По полученным данным был произведен анализ, результаты которого представлены в таблицах 4, 5, 6, 7.

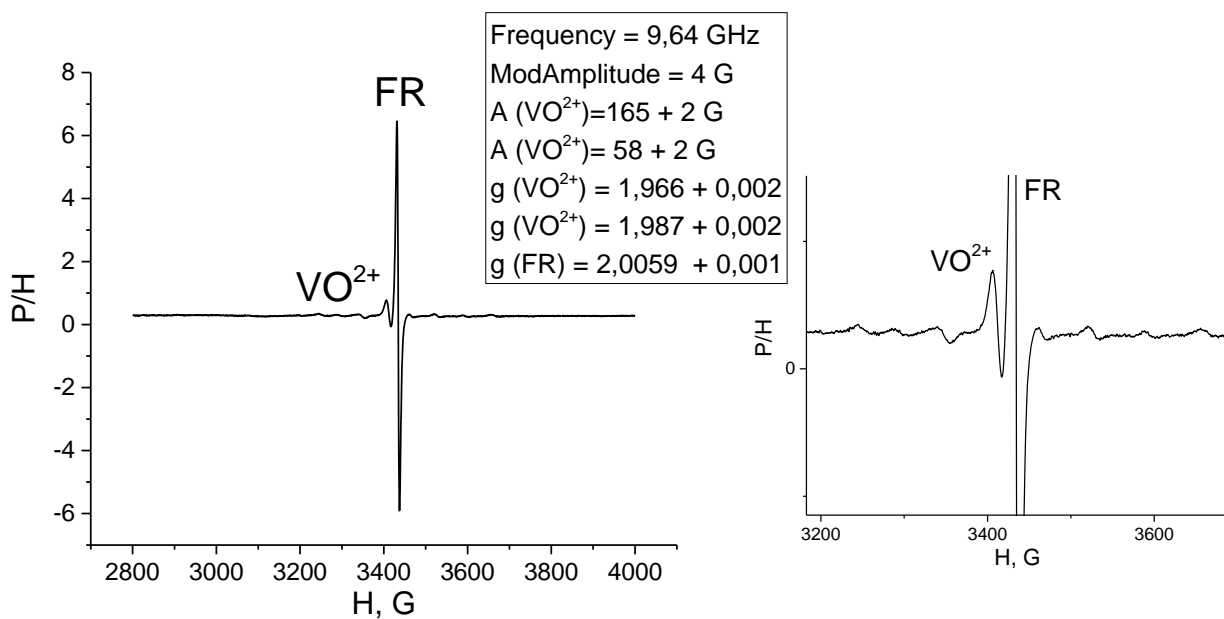


Рисунок 5 – Первая производная линии поглощения исходной нефти: слева – полная развертка, справа – увеличенный масштаб с изотропной структурой ВПК

