

М. М. Долomatова (лаб.)¹, Д. Кастанедо Г. (магистрант)¹, Г. М. Сидоров (д.т.н., проф.)¹,
И. Г. Лапшин (инж.-лаб.)¹, Р. З. Бахтизин (д.ф.-м.н., проф.)²

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ КУБИНСКИХ НЕФТЕЙ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ВАРАДЕРО

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра технологии нефти и газа
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347) 2420712, e-mail: tngrusoil@mail.ru
Башкирский государственный университет,
кафедра физической электроники и нанофизики
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32; e-mail: raouf@bsunet.ru

М. М. Dolomatova¹, D. Castanedo G.¹, G. M. Sidorov¹, I. G. Lapshin¹, R. Z. Bakhtizin²
**FEATURES OF OPTICAL SPECTRA OF HIGH-SULFUR
CUBAN OIL THE VARADERO FIELDS**

¹ Ufa State Petroleum Technological University
1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia, ph. (347) 2420712, e-mail: tngrusoil@mail.ru
² Bashkir State University
43, Zaki Validi Str., 450076, Ufa, Russia; e-mail: raouf@bsunet.ru

Исследованы оптические спектры поглощения растворов фракций высокосернистой, высокосмолистой нефти месторождения Варадеро (Республика Куба). Показан сложный характер спектров поглощения в диапазоне от 280 до 480 нм, связанный с перекрыванием полос поглощения ароматических углеводородов, а также сернистых соединений тиофенового и тиолового рядов. Для оптических спектров поглощения всех фракций нефти месторождения Варадеро характерен четко выраженный батохромный эффект со смещением спектра в красную область и ростом температуры кипения фракций. Кроме того, с ростом температуры кипения наблюдается гиперхромный эффект, заключающийся в увеличении интенсивности спектра. Показано, что величина гиперхромного эффекта связана с температурой кипения фракций, что подтверждает зависимость интегральной силы осциллятора от температуры кипения. Установлена эмпирическая зависимость, связывающая температуру кипения с характеристиками батохромного и гиперхромного сдвига, которая позволяет приближенно оценить температуру начала и конца кипения нефтяных фракций.

Ключевые слова: интегральная сила осциллятора; интегральный спектральный дескриптор; оптические спектры; температура кипения; углеводородные фракции; фракционный состав.

Optical absorption spectra of solutions of high-sulfur and high-tar oil fractions from the Varadero field (Republic of Cuba) were studied. The complex nature of the absorption spectra in the range from 280 to 480 nm is shown, due to the overlap of the absorption bands of aromatic hydrocarbons, as well as sulfur compounds of the thiophene and thiol series. A clearly expressed bathochromic effect is characterized by shifting the spectrum to the red region with an increase in the boiling point of the fractions for optical absorption spectra of all oil fractions of the Varadero field. Moreover, a hyperchromic effect is observed with an increase of the boiling point consisting in an increase in the intensity of the spectrum. It is shown that the value of the hyperchromic effect is related to the boiling point of fractions, which confirms the dependence of the integral force of the oscillator on the boiling point. An empirical relationship has been established that relates the boiling point to the characteristics of the bathochromic and hyperchromic shift, which allows us to approximate the temperature of the beginning and end of the boiling of oil fractions.

Key words: boiling point; fractional part; integral of the spectral descriptor; integrated power oscillator; optical spectra of hydrocarbon fraction.

Дата поступления 02.03.20

Важной задачей нефтепереработки и нефтехимии является переработка высокосернистых, высоковязких нефтей. Это особенно актуально для нефтей Северо-Кубинского нефтяного бассейна, в частности, нафтенной высокосернистой, высокосмолистой нефти месторождения Варадеро. Поэтому интерес представляет исследование ее фракционного состава и физико-химических свойств ¹. Важным значением в оптимизации атмосферно-вакуумных процессов переработки является знание фракционного состава. В ранее проведенных исследованиях были установлены закономерности, связывающие интегральные характеристики спектра и температуры выкипания фракций высококовязких нефтей и газоконденсатов Западно-Сибирской нефти ^{2,3}. Систематическое изучение оптических спектров высокосернистых кубинских нефтей и их фракций не проводилось.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей оптических спектров поглощения узких фракций кубинских нефтей в УФ и видимом диапазоне, а также выявление связи температуры кипения фракций с интегральными характеристиками спектра, характеризующими их батохромный и гиперхромный сдвиг.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись образцы резервуарной кубинской нефти месторождения Варадеро. Основные свойства образца нефти приведены в табл. 1.

