

Д. А. Манауре (асп.)<sup>1,2</sup>, А. В. Фахреева (асп.)<sup>3</sup>, А. И. Волошин (д.х.н., ст. экп.)<sup>4</sup>,  
В. Н. Гусаков (к.х.н., нач. упр.)<sup>4</sup>, С. Г. Якубова (к.х.н., н.с.)<sup>5</sup>, В. А. Докичев (д.х.н., зав. лаб.)<sup>3,4</sup>

## СОСТАВ НЕФТИ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВАРАДЕРО (КУБА) ПО ДАННЫМ ИК- И ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

<sup>1</sup> Уфимский государственный авиационный технический университет, кафедра общей химии  
450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, e-mail: manaureda@mail.ru

<sup>2</sup> Венесуэльский институт научных исследований  
Апартадо 21827, Каракас 1020-А, Венесуэла, e-mail: manaureda@mail.ru

<sup>3</sup> Уфимский Институт химии УФИЦ РАН, лаборатория биоорганической химии и катализа  
450054, г. Уфа, пр. Октября, 69, e-mail: dokichev@anrb.ru, alsu.allagulova@mail.ru

<sup>4</sup> ООО «РН-УфаНИПИнефть», Бюро старших экспертов, Управление инжиниринга добычи  
450103, Уфа, улица Сочинская, 12, e-mail: VoloshinAI@ufanipi.ru, GusakovVN@ufanipi.ru

<sup>5</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,  
лаборатория переработки нефти и природных битумов  
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, 8, e-mail: yakubovasg@mail.ru

D. A. Manaure<sup>1,2</sup>, A. V. Fakhreeva<sup>3</sup>, A. I. Voloshin<sup>4</sup>,  
V. N. Gusakov<sup>4</sup>, S. G. Yakubova<sup>5</sup>, V. A. Dokichev<sup>3,4</sup>

## OIL COMPOSITION OF VARADERO (CUBA) DEPOSITS ACCORDING TO IR AND NMR SPECTROSCOPY

<sup>1</sup> Ufa State Aviation Technical University  
12, Karla Marksa Str., Ufa, 450008, Russia, e-mail: manaureda@mail.ru

<sup>2</sup> Venezuelan Institute of Scientific Research  
Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela, e-mail: manaureda@mail.ru

<sup>3</sup> Ufa Institute of Chemistry UFRC RAS  
69, Oktyabr'ya Prospekt Str., 450054, Ufa, Russia, e-mail: dokichev@anrb.ru, alsu.allagulova@mail.ru

<sup>4</sup> LLC «RN-UfaNIPIneft»  
12, Sochinskaya Str., Ufa, 450001, Russia, e-mail: VoloshinAI@ufanipi.ru, GusakovVN@ufanipi.ru

<sup>5</sup> Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of FRC Kazan Scientific Center of RAS  
8, Arbuzova Str. Kazan, 420088, Russia, e-mail: yakubovasg@mail.ru

Установлено, что нефть месторождения Варадеро (Куба) по своим физико-химическим характеристикам, структурно-групповому составу смол, асфальтенов и масляных компонентов является типичным представителем нафthenic нефтей на Северо-Кубинском нефтяном бассейне. Она характеризуется высокой плотностью, значительным количеством смолистоасфальтеновых соединений и серы. Средние молекулы ее асфальтенов отличаются от средних молекул смол большим числом связанных воедино структур. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о наличии гидроксильных, карбоксильных и сульфоксидных фрагментов в структуре асфальтенов и смол.

**Ключевые слова:** асфальтены; месторождение Варадеро (Куба); нефть; Северо-Кубинский нефтяной бассейн; смолы; структурно-групповой состав.

It has been established that the oil of the Varadero deposit (Cuba), by its physicochemical characteristics, structural group composition of resins, asphaltenes and oil components, is a typical representative of naphthenic oils in the North Cuban oil basin. It is characterized by high density, a significant amount of resinous asphaltene compounds and sulfur. The average molecules of its asphaltenes differ from the average resin molecules by a large number of linked structures. IR spectroscopic data indicate the presence of hydroxyl, carboxyl, and sulfoxide fragments in the structure of asphaltenes and resins.