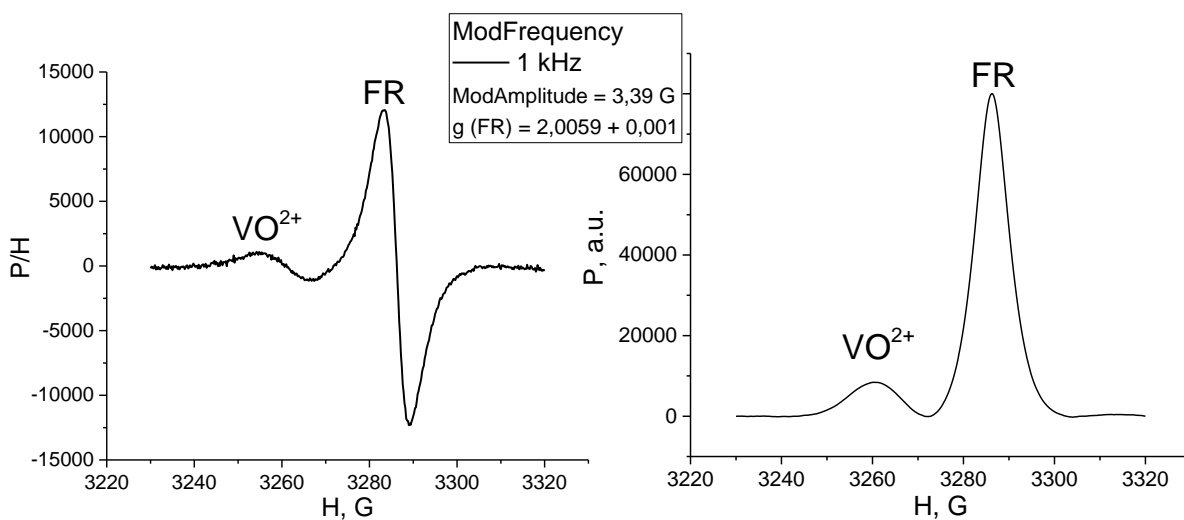


Рисунок 6 – Первая производная линии поглощения (слева) и линия поглощения (справа) фракции >500

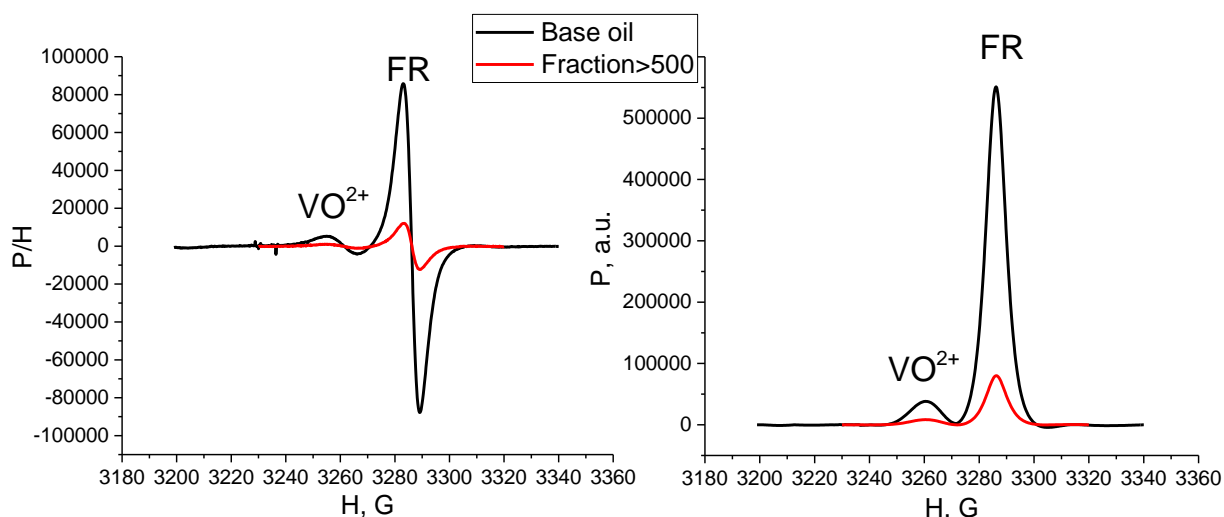


Рисунок 7 – Спектры исходной нефти (черный) и гудрона (красный). Первая производная линии поглощения (слева) и линия поглощения (справа)

В таблице 4 представлены относительные концентрации свободного радикала к ванадилпорфириновым комплексам, посчитанные по площади методом прямоугольников и по амплитуде, а также абсолютная концентрация. По мере уменьшения температуры фракций относительная интенсивность свободного радикала уменьшается как показано на рисунке 11.

Таблица 4 – Относительная интенсивность СР к ВПК по площади (S) и по амплитуде (A), интенсивность СР ( $I_{FR}$ ), абсолютная концентрация (C) СР и ВПК(при наличии) для различных фракций.

Амплитуда модуляции 3.39 Гс	$S_{FR}/S_V$	$A_{FR}/A_V$	$I_{FR}$ , у.е.	C, $10^{13}$ спин/мг	
				FR	$VO^{2+}$
Исходная нефть	10.8	13.9	609.6	3000	1760
Фракция >500	7.2	9.3	88.6	402	365
Фракция 460-480	-	-	3.3	27.9	
Фракция 440-460	-	-	3.3	20.2	
Фракция 420-440	-	-	1.9	11.3	
Фракция 400-420	-	-	1	4.6	

Абсолютная концентрация парамагнитных центров уменьшается на 3 порядка от исходной нефти легкой фракции. ВПК комплексы присуще обычно тяжелым фракциям, в процессе возгонки их основная часть осталась в гудроне. Подсчеты абсолютной концентрации определялись по максимуму второго интеграла. В качестве реперной точки была использована известная концентрация  $4.8 \cdot 10^{16}$  парамагнитных центров в эталонном образце  $Cu_7$ , в котором имеется два изотопа, каждый дает по 4 линии. Спектр меди на рисунке 8.

