

УДК (665.613+665.617):543.42.062

ВЗАИМОСВЯЗЬ УДЕЛЬНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕФТЕЙ, ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА С ПАРАМЕТРАМИ ИХ СОСТАВА

Антипенко Владимир Родионович¹,

avr@ipc.tsc.ru

Петренко Татьяна Васильевна¹,

uvikon@ipc.tsc.ru

Баканова Ольга Сергеевна¹,

olgapushkar@mail.ru

Огородников Владимир Данилович¹,

ovod@ipc.tsc.ru

¹ Институт химии нефти СО РАН,
Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

Актуальность работы обусловлена необходимостью экспрессной оценки группового состава нефтей, их некоторых физико-химических и технологических свойств, в том числе для контроля над разработкой нефтяных месторождений. Опубликованные в литературе данные свидетельствуют, что для такой оценки используется удельный показатель поглощения их растворов при фиксированных длинах волн в различных областях спектра поглощения или площадь под кривой поглощения во всей области спектра поглощения. Нарушение линейной зависимости оптической плотности от концентрации в спектрах поглощения растворов нефтей и нефтяных фракций дает возможность изучать процессы образования и разрушения ассоциатов в нефтяных системах. В то же время в литературе практически отсутствуют попытки поиска взаимосвязи удельного показателя поглощения с параметрами, характеризующими наличие и относительное содержание различных структурных фрагментов в нефтях и нефтяных фракциях.

Цель работы: выявление возможных корреляций между значением удельного показателя поглощения в видимой области спектра и параметрами, характеризующими наличие и относительное содержание различных структурных фрагментов в нефтях и нефтяных фракциях.

Методы исследования: спектрофотометрия в видимой области спектра поглощения, методы ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии, корреляционный анализ.

Результаты. Определены различные спектральные характеристики в видимой области спектра поглощения (удельный показатель поглощения при длине волны 500 нм, коэффициент цветности – E₄/E₆) нефтей, природных битумов и фракций, полученных при их экстракционно-хроматографическом разделении (масла, смолы, асфальтены). Выявлена взаимосвязь удельного показателя поглощения растворов изученных образцов при длине волны 500 нм (K₅₀₀) с характеристиками изученных образцов, полученными методами ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии, отражающими относительное содержание ароматических и алифатических структурных фрагментов в их составе. Величина достоверности аппроксимации (R²) имеет наиболее высокие значения (от 0,790 до 0,892) только в случае функциональной связи K₅₀₀ с параметрами, отражающими содержание ароматических структурных фрагментов для всей совокупности изученных образцов и для совокупности изученных нефтей и природных битумов. Для отдельных фракций эта взаимосвязь отсутствует.

Ключевые слова:

Нефти, природные битумы, масла, смолы, асфальтены, структурные фрагменты, содержание, удельный показатель поглощения, взаимосвязь.

Введение

Определение коэффициента светопоглощения и/или молярного и удельного показателя поглощения (УПП) нефтей и нефтепродуктов в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра, а также площади под кривой поглощения (величины интегрального поглощения) используется для решения различных задач в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.

В работах [1–14] выявлена корреляция этих спектральных характеристик при фиксированных длинах волн в различных областях спектра поглощения или интегральных спектральных характеристик (площадь под кривой поглощения) во всей области спектра поглощения с рядом физико-химических и технологических свойств нефтей и

нефтепродуктов, например с плотностью, молекулярной массой, коксуемостью и др. Возможность использования коэффициента светопоглощения нефтей и асфальтенов для оценки вклада в продукцию скважин каждого из нефтеносных пластов многопластовых месторождений при их совместной эксплуатации была продемонстрирована в работах [15–16]. По значению коэффициента светопоглощения нефтяных деасфальтенизаторов предложено определять содержание смол в нефти [17]. Нарушение линейной зависимости оптической плотности в спектрах поглощения растворов нефтей и нефтяных фракций от их концентрации дает возможность изучать процессы образования и разрушения ассоциатов в нефтяных системах [18–22]. В работе [23] было предложено определять УПП