**Key words:** asphaltenes; North Cuban oil basin; oil; resins; structural group composition; Varadero deposit (Cuba).

Дата поступления 21.01.19

**Результаты получены по теме №АААА-А17-1170011910021-8 в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (задание №4.2703.2017/ПЧ) и при финансовой поддержке Гранта Республики Башкортостан молодым ученым (№27ГР/2019г).**

**The results were obtained on the subject number АААА-А17-1170011910021-8 as part of the fulfillment of the state task of the Ministry of Education and Science of Russia (task No. 4.2703.2017/PC) and with financial support from the Grant of the Republic of Bashkortostan to young scientists (No. 27GR/2019).**

Выявление и установление степени взаимосвязи разнообразных физико-химических и спектральных характеристик, описывающих состав и строение компонентов нефтей, является одной из важных задач химии нефти. Знание химического состава и физико-химических свойств сырой нефти имеет первостепенное значение для решения проблем нефтепереработки, добычи и транспортировки нефти. Существует множество методов исследования состава нефти, включая газовую хроматографию и масс-спектрометрию. В отличие от других методов анализа, методы ИК- и ЯМР-спектроскопии позволяют получать как качественные (природа молекул), так и количественные (содержание соединений) данные о составе нефти. История спектроскопии  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР показывает, что применение этих методов для определения состава нефтяных фракций стало прорывом в этой области <sup>1-7</sup>. ЯМР обладает тем преимуществом, что может обеспечить установление природы нефтяных углеводородов, определяющих физико-химические свойства нефти на макроскопическом уровне. Фактически, спектр ЯМР содержит информацию о структуре и функциональных группах органических соединений нефти и, если записывается с надлежащим разрешением, может позволить охарактеризовать нефть на молекулярном уровне.

Целью данного исследования является определение состава и структуры молекул компонентов высоковязкой нефти месторождения Варадеро (Куба) по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Кубинское нефтяное месторождение Варадеро является одним из наиболее крупных месторождений Кубы <sup>8-10</sup>. Для решения проблем, связанных с добычей, транспортировкой и переработкой данной нефти необходимо исследование ее химической природы и физико-химических свойствах. Это обусловлено тем,

что знание структуры молекул смол, асфальтенов, масел и их состава важно как для разработки способов предотвращения асфальтосмолопарафиновых отложений, так и углубленной переработки нефти.

В настоящей работе с целью установления состава и строения компонентов тяжелой нефти месторождения Варадеро (Куба), имеющей показатель API 14.1, исследован образец со скважины 577 <sup>11</sup>. Нефть характеризуется высокой плотностью, значительным количеством асфальтенов, смол, масел и серы (табл. 1). Масс-спектрометрический анализ нефти показал достаточно широкий спектр молекулярно-массового распределения как для масел, так и для асфальтенов. Согласно данным масс-спектров МАЛДИ, средняя молекулярная масса асфальтенов на ~150 атомных единиц больше средней молекулярной массы смол (рис. 1,2).

В ИК-спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения в областях 1400-1650 и 2800-3100  $\text{cm}^{-1}$ , указывающих на наличие ароматических и алкильных фрагментов в структуре компонентов нефти (рис. 3. Достаточно высокая интенсивность полос поглощения в области 3090-3600, 1740-1620 и при 1031  $\text{cm}^{-1}$ , относящихся к колебаниям связей O-H, N-H, C=O и S=O, указывает на наличие гидроксильных, карбоксильных и сульфоксидных фрагментов в структуре асфальтенов и смол.