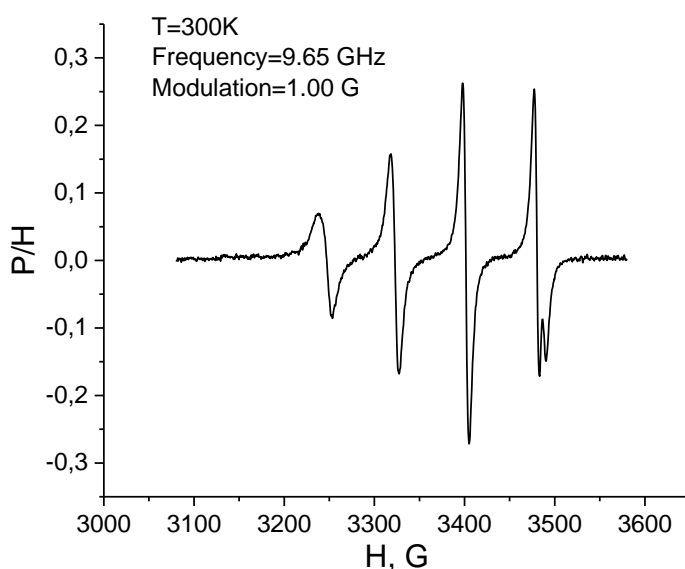


Рисунок 8 – Спектр ЭПР образца меди в X-диапазоне при комнатной температуре

Амплитуда модуляции значительно влияет на вид спектров, а именно на ширину линии. В таблице 5 представлены значения  $\Delta H_{pp}$  для разных показателей амплитуды модуляции. При низких значениях ширина линии остается постоянной, но при превышении амплитуды модуляции собственной ширины СР линия претерпевает качественные изменения в сторону уширения. Поэтому для определения истинного значения ширины линии необходимо снимать спектры при амплитуде модуляции меньше ее ширины.

Таблица 5 – Ширина линии СР  $\Delta N_{pp}$  при разных значениях амплитуды модуляции

Амплитуда модуляции, Гс	0.6	3.39	6.03
	$\Delta N_{pp}, G$		
Исходная нефть	5.9	5.9	6.7
Фракция >500	5.7	5.7	7.1
Фракция 420-440	-	6.9	9
Фракция 400-420	-	6.6	7.5

В качестве исследования фракций нефти также была изучена форма линии спектра ЭПР двух образцов: фракция 460-480, где наблюдаются СР и ВПК, и фракция 400-420, где виден только СР. А также по посчитанным  $\Delta N_{1/2}$  и  $\Delta N_{pp}$  проведен теоретический анализ аппроксимации формы линии. Ширина линии, полученная после аппроксимации в программной среде OriginPro, совпадает с погрешностью в 10% с шириной линии, посчитанной вручную. Полученные данные представлены в таблицах 6 и 7. Как было сказано в пункте 1.4 соотношения  $\Delta N_{1/2}$  к  $\Delta N_{pp}$  показывают какой форме линии принадлежит спектр. В таблице 7 указаны данные отношения. По мере уменьшения фракции отношение  $\Delta N_{1/2}$  к  $\Delta N_{pp}$  уменьшается, а для фракции 400-420 это отношение равно 1.2, следовательно наиболее лучшим образом спектр опишется гауссовой формой линии. А фракции выше 400-420 описываются смешанными уравнениями Гаусса и Лоренца в соответствии с рисунками 9 и 10, так как их отношение  $\Delta N_{1/2}$  к  $\Delta N_{pp}$  лежит в пределах от 1.2 до 1.45 (в теории для гауссовой линии – 1.18, для лоренцевой – 1.73) по формулам (6) и (7).