Таблица 1
Свойства образца нефти месторождения Варадеро

Показатели	Значение	Стандартные методы
Вязкость при 50 °С, м ² /с	0,001853	NC ASTM D 445:2011
Плотность при 15 °С, кг/м ³	998.3	NC ASTM D 5002:2016
Содержание воды, % мас.	1.4	NC ASTM D 95:2016
Содержание серы, % мас.	7.71	NC ASTM D 4294:2011
Содержание солей, % мас.	0,06278	NC ASTM D 3230:2013
Содержание асфальтенов, % мас.	10.42	NC ASTM D 6560:2014

Образцы нефти предварительно обезвоживались центрифугированием. Определение фракционного состава образцов высококовязких нефтей проводили по ГОСТ 11011-85 Метод определения фракционного состава в аппарате

АРН-2. Разделение на узкие 20-градусные фракции образцов осуществляли на аппарате атмосферно-вакуумной перегонки «АРН-2» в диапазоне от 45 до 500 °С.

Результаты по определению фракционного состава образцов показывают, что выход светлых фракций с 180 до 240 °С составляет 4.66% мас., с 240 до 360 °С — 18.92% мас., с 360 до 500 °С — 12.95% мас. (табл. 2).

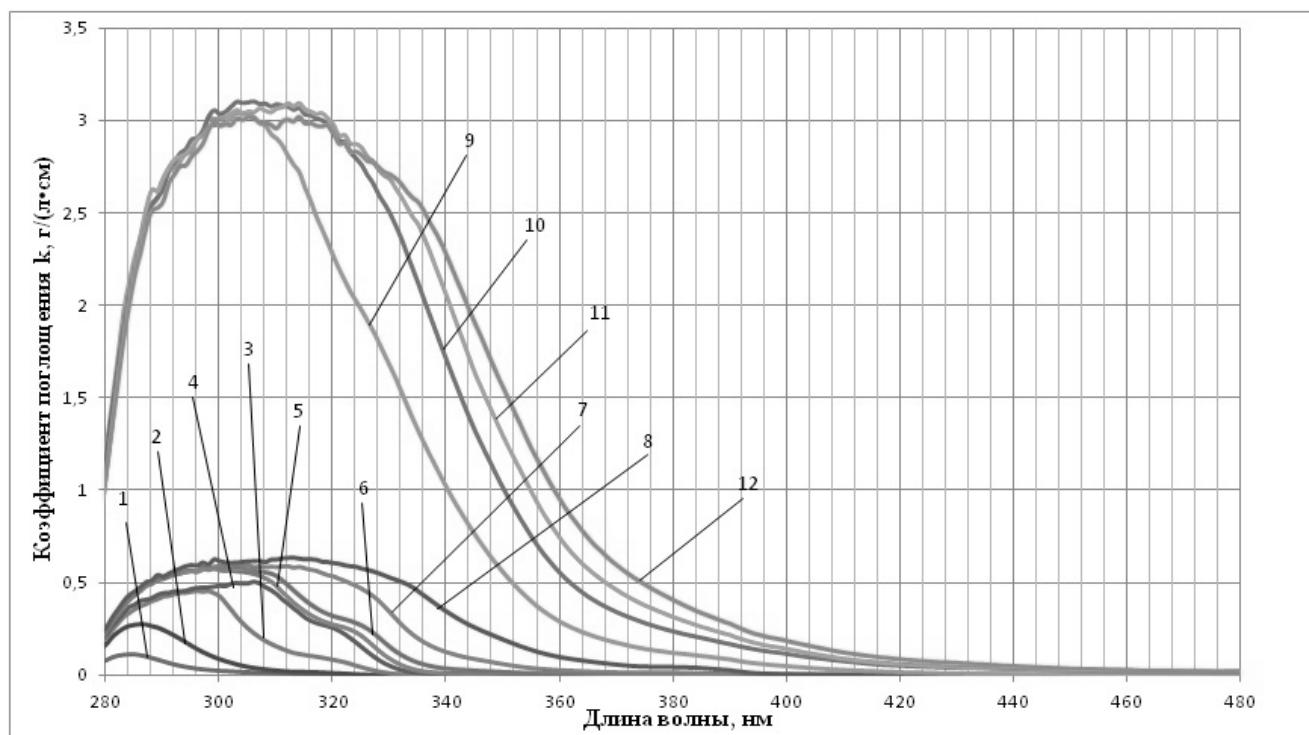
Оптические спектры углеводородных фракций регистрировались в растворах толуола марки Ч.Д.А. на спектрофотометре СФ-2000 в ближнем УФ и видимой области (рис. 1) в диапазоне 280–780 нм.