$^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-сигналы образца нефти были определены в соответствии с литературными данными <sup>12</sup>. Из рис. 4 видно, что отношение протонов алкильных групп и ароматических фрагментов составляет 12.6:1. Основной вклад в суммарную интенсивность ароматических молекул в  $^1\text{H}$  ЯМР поступает от сигналов в диапазоне от 0.81 до 2.01 м.д.:  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$  групп в  $\beta$ - и  $\gamma$ -положении к ароматическим атомам углерода. Та же самая информация в шкале ЯМР  $^{13}\text{C}$  содержится в сигналах

Таблица 1

**Характеристика исследуемого образца нефти месторождения Варадеро, скв. 557 (Куба)**

Плотность, при 20 °С, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость, мм <sup>2</sup> /с, 20 °С	Содержание, % мас.						
		C	H	N	S	Асфальтены	Смолы	Масла
1.0052	13370	76.11	9.32	0.56	8.35	32.3	27.2	40.5

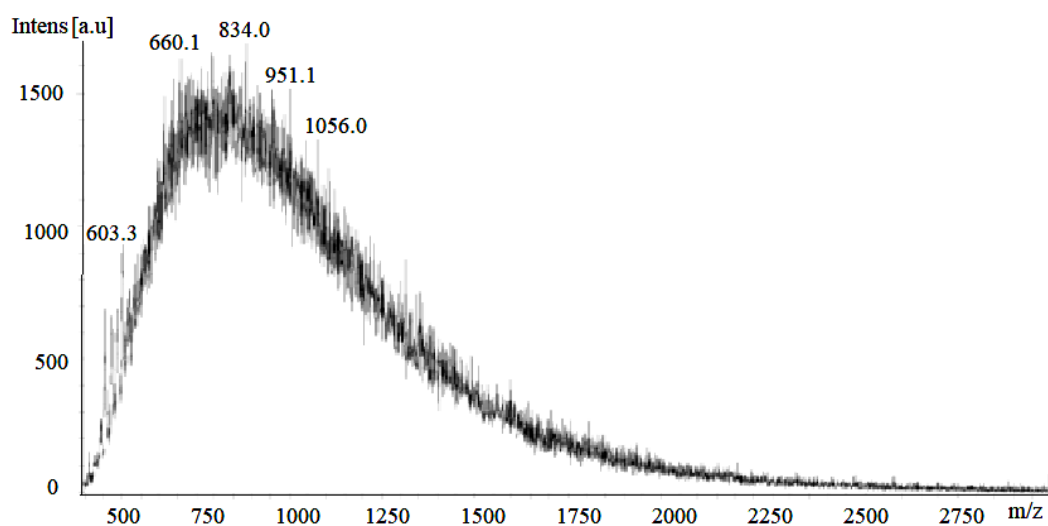


Рис. 1. Масс-спектры МАЛДИ смол нефти месторождения Варадеро (Куба) скв. 557

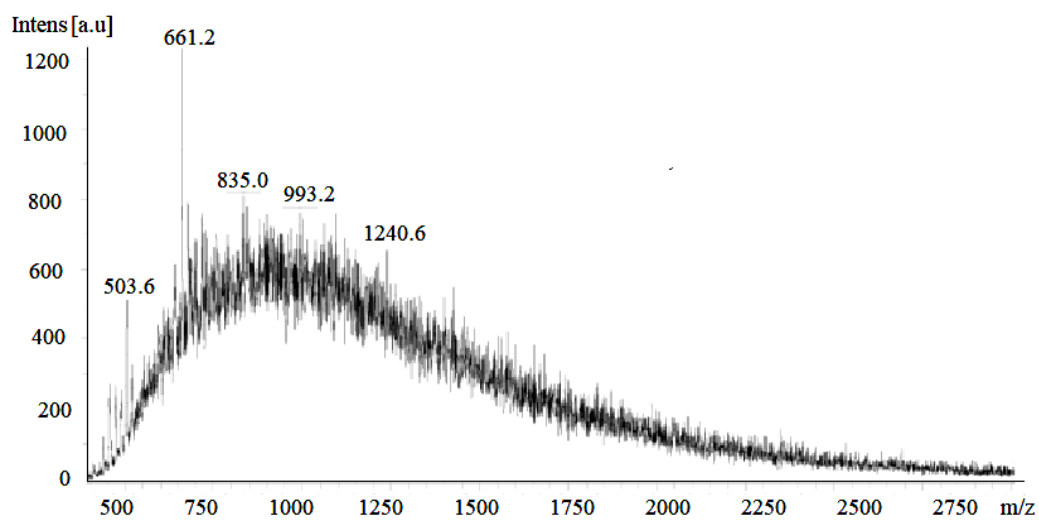


Рис. 2. Масс-спектры МАЛДИ асфальтенов нефти месторождения Варадеро (Куба) скв. 557

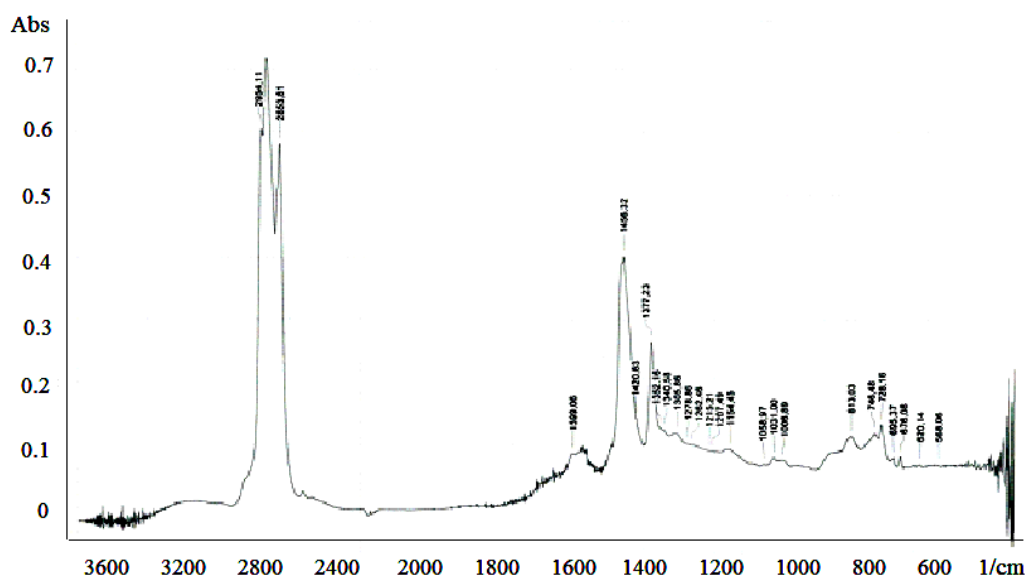


Рис. 3. ИК-спектр нефти месторождения Варадеро (Куба) скв. 557

лах в диапазоне от 115 до 146 м.д.: протонированные арены, внутренние ароматические атомы углерода, метилзамещенные арены, нафтензамещенные арены, алкилзамещенные арены и гетероатомные арены, содержащие атомы азота, кислорода или серы (рис. 5).

Отношение четвертичных и третичных углеродных атомов составляет 1:1.27 и говорит о степени замещенности ароматических циклов.

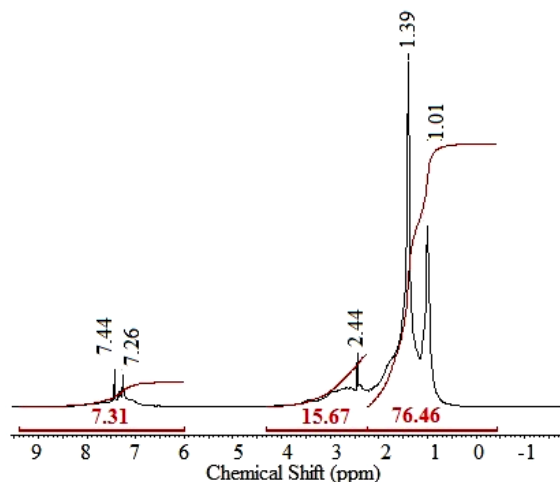


Рис. 4.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр нефти месторождения Варадеро (Куба).