Таблица 6 – Ширина линии при аппроксимации гауссовой и лоренцевой линией

Амплитуда модуляции 3.39 Гс	W, G	
	Гаусс	Лоренц
Фракция 460-480	10.59 ± 0.04	10.63 ± 0.07
Фракция 400-420	7.33 ± 0.03	7.82 ± 0.1

В таблице 7 указана ширина линии для фракций выше 400. Ширина линии между пиками  $\Delta H_{pp}$  в исходной нефти и в гудроне (фракция >500), где присутствуют ВПК, самая узкая. По формуле (3) это означает, что скорость релаксации становится больше. В более легких фракциях, где не наблюдается ВПК, линия уширена и по уменьшению фракции ширина сужается, т.е. релаксация ускоряется. По данным статьи [8], скорость релаксации СР большая относительно НДС с присутствием ВПК. Наличие ванадиловых комплексов приводит к ускорению процесса поперечной релаксации. Ванадиловые комплексы в НДС связаны со свободными радикалами, т.е. образуют единый комплекс за счет межмолекулярных взаимодействий и находятся на расстоянии нескольких нанометров друг от друга. Такие выводы были получены при исследовании спектров ЭПР, полученных в стационарном и импульсном режимах на спектрометре Bruker Eleksys-580/680 в X- (9,5 ГГц) и W-диапазонах (94 ГГц) при температуре 300 К.

Таблица 7 – Ширина линии между пиками  $\Delta H_{pp}$ , на полувысоте  $\Delta H_{1/2}$ , отношение  $\Delta H_{1/2}$  к  $\Delta H_{pp}$

Амплитуда модуляции 3.39 Гс	$\Delta H_{pp}$ , G	$\Delta H_{1/2}$ , G	$\frac{\Delta H_{1/2}}{\Delta H_{pp}}$
Исходная нефть	5.9	8.53	1.45
Фракция >500	5.7	8.5	1.5
Фракция 460-480	7.9	11.2	1.42
Фракция 440-460	7.9	11.2	1.42
Фракция 420-440	6.9	9	1.3
Фракция 400-420	6.6	8.2	1.2



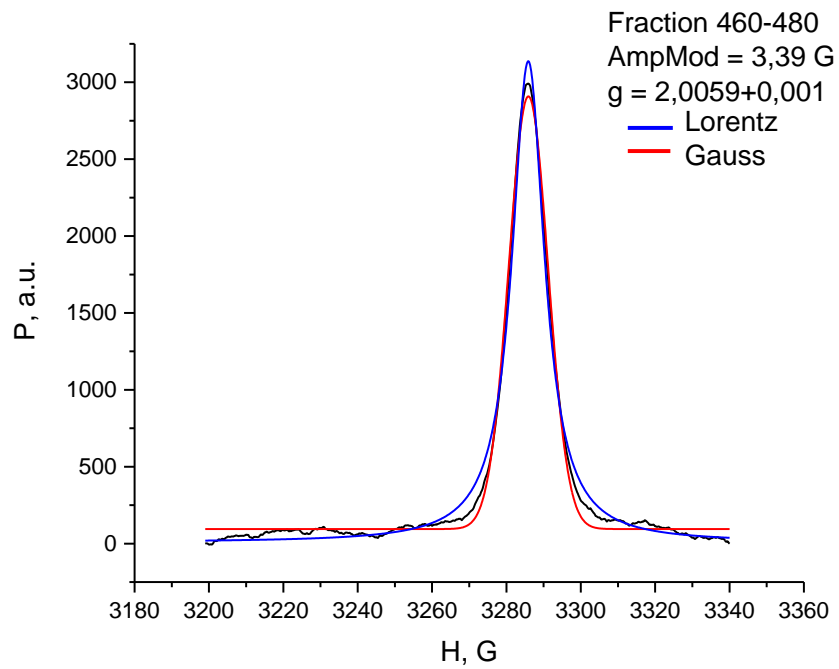


Рисунок 9 – Аппроксимация линии поглощения (черный) фракции 460-480 Лоренцевой формой (синий) и Гауссовой формой (красный)