нефтей и нефтяных фракций при 500 нм (K_{500}). Выбор аналитической длины волны был обоснован тем, что в этой области спектра: а) отсутствуют характеристические полосы поглощения, например полосы никель- и ванадилпорфиринов, перилена; б) оптическая плотность фонового поглощения достаточно высока; в) оптическая плотность растворов разнотипных нефтяных фракций при одинаковой концентрации существенно отличается. Были определены [23] значения K_{500} нефтей различной плотности, их дистиллятных и остаточных фракций, а также продуктов их экстракционно-хроматографического разделения: асфальтенов, мальтенов, смол и масел. Показано, что у фракций нефтей и нефтяных остатков K_{500} возрастает в ряду: масла, мальтены, смолы, асфальтены, и заметно отличается у однотипных фракций, полученных из тяжелых нефтей и нефтей средней плотности. В работе [19] для сравнительной характеристики нефтей используется параметр $E4/E6$ (коэффициент цветности), который равен отношению оптических плотностей раствора нефтей и нефтяных фракций при 465 и 665 нм. По нашему мнению, полезно изучить взаимосвязь K_{500} с $E4/E6$. Кроме того, в перечисленных работах не были предприняты попытки установить взаимосвязь значения УПП с параметрами структурно-группового состава нефтей и их фракций (масел, смол, асфальтенов), полученными с использованием методов ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии. Выявление такой взаимосвязи дало бы возможность быстрой оценки группового состава нефтей и природных битумов, а также содержания в их составе различных структурных фрагментов.

Целью настоящей работы является выявление возможных корреляций между значением УПП и параметрами, характеризующими наличие и относительное содержание различных структурных фрагментов в нефтях и нефтяных фракциях.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны природные битумы, нефти различной плотности, элементного и компонентного состава. Образцы отобраны на месторождениях, расположенных на территории различных нефтегазоносных провинций, а именно: Волго-Уральская (Ивановский асфальтит), Лено-Виллюйская (Оленекский асфальт), Тимано-Печорская (Усинская нефть), Западно-Сибирская (Ай-Яунская, Русская, Ван-Еганская, Северная нефти), Закавказская (Нафталанская нефть), Bohai Gulf, Китай (нефть Ляохэ). По групповому составу (табл. 1, 2) объекты исследования делятся на три группы. В первую группу по суммарному содержанию смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) входят твердые разновидности природных битумов: Оленекский асфальт (63,76 мас. %) и Ивановский асфальтит (81,84 мас. %). Во вторую группу входят нефти Ай-Яунская (27,24 мас. %), Усинская (30,36 мас. %) и Ляохэ

(46,19 мас. %). Наконец, в третью группу входят остальные нефти, имеющие гораздо более низкое суммарное содержание САВ (от 9,08 до 14,78 мас. %).

Разделение исходных нефтей и природных битумов (И) осуществлялось по методике, представленной в [24]. Методика включает осаждение асфальтенов (А) 40-кратным избытком гексана, последующее разделение деасфальтенизата (мальтенов) адсорбционной хроматографией на силикагеле на масла (М), элюированные смесью гексана и бензола (70:30 по объему), и смолы (С), элюированные смесью этанола и бензола (50:50 по объему).

Таблица 1. Групповой состав природных битумов и нефтей
Table 1. Group composition of natural bitumen and oils

№ п/п No	Образец Sample	Массовая доля, % Mass fraction, %		
		А	С	М
1	Оленекский асфальт Oleneksky asphalt	31,68	32,08	36,24
2	Ивановский асфальтит Ivanovsky asphaltite	69,15	12,69	18,16
3	Усинская нефть Usinsk oil	11,22	19,14	69,64
4	Нефть Ляохэ Liaohé oil	11,37	34,82	53,81
5	Ай-Яунская нефть Ai-Yaunskaya oil	3,96	23,28	72,76

Таблица 2. Групповой состав нефтей
Table 2. Group composition of oils

№ п/п No	Образец Sample	Массовая доля, % Mass fraction, %		
		А	С	М
6	Русская нефть Russkaya oil	2,07	12,71	85,22
7	Ван-Еганская нефть Van-Egan oil	0,11	14,63	85,26
8	Нафталанская нефть Naftalan oil	0,43	8,65	90,92
9	Северная нефть (скв. 564) Severnaya oil (well 564)	0,33	12,48	87,19
10	Северная нефть (скв. 389) Severnaya oil (well 389)	0,42	9,06	90,52
11	Северная нефть (скв. 254) Severnaya oil (well 254)	1,00	8,86	90,14

УПП при длине волны 500 нм (K_{500}), а также параметр $E4/E6$ были определены с использованием спектрофотометра Uvikon 943 для толуольных растворов неразделенных исходных объектов (И), продуктов их экстракционно-хроматографического разделения (М, С, А) в кюветах с рабочей длиной 1 см. Считается [25], что толуол обладает наилучшей способностью разрушать ассоциаты в растворах нефтей и нефтяных фракций. Раствор готовили с известной концентрацией исследуемого образца в толуоле, измеряли его оптическую плотность. Затем исходный раствор последовательно разбавляли с регистрацией значения оптической плотности на каждой ступени разбавления. На графике