Таблица 2
Фракционный состав нефти Варадеро

Диапазон температур, °С	Массовая доля фракций, %
до 180	9.09
180–200	1.21
200–220	1.67
220–240	1.78
240–260	2.13
260–280	2.21
280–300	2.52
300–320	2.34
320–340	9.72
380–400	0.24
400–420	2.06
420–440	3.39
440–460	2.44
460–480	2.14
480–500	2.68
остаток >760	57.65

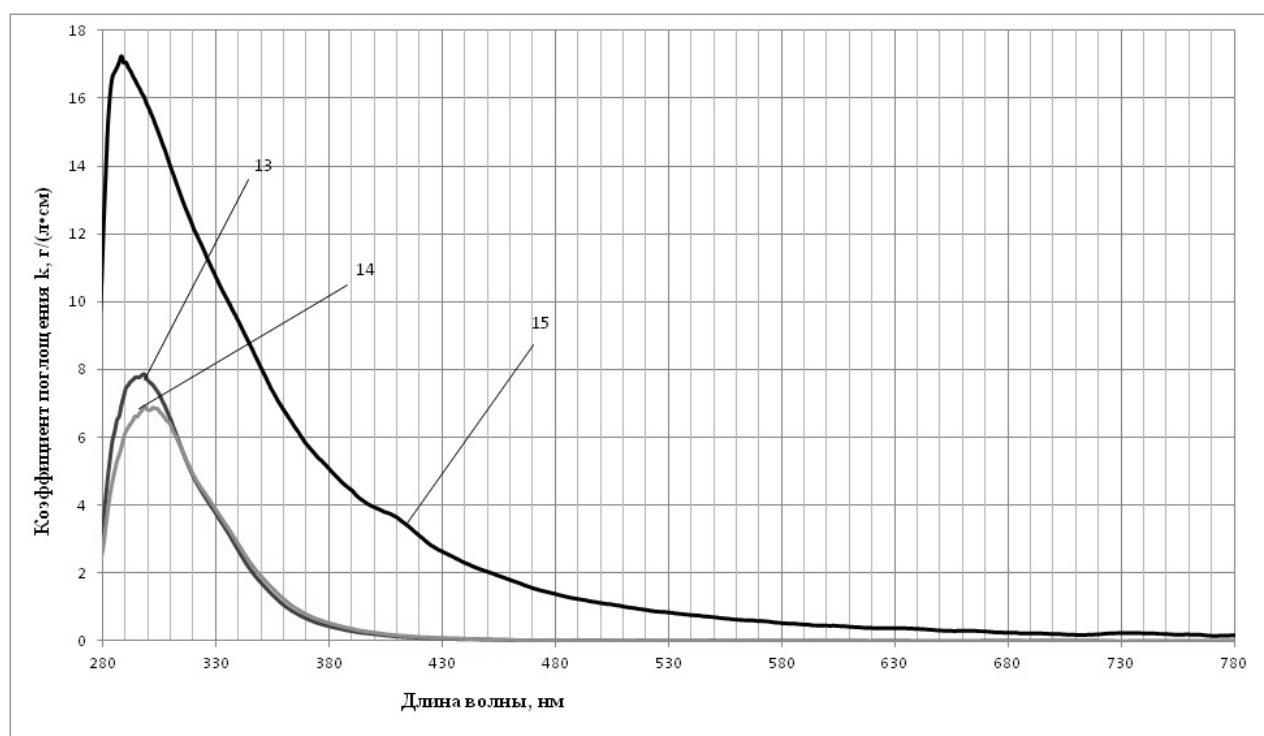
Результаты и их обсуждение

Все без исключения спектры имеют широкополосную тонкую колебательную структуру полос поглощения, обусловленную перекрыванием полос отдельных соединений. Для всех без исключения фракций характерны максимумы полос поглощения в области 284–314 нм, которые характерны для $n \rightarrow \pi^*$ -хромофоров соединений тиофенового, тиолового ряда и азотсодержащих бензоидных структур. Незначительная суммарная интенсивность полос вероятно связана с наличием соединений с R -полосами со слабой интенсивностью ($\epsilon < 100$). В низкокипящих фракциях преобладают нафтенные и алкилзамещенные бензолы, поэтому в спектрах нефтяных фракций, выкипающих по низкой температуре 180–200 °С проявляются полосы, характерные для замещенных моноциклических и бициклических ароматических соединений с выраженной колебательной структурой. Эти полосы наиболее характерны для бензольного хромофора и являются



а

1 – (180–200) °C; 2 – (200–220) °C; 3 – (220–240) °C; 4 – (240–260) °C; 5 – (260–280) °C;
6 – (280–300) °C; 7 – (300–320) °C; 8 – (320–340) °C; 9 – (380–400) °C; 10 – (400–420) °C;
11 – (420–440) °C; 12 – (440–460) °C



б

13 – (460–480) °C; 14 – (480–500) °C; 15 – остаток (<760 °C)

Рис. 1. Электронные спектры поглощения углеводородных фракций с различными диапазонами температур кипений

запрещенными для высокосимметричных молекул, вследствие чего имеют малую интенсивность. Ее отличительной чертой является тонкая структура, которая объясняется взаимодействием с колебательными уровнями энергии.