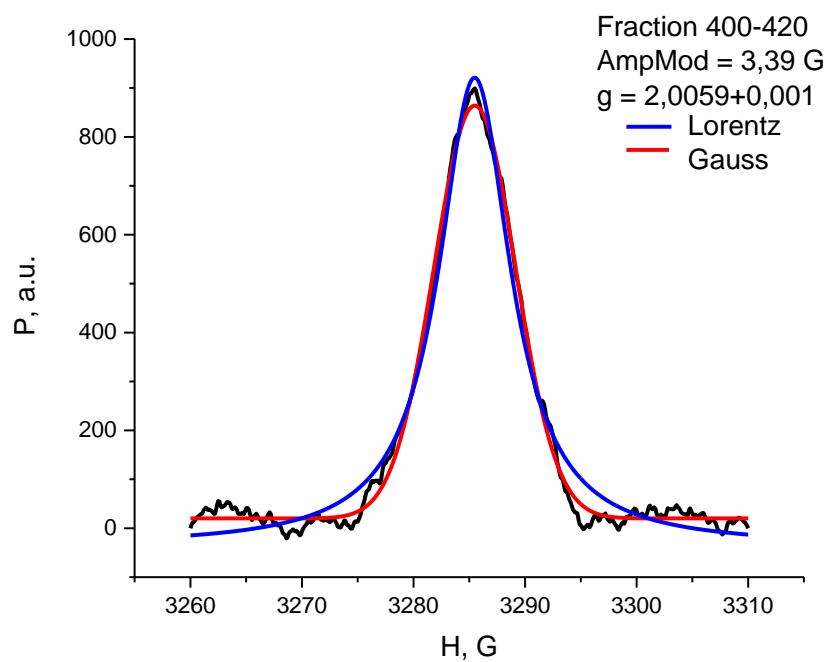


Рисунок 10 – Аппроксимация линии поглощения (черный) фракции 400-420 Лоренцевой формой (синий) и Гауссовой формой (красный)

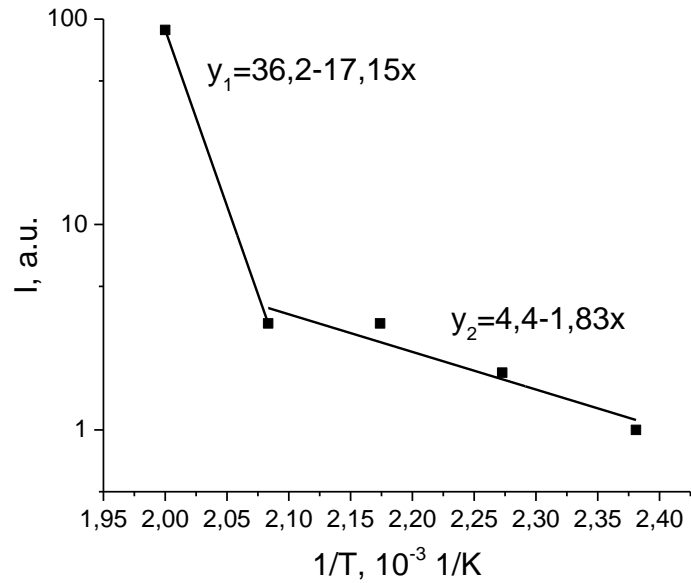


Рисунок 11 – Зависимость интенсивности СР от обратной температуры кипения компонентов нефти в логарифмическом масштабе

Наклон первой аппроксимирующей в 10 раз больше второй, т.е. во столько раз интенсивность на первом участке спадает быстрее.

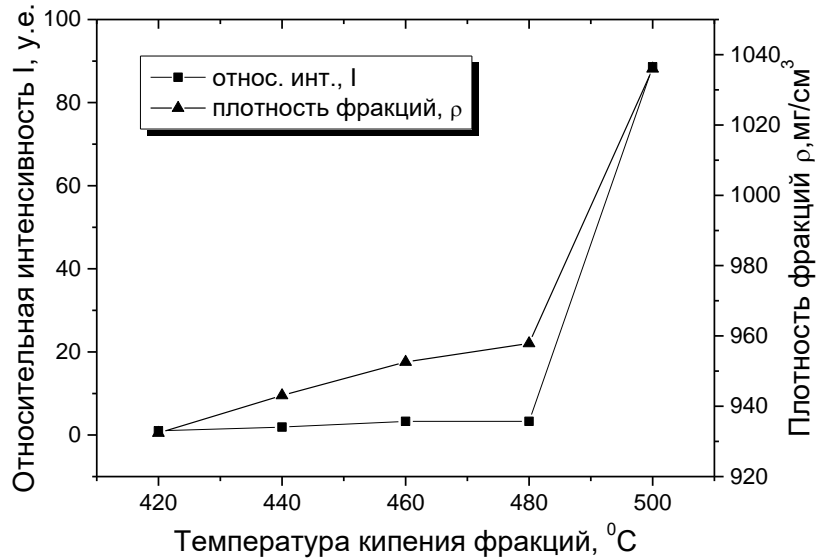


Рисунок 12 – Зависимость относительной интенсивности и плотности фракций от температуры кипения фракций