В шкале  $^1\text{H}$  спектра ЯМР сигналы алкильных заместителей в ароматическом цикле проявляются в области от 1.1 до 2.4 м.д.:  $\beta\text{-CH}_2$ , некоторые  $\beta\text{-CH}$ -группы в ароматических соединениях и  $\beta\text{-CH}$ ,  $\text{CH}_2$ -группы в гидроароматических соединениях.

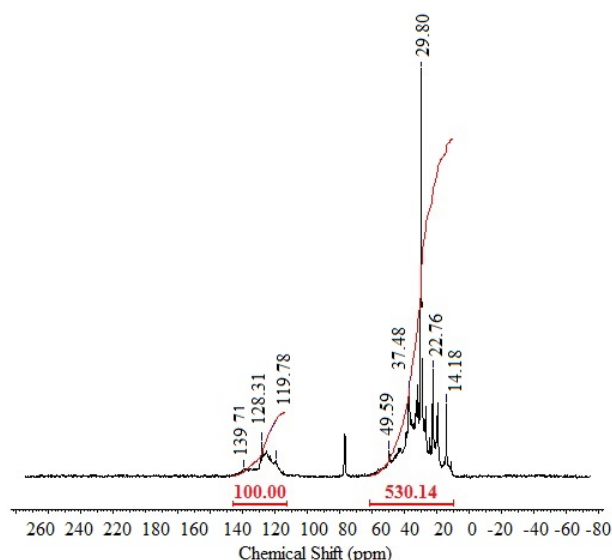


Рис. 5.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр нефти месторождения Варадеро (Куба).

В спектре ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC наблюдается группа сигналов в области алифатических сигналов при  $\delta_{\text{H}}$  2.44 м.д. и  $\delta_{\text{C}}$  20 м.д., относящихся к метильной группе ароматического цикла (рис. 6). Таким образом, метилзамещенные ароматические структуры можно рассматривать как типичные соединения в изученном углеводородном образце нефти.

Учитывая полученные сведения о структуре компонентов нефти, смол и асфальтенов, можно утверждать, что гетероатомные компоненты смол и асфальтенов являются хорошими