При введении в бензольное кольцо алкильных заместителей или заместителей, с кратными связями или свободной парой электронов, происходит смещение в батохромную область полос поглощения. Для низкокипящих фракций с температурой 180–240 °С характерен низкий гиперхромный эффект. С повышением температуры кипения происходит сдвиг полосы в длинноволновую область с 320 нм до 430 нм особенно характерный для фракций с температурой кипения >320 °С. С ростом температуры начала кипения фракций и молекулярной массы соединений, интенсивность этих полос возрастает, так как количество гетероароматических соединений увеличивается. Для высококипящих фракций характерно расширение диапазона поглощения до 400–430 нм. В остатке, с температурой кипения > 760 °С, происходит батохромный сдвиг до 780 нм, что обусловлено присутствием асфальто-смолистых веществ, содержащих 4-5 и более переоконденсированных бензольных колец, имеющих максимумы поглощения в интервале 500–700 нм.

Такое батохромное смещение высококипящих фракций можно объяснить появлением К-полос, характерных для $\pi \rightarrow \pi^*$ -хромофоров сопряженных органических систем полициклической ароматики и асфальто-смолистых веществ. Следует отметить, что полученные

результаты согласуются с данными ЯМР и ИК спектров нефти месторождения Варадеро ⁴.

Важной особенностью спектров является усиление гиперхромных эффектов, связанных с увеличением интенсивности и соответствующей площади пиков. Гиперхромный эффект можно характеризовать интегральной силой осциллятора. Как следует из табл. 3, эта площадь поглощения и граница батохромного сдвига могут служить характеристикой температуры кипения. Из табл. 3 также следует, что с увеличением температуры начала и конца кипения возрастает интегральная сила осциллятора (ИСО), которая получалась численным интегрированием спектра, интегрировалась в диапазоне 280–420 нм согласно формуле (1):

$$\theta_k = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda, n) d\lambda dn, \quad (1)$$

где θ_k – интегральная сила осциллятора, рассчитанная по коэффициентам поглощения (k) спектра, г·нм/(л·см);

λ_1 и λ_2 – верхняя и нижняя граница спектрального диапазона, нм;

n – количество пиков в спектре.