зависимости $D=f(c)$ выделяли линейные участки, которые аппроксимировали по методу наименьших квадратов уравнениями $D=a+K \cdot c$. На участке, где $a=0$, рассчитывали удельный показатель поглощения исследуемого объекта по формуле $K=D/c \cdot l$ (л/г·см), где D – оптическая плотность раствора; c – концентрация образца в растворе (г/л); l – рабочая длина кюветы (см). Нефти, природные битумы и полученные из них фракции (М, С, А) были охарактеризованы методами ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на FTIR-спектрометре NICOLET 5700 (Thermo Electron, США) в области 400...4000 cm^{-1} . Твердые образцы (асфальт, асфальтит, асфальтены) прессовали в таблетки из KBr. Жидкие образцы (нефти, М) фиксировали между двумя пластинами из KBr. Смолы из их раствора в $CHCl_3$ наносили в виде пленки на пластинки из KBr. На основании полученных результатов ИК-анализа были рассчитаны различные параметры. Отношение оптической плотности полос в области 1610 и 1465 cm^{-1} (1610/1465) характеризует условное содержание ароматических структур; в области 1610 и 720 cm^{-1} (1610/720) – соотношение между ароматическими и алифатическими структурными фрагментами; в области 750 и 720 cm^{-1} (750/720) – соотношение между полициклическими ароматическими и алифатическими структурными фрагментами [26]. Спектры ЯМР 1H регистрировали с помощью ЯМР-фурье-спектрометра AVANCE AV 300 (Bruker, Германия) в растворах $CDCl_3$ при комнатной температуре. Рабочая частота прибора 300 МГц, химические сдвиги сигналов определены относительно тетраметилсилана. Расчет содержания водорода в ароматических структурах (Ar) проведен исходя из отношения площади сигнала в ароматической области спектра (6,6...8,5 м. д.) к суммарной площади всех сигналов [27–29].

Результаты и их обсуждение

Результаты определения K_{500} толуольных растворов фракций изученных нефтей и природных битумов и некоторых других спектральных параметров, характеризующих относительное содержание в их составе ароматических структурных фрагментов, приведены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что максимальные значения K_{500} , Ar и 1610/1465 характерны для А. Минимальные – для М. В то же время различие перечисленных параметров у одноименных фракций изученных нефтей и природных битумов достаточно велико. Например, М, выделенные из природных битумов (образцы 1, 2), характеризуются наиболее высокими значениями перечисленных параметров. Обращают на себя внимание низкие значения K_{500} у А природных битумов (3,54 и 3,81 л/г·см) по сравнению с А большинства нефтей (3,92...12,64 л/г·см). Заметно отличаются значения всех перечисленных параметров у С, выделенных из образцов 1–11. Перечисленные отличия,

по-видимому, отражают различия в составе и структуре фракций, обусловленные особенностями генезиса нефтей и природных битумов. В частности, строение асфальтовых молекул может соответствовать различным моделям – «континентальной» [30–32] или «архипелага» [33–35].

Таблица 3. Значения некоторых спектральных параметров изученных образцов

Table 3. Values of some spectral parameters for the investigated samples

№ п/п* No	K_{500} , л/моль·см K_{500} , l/mol·cm			Ar, %			1610/1465		
	М	С	А	М	С	А	М	С	А
1	0,15	1,10	3,81	5,58	6,46	9,92	0,18	0,26	0,44
2	0,13	0,80	3,54	5,50	4,10	12,30	0,13	0,22	0,49
3	0,06	1,00	6,02	4,89	6,00	12,00	0,10	0,37	0,56
4	0,07	1,31	10,78	4,18	6,00	13,00	0,09	0,50	0,57
5	0,08	3,05	5,90	4,74	5,85	12,18	0,11	0,31	0,49
6	0,06	1,28	3,92	4,00	7,28	12,62	0,12	0,40	0,70
7	0,09	1,75	7,46	5,11	6,67	13,82	0,10	0,37	0,50
8	0,07	1,21	4,70	4,11	5,93	9,45	0,09	0,43	0,65
9	0,02	0,94	7,80	4,89	7,28	12,59	0,10	0,41	0,59
10	0,02	1,04	8,23	5,41	7,25	12,67	0,10	0,35	0,58
11	0,02	0,94	12,64	5,28	7,71	13,41	0,11	0,34	0,69

* – нумерация соответствует табл. 1, 2; М – масла; С – смолы; А – асфальтены.

* – numbering corresponds to Tables 1, 2; M are the oily fractions; C are the resins; A are the asphaltenes.