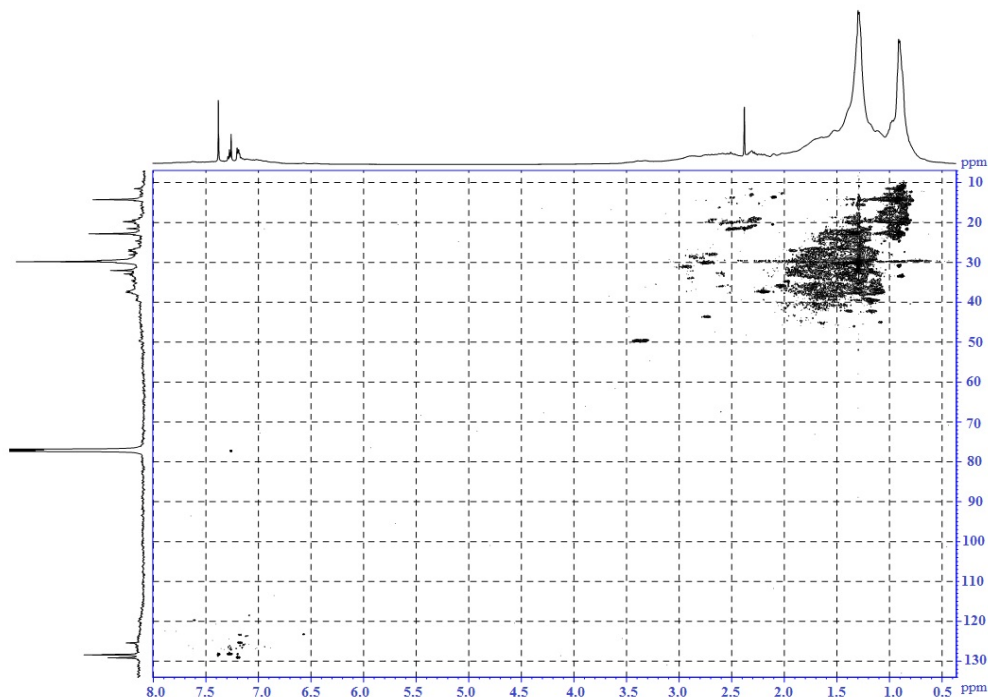


Рис. 6. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HSQC нефти месторождения Варадеро (Куба).

стабилизаторами высоковязких водно-нефтяных эмульсий. В этой связи, полученные данные найдут практическое применение при подборе эффективных нефтепромысловых реагентов для снижения вязкости естественной водно-нефтяной эмульсии месторождения Варадеро (Куба) и ингибиторов асфальтосмолопарафиновых отложений<sup>12-14</sup>.

### Экспериментальная часть

Определение плотности и вязкости нефти выполняли с использованием стандартных методов ASTM D1298 и ASTM D445-06. Содержание компонентов в нефти определяли согласно ASTM D6560-12 и ASTM D5442-17. Физико-химические характеристики исследуемого образца нефти приведены в табл. 1.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance-III 500 с рабочими частотами 500.13 (<sup>1</sup>H) и 125.47 (<sup>13</sup>C) с использованием 5 мм датчика с Z-градиентом PABBO при постоянной температуре образца 298 К в CDCl<sub>3</sub>. Химические сдвиги в спектрах ЯМР <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H приведены относительно сигнала внутреннего стандарта TMS. ИК спектры снимали на спектрометре IR Prestige-21 Shimadzu.

По спектрам ЯМР <sup>1</sup>H проводили расчет относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах, исходя из площадей пиков в соответствующих областях

спектра: H<sub>ар</sub> (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) – 6.6-8.5 м.д.; H<sub>α</sub> (доля протонов у атома углерода в α-положении алифатических заместителей ароматических структур) – 2.2...4.0 м.д.; H<sub>β</sub> и H<sub>γ</sub> (доля протонов в метиленовых и в концевых метильных группах алифатических фрагментов молекул, соответственно) – 1.1...2.1 м.д. и 0.3...1.1 м.д.

Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре Ultra Flex III Bruker с времяпролетным детектором (TOF) методом матрично-активированной лазерной десорбции и ионизации (MALDI) с использованием в качестве матрицы п-нитроанилина.

Таким образом, установлено, что нефть месторождения Варадеро (Куба) по своим физико-химическим характеристикам, структурно-групповому составу смол, асфальтенов и масляных компонентов является типичным представителем нафтенных нефтей на Северо-кубинском нефтяном бассейне. Она характеризуется высокой плотностью, значительным количеством смолистоасфальтеновых соединений и серы. Средние молекулы ее асфальтенов отличаются от средних молекул смол большим числом связанных воедино структур. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о наличии гидроксильных, карбоксильных и сульфоксидных фрагментов в структуре асфальтенов и смол.

### Литература

1. Alam T.M., Alam M.K. Chemometric analysis of NMR spectroscopy data: a review // *Ann. Rep. NMR Spectr.* – 2004. – V.54. – Pp.41-80. doi: 10.1016/S00664103(04)54002-4.
2. Allen D.T., Grandy D.W., Jeong K.M., Petrakis L. Heavier fractions of shale oils, heavy crudes, tar sands, and coal liquids: comparison of structural profiles // *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* – 1985. – V.24, №3. – Pp.737-742. doi: 10.1021/i200030a036.
3. Behera B., Ray S.S., Singh I.D. Structural characterization of FCC feeds from Indian refineries by NMR spectroscopy // *Fuel.* – 2008. – V.87. – Pp.2322-2333. doi: 10.1016/j.fuel.2008.01.001.
4. Masili A., Puligheddu S., Sassu L., Scano P., Lai A. Prediction of physical-chemical properties of crude oils by <sup>1</sup>H NMR analysis of neat samples and chemometrics // *Magn. Reson. Chem.* – 2012. – V.50. – Pp.729-738. doi: 10.1002/mrc.3872.
5. Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А., Полудеткина Е.Н. Взаимосвязи основных измеряемых методами ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C структурно-групповых параметров состава нефтей Волго-Уральского НГБ // *Нефтехимия.* – 2016. – Т.56, №4. – С.315-325. doi: 10.7868/S0028242116040158.