Заметна некая корреляция между зависимостью относительной интенсивности и плотности фракций от температуры кипения фракций, что отражено на рисунке 12.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были исследованы спектры кунгурской нефти и ее фракции методом ЭПР при помощи двух спектрометров: модернизированного настольного ЭПР спектрометра ЮГИШ.415431.001 РЭ – ЛУ, незапатентованное название «Labrador», и высокочувствительного спектрометра X-диапазона фирмы Брукер серии Elexsys. Было выяснено, что чувствительность спектрометра стала значительно выше после его модернизации и близка к высокочувствительному спектрометру.

В ходе исследования спектров нефти и ее фракций было установлено:

1. В исходной нефти и во фракции >500 были обнаружены два типа парамагнитных центров ВПК и СР с параметрами  $g(\text{FR}) = 2.0059 \pm 0.001$ , для  $\text{VO}^{2+}$ :  $g_{\parallel} = 1.966 \pm 0.003$ ,  $g_{\perp} = 1.988 \pm 0.003$ ;  $A_{\parallel} = 165 \pm 2$  Гс,  $A_{\perp} = 58 \pm 2$  Гс.

2. Во фракциях ниже 500 и до 400 градусов регистрируется линия только свободного радикала. В более легких фракциях ниже 400 градусов сигнала СР замечено не было.

3. По мере уменьшения температуры фракций относительная интенсивность сигнала свободного радикала уменьшается.

4. Подавляющая часть парамагнитных ВПК сосредоточена в тяжелых фракциях нефти. В исходной нефти концентрация ВПК 1760 спин/мг и СР 3000 спин/мг, во фракции >500 – ВПК 402 спин/мг и СР 365 спин/мг.

5. По мере уменьшения температуры возгонки фракций форма линии поглощения изменяется от лоренцевой к гауссовой.

6. Обнаружено влияние ванадилпорфиринового комплекса на ширину линии (скорость релаксации) СР в нефтесистемах, что может свидетельствовать об участии ВПК в процессах агрегации асфальтенов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гишинская, Л.Г. Спектры ЭПР комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов/ Л.Г.Гишинская // Журнал структурной химии. – 2008. – Т. 49. – № 2. – С. 259 – 268.

2. Милордов, Д.В. Состав и свойства порфиринов тяжелых нефтей и нефтяных остатков с повышенным содержанием ванадия и никеля: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.13 – дата защиты 01.06.16. – Казань, 2016. – 142 с.

3. Особенности термической деструкции высокомолекулярных компонентов дисперсных систем из ЭПР исследований/ Долматов М.Ю., Орлинский С. Б., Родионов А.А., Петров А. М., Бахтизин Р. З., Хайрудинов И. Р., Гафуров М. Р. // Нефтяное Хозяйство. – 2017. – 8 с.

4. Плотникова, И.Н. Фракционный состав нефти и методы его изучения. Учебно-методическое пособие / И.Н. Плотникова, Б.В. Успенский, А.Ф. Кемалов. – Казанский университет. – 2012. – 30 с.

5. Абрагам, А. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов/ А. Абрагам, Б. Блини. – М.: Мир, 1972. – Т.1. – 652 с.

6. Пул, Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул. – М.: Мир, 1970. – 557 с.

7. Руководство по эксплуатации ЮГИШ.415431.001 РЭ – ЛУ// Федеральное государственное унитарное предприятие научно-производственное объединение автоматики имени академика Н.А.Семихатова. – 2015.

8. Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields (3.4 T) / G.V. Mamin, M.R. Gafurov, R.V. Yusupov, I.N. Gracheva et al. // Energy and Fuels. – 2016. – Vol. 30. – № 9. – P. 6942-6946.