Из табл. 3 следует, что K_{500} у фракций нефтей и природных битумов возрастает в ряду: М, С, А. Эта закономерность изменения K_{500} иллюстрируется на рис. 1 на примере некоторых изученных объектов.

Положение исходного объекта (И) в этом ряду по величине K_{500} (рис. 1) определяется его групповым составом, а именно содержанием С и А, которое по данным табл. 1, 2 существенно отличается для этих образцов. При сравнительно высоком содержании М (образцы 5–11 в табл. 1, 2) значение K_{500} у И выше, чем у М, но ниже, чем у С. Для образцов 3, 4 (табл. 1) из-за повышенного содержания САВ и А значение K_{500} у И сопоставимо с K_{500} у С. Как видно на рис. 1, для природных битумов (образцы 1, 2 в табл. 1), в которых явно преобладают САВ, K_{500} у неразделенного образца заметно выше, чем у М и С, но ниже, чем у А.

Зависимости, отражающие изменение значений K_{500} и $E4/E6$ в ряду И, М, С, А, для нефти Ван-Еганского месторождения антибатны (рис. 2, а). В то же время кривые изменения значений K_{500} и параметров, основанных на результатах ЯМР 1H (Ar, %, рис. 2, б) и ИК-спектроскопии (рис. 2, в, г), отражающих относительное содержание ароматических структурных фрагментов в исследуемом образце (1610/720), симбатны. Только изменение относительного содержания полициклических ароматических структур (750/720, рис. 2, г) выражено не столь ярко, как изменение других параметров. Подобная картина характерна для всех образцов, представленных в табл. 1, 2.

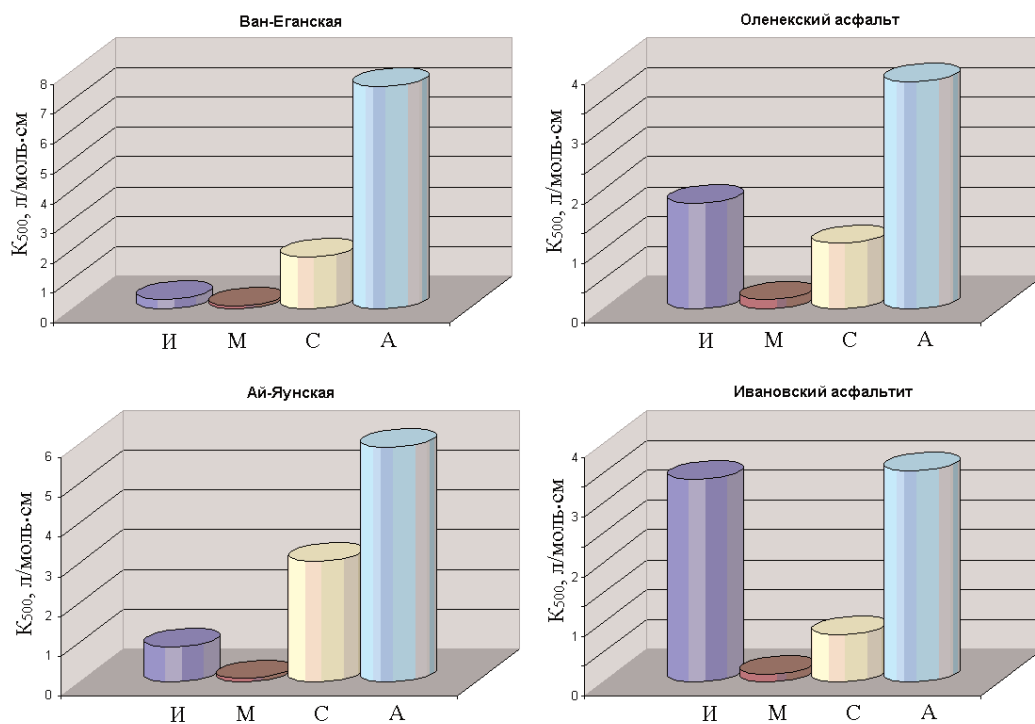


Рис. 1. Характерные примеры изменения значений K_{500} в ряду И (исходный объект), М (масла), С (смолы), А (асфальтены) для нефтей и природных битумов

Fig. 1. Representative examples of K_{500} changes in the series И (initial object), М (oily fractions), С (resins) and А (asphaltenes) for oils and natural bitumen