### References

1. Alam T.M., Alam M.K. [Chemometric analysis of NMR spectroscopy data: a review]. *Ann. Rep. NMR Spectr.*, 2004, vol.54, pp.41-80. doi: 10.1016/S00664103(04)54002-4.
2. Allen D.T., Grandy D.W., Jeong K.M., Petrakis L. [Heavier fractions of shale oils, heavy crudes, tar sands, and coal liquids: comparison of structural profiles]. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1985, vol.24, no.3, pp.737-742. doi: 10.1021/i200030a036.
3. Behera B., Ray S.S., Singh I.D. [Structural characterization of FCC feeds from Indian refineries by NMR spectroscopy]. *Fuel*, 2008, vol.87, pp.2322-2333. doi: 10.1016/j.fuel.2008.01.001.
4. Masili A., Puligheddu S., Sassu L., Scano P., Lai A. [Prediction of physical-chemical properties of crude oils by <sup>1</sup>H NMR analysis of neat samples and chemometrics]. *Magn. Reson. Chem.*, 2012, vol.50, pp.729-738. doi: 10.1016/j.fuel.2008.01.001.
5. Smirnov M.B., Vanyukova N.A., Poludetkina E.N. [Correlation of Basic <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR-Measurable Structural Group Parameters of Crude Oils of the Volga-Urals Oil and Gas Basin] *Neftekhimiya*. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol.56, no.7, pp.552-561 doi: 10.1134/S096554411607015X.