Результаты экспериментов обрабатывались стандартным методом наименьших квадратов по формуле двумерной линейной регрессии. В качестве первой переменной выбиралась характеристика батохромного сдвига λ_R , в качестве второй переменной характеристика батохромного сдвига ИСО. Установлено, что связь между температурами начала и конца

Таблица 3

Характеристики широких полос оптического спектра фракций нефти месторождения Варадеро

Характеристики фракций		Характеристики широких полос спектров			
Диапазоны температур, °С	Молярная масса	λ_{max} , нм	Батохромное смещение λ_R , нм	k_{max} , г/(см ² ·л)	ИСО (k) 280–420 нм, г·нм/(см·л)
180–200	153	284	325	0.11	1.877
200–220	167	286	327	0.28	4.740
220–240	182	296	332	0.47	12.041
240–260	198	306	338	0.50	18.266
260–280	214	299	340	0.59	21.365
280–300	231	302	360	0.58	23.037
300–320	249	305	390	0.60	29.648
320–340	268	313	400	0.63	38.298
380–400	329	301	413	3.07	155.929
400–420	351	305	430	3.09	191.364
420–440	374	312	430	3.09	204.132
440–460	398	314	430	3.00	212.574
460–480	422	298	430	7.87	393.362
480–500	447	298	430	6.92	378.280
остаток >760 °С	–	288	780	17.23	1245.326

кипения и характеристиками спектра имеет следующий вид:

$$T_{нк} = a_0 + a_1 \cdot \theta_k + a_2 \cdot \lambda_R, \quad (2)$$

$$T_{кк} = b_0 + b_1 \cdot \theta_k + b_2 \cdot \lambda_R, \quad (3)$$

где $T_{нк}$, $T_{кк}$ — температура начала и конца кипения фракций, °С;

θ_k — интегральная сила осциллятора (1), г·нм/(л·см);

a_0 , a_1 , a_2 , b_0 , b_1 , b_2 — постоянные коэффициенты для данного класса нефтей (табл. 4).

Сопоставление результатов расчетов температур кипений по найденным зависимостям с исходными стандартными данными приведено в табл. 5 и 6.

По полученным результатам следует отметить возможность приближенной оценки по оптическим спектрам поглощения фракционного состава высокосмолистой, высокосернистой нефти месторождения Варадеро (Куба).

Таблица 4
Значения статистических данных аппроксимации

Коэффициенты зависимостей (2) и (3)		Коэффициент корреляции, R	Погрешность	
			Абс., °C	Отн., %
Температура начала кипения				
a_0	-268.75	0.99	9.85	3.13
a_1	1.461			
a_2	0.292			
Температура конца кипения				
b_0	-248.75	0.99	11.74	3.88
b_1	1.461			
b_2	0.292			

Таблица 5
Сопоставление адекватности расчетов по зависимости (2) для температуры начала кипения

Диапазон кипения фракций, °С	Температура начала кипения, °С		Погрешность	
	по ГОСТ 11011-85	По зависимости (2)	Абсолютная, °С	Относительная, %
180–200	180	206.4	6,4	3,56
200–220	200	210.2	10,2	5,10
220–240	220	219.6	0,4	0,16
240–260	240	230.2	9,8	4,07
260–280	260	234.1	25,9	9,98
280–300	280	263.8	16,2	5,80
300–320	300	309.5	9,5	3,17
320–340	320	326.6	6,6	2,07
380–400	380	380.0	0,0	0,00
400–420	400	415.2	15,2	3,80
420–440	420	418.9	1,1	0,26
440–460	440	421.4	18,6	4,23
460–480	460	474.2	14,2	3,09
480–500	480	469.8	10,2	2,12
Среднее значение			10.31	3.39