6. Смирнов М.Б., Ванюкова Н.А. Зависимости между основными структурно-групповыми параметрами состава нефтей Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  // Нефтехимия.— 2017.— Т.57, №3.— С.269-277. doi: 10.1134/S0965544117010133.
7. Rakhmatullin I.Z., Efimov S.V., Margulis B. Ya., Klochkov V.V. Qualitative and quantitative analysis of oil samples extracted from some Bashkortostan and Tatarstan oilfields based on NMR spectroscopy data // J. Petrol. Sci. Eng.— 2017.— V.156.— Pp.12-18. doi: 10.1016/j.petrol.2017.04.041.
8. Echevarria-Rodriguez G., Hernandez-Perez G., Lopez-Quintero J.O., Lopez-Rivera J.G., Rodriguez-Hernandez R., Sanchez-Arango J.R., Socorro-Trujillo R., Tenreiro-Perez R., Yparraguirre-Pena J.L. Oil and gas exploration in Cuba // Journal of Petroleum Geology.— 1991.— V.14, №3.— Pp.259-274.
9. Gonzalez B.M., Barrionuevo S., Peralba M.C., Kalkreuth W. Geochemical characterization of Jurassic source rocks from Cuba: 2. Constancia Formation in onshore Varadero oils fields // Energy Exploration & Exploitation.— 2014.— V. 32, №5.— Pp.847-872. doi:10.1260/0144-5987.32.5.847.
10. Рыльков А.В., Потеряева В.В. Нафтеновые нефти мира (распространение, генезис, применение) // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ.— 2013.— Т.97, №1.— С.32-44.
11. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки.— М.: Химия, 2000.— 408 с.
12. Акбарзаде К., Хаммами А., Харрат А., Чжан Д. Асфальтены: проблемы и перспективы // Нефтегазовое обозрение.— 2007.— Т.19, №2.— С.28-53.
13. Yakubova S.G., Manaure D.A., Machado R.A., Bakhtizin R. N., Khasanova G. I., Voloshin A.I., Sinyashina O.G., Dokichev V.A. Effect of oxyethylated isononylphenol (neonol) on viscosity characteristics of water-oil emulsions // Petroleum Science and Technology.— 2018.— V.36, №17.— Pp.1389-1395. doi:10.1080/10916466.2018.1482318.
14. Манауре Д.А., Бадамшин А.Г., Алимбекова С.Р., Михайлова Н.Н., Ишмуратов Ф.Г. Синтез поверхностно-активных веществ и их влияние на реологические свойства водонефтяной эмульсии // Баш. хим. ж.— 2018.— Т.25, №4.— С.50-55.
6. Smirnov M.B., Vanyukova N.A. [Correlation Between Main Structural Group Parameters of Crude Oils of the Volga-Urals Oil and Gas Basin by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR Data]. *Neftekhimiya* [Petroleum Chemistry], 2017, vol.57, no.5, pp. 380-388. doi: 10.1134/S0965544117010133.
7. Rakhmatullin I.Z., Efimov S.V., Margulis B. Ya., Klochkov V.V. [Qualitative and quantitative analysis of oil samples extracted from some Bashkortostan and Tatarstan oilfields based on NMR spectroscopy data]. *J. Petrol. Sci. Eng.*, 2017, vol.156, pp.12-18. doi: 10.1016/j.petrol.2017.04.041.
8. Echevarria-Rodriguez G., Hernandez-Perez G., Lopez-Quintero J.O., Lopez-Rivera J.G., Rodriguez-Hernandez R., Sanchez-Arango J.R., Socorro-Trujillo R., Tenreiro-Perez R., Yparraguirre-Pena J.L. [Oil and gas exploration in Cuba]. *Journal of Petroleum Geology*, 1991, vol.14, no.3, pp. 259-274.
9. Gonzalez B.M., Barrionuevo S., Peralba M.C., Kalkreuth W. [Geochemical characterization of Jurassic source rocks from Cuba: 2. Constancia Formation in onshore Varadero oils fields]. *Energy Exploration & Exploitation*, 2014, vol.32, no.5, pp.847-872. doi:10.1260/0144-5987.32.5.847.
10. Ryl'kov A.V., Poteryaeva V.V. *Naftenovye nefti mira (rasprostranenie, genezis, primeneniye)* [Global naphthene-base crudes (propagation, genesis, application)]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Neft' i gaz* [Higher Educational Institutions News. Neft' I Gas], 2013, vol.97, no.1, pp.32-44.
11. Kalabin G.A., Kanitskaia L.V., Kushnarev D.F. *Kolichestvoennaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogosyr'ia i produktov ego pererabotki* [Quantitative NMR spectroscopy of natural organic raw materials and products of its processing]. Moscow, Chemistry, 2000, 408 p.
12. Akbarzadeh K., Khammami A., Kharrat A., Zhang D. [Asphaltenes – Problematic but Rich in Potential]. *Oilfield Review*, 2007, vol.19, no.2, pp.22-43.
13. Yakubova S.G., Manaure D.A., Machado R.A., Bakhtizin R.N., Khasanova G.I., Voloshin A.I., Sinyashina O.G., Dokichev V.A. [Effect of oxyethylated isononylphenol (neonol) on viscosity characteristics of water-oil emulsions]. *Petroleum Science and Technology*, 2018, vol.36, no.17, pp.1389-1395. doi: 10.1080/10916466.2018.1482318.
14. Manaure D. A., Badamshin A. G., Alimbekova S. R., Mikhailova N. N., Ishmuratov F. G. *Sintez poverhmostno-aktivnykh veshhestv i ikh vliyanie na reologicheskie svoistva vodoneftyanoi emul'sii* [Synthesis of surfactants and their influence on rheological properties of water-oil emulsion]. *Bashkirskij khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.4, pp.50-55.