Таблица 6
Сопоставление адекватности расчетов по зависимости (3) для температуры конца кипения

Диапазон кипения фракций, °С	Температура начала кипения, °С		Погрешность	
	по ГОСТ 11011-85	По зависимости (3)	Абсолютная, °С	Относительная, %
180–200	200	226.45	26.45	13.22
200–220	220	230.21	10.21	4.64
220–240	240	239.64	0.36	0.15
240–260	260	250.23	9.77	3.76
260–280	280	254.05	25.95	9.27
280–300	300	283.75	16.25	5.42
300–320	320	329.50	9.50	2.97
320–340	340	346.63	6.63	1.95
380–400	400	400.00	0.00	0.00
400–420	420	435.19	15.19	3.62
420–440	440	438.92	1.08	0.25
440–460	460	441.39	18.61	4.05
460–480	480	494.23	14.23	2.97
480–500	500	489.82	10.18	2.04
Среднее значение			11.74	3.88

Таким образом, для оптических спектров поглощения нефти месторождения Варадеро наблюдается четко выраженный батохромный и гиперхромный эффект, выраженный смещением спектра в красную область с ростом температуры кипения фракций. Кроме того с ростом температуры кипения наблюдается гиперхромный эффект. Величина гиперхромного эффекта связана с температурой кипения фракции,

что подтверждает зависимость температуры кипения от интегральной силы осциллятора и характеристиками батохромного сдвига.

Эмпирическая зависимость, связывающая температуру кипения и интегральную силу осциллятора, позволяет приближенно оценить температуру начала и конца кипения дистиллятов средних и высококипящих фракций.

Литература

1. 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.
2. Доломатова М.М., Манапов Р.С., Сидоров Г.М., Доломатов М.Ю., Бадертдинов А. Л. Взаимосвязь температуры начала кипения и интегральной характеристики спектров оптического поглощения фракций газоконденсата // Баш. хим. ж.— 2018.— Т.25, №3.— С.80-83.
3. Доломатов М.Ю., Ковалева Э.А., Латыпов К.Ф., Доломатова М.М., Ярмухаметова Г. У. и Паймурзина Н. Х. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем // Бутлеровские сообщения.— 2019.— Т.57, №1.— С.1-14.
4. Манауре Д.А., Фахреева А.В., Волошин А.И., Гусаков В.Н., Якубова С.Г., Докичев В.А. Состав нефти месторождения Варадеро (Куба) по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии // Баш. хим. ж.— 2019.— Т.26, №2.— С.55-60.

References

1. Rylkov A.V., Poteryaeva V. V. *Naftenovye nefi mira (rasprostranenie, genezis, primenenie)* [Naphthenic oils of the world (distribution, Genesis, application)]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz* [News of higher educational institutions. Oil and gas], 2013, vol.97, no.1, pp.32-44.
2. Dolomatova M. M., Manapov R. S., Sidorov G. M., Dolomatov M. Yu., Badertdinov A. L. *Vzaimosvyaz' temperatury nachala kipeniya i integral'noy kharakteristiki spektrov opticheskogo pogloshcheniya fraktsiy gazokondensata* [Relationship between the boiling point and the integral characteristic of the optical absorption spectra of gas condensate fractions]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.3, pp.80-83.
3. Dolomatov M. Yu., Kovaleva E. A., Latypov K. F., Dolomatova M. M., Irmuhametova G. U. and Paimurzina N. H. *Integral'nye kharakteristiki opticheskikh spektrov, kak novyi klass deskriptorov dlya slozhnykh molekulyarnykh sistem* [Integral characteristics of optical spectra as a new class of descriptors for complex molecular systems]. *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov Communications], 2019, vol.57, no.1, pp.1-14.
4. Manaure D.A., Fakhreeva A.V., Voloshin A.I., Gusakov V.N., Yakubova S.G., Dokichev V.A. *Sostav nefi mestorozhdeniya Varadero (Kuba) po dannym IK i YaMR spektroskopii* [Oil composition of the Varadero field (Cuba) according to IR and NMR spectroscopy]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2019, vol.26, no.2, pp.55-60.