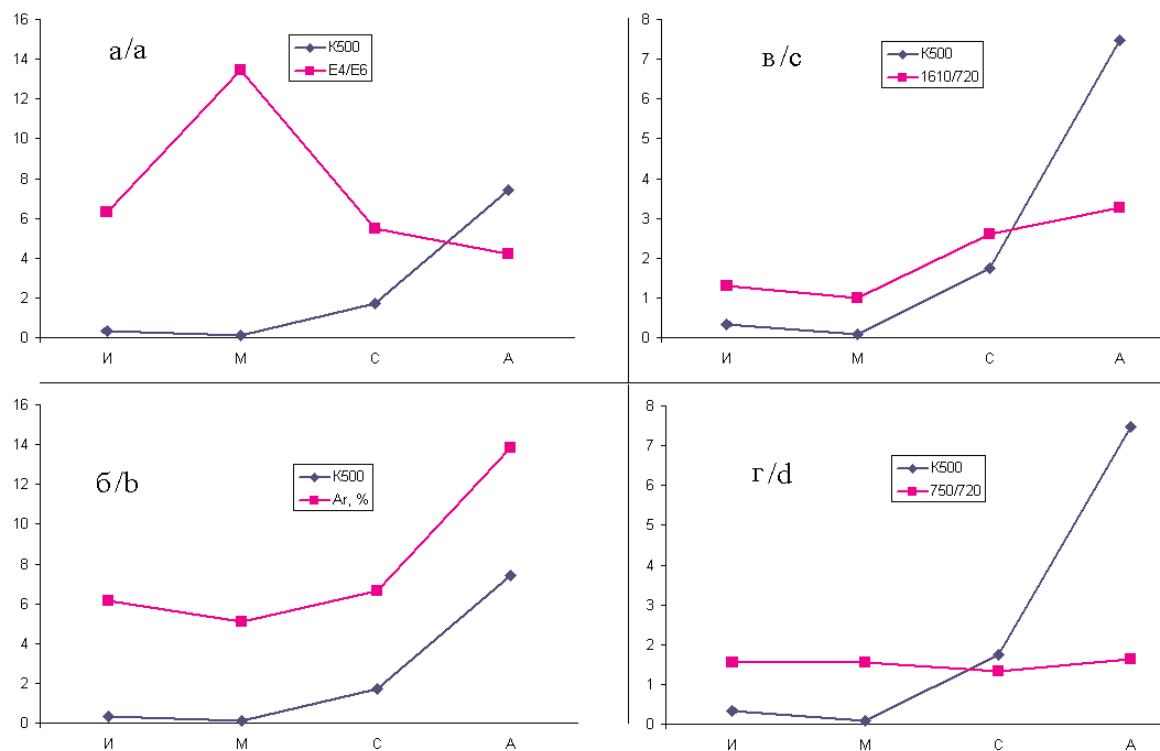


Рис. 2. Характер изменения K_{500} (а-г), E4/E6 (а), A_r (б), 1610/720 (в), 750/720 (г) в ряду И (исходный объект), М (масла), С (смолы), А (асфальтены) для нефти Ван-Еганского месторождения

Fig. 2. Character of K_{500} changes (a-d), E4/E6 (a), A_r (b), 1610/720 (c) and 750/720 (d) in the series И (initial object), М (oily fractions), С (resins) and А (asphaltenes) for Van-Egan deposit

Таблица 4. Показатели корреляции между K_{500} и другими спектральными параметрами изученных образцов, отражающими их состав

Table 4. Indices of correlation between K_{500} and other spectral parameters of the investigated samples, reflecting their compositions

Функция Function $Y=f(X)$	Величина достоверности аппроксимации (R^2) для функции, аппроксимирующей линию тренда Value of approximation credibility (R^2) for the function approximating the trend line				
	И+М+С+А	И	М	С	А
$E4/E6=f(K_{500})$	Степенная/Power ПНФ2П				
	$R^2=0,616$	$R^2=0,326$	$R^2=0,042$	$R^2=0,744$	$R^2=0,051$
$Ar=f(K_{500})$	ПНФ2П*	Линейная Linear	ПНФ2П		
	$R^2=0,892$	$R^2=0,812$	$R^2=0,571$	$R^2=0,107$	$R^2=0,363$
$1610/1465=f(K_{500})$	ПНФ2П	Линейная Linear	ПНФ2П		
	$R^2=0,790$	$R^2=0,861$	$R^2=0,799$	$R^2=0,302$	$R^2=0,121$
$1610/720=f(K_{500})$	ПНФ2П				
	$R^2=0,587$	$R^2=0,792$	$R^2=0,413$	$R^2=0,545$	$R^2=0,100$
$750/720=f(K_{500})$	ПНФ2П				
	$R^2=0,007$	$R^2=0,539$	$R^2=0,566$	$R^2=0,066$	$R^2=0,371$

* – полиномиальная функция 2-го порядка.

* – polynomial function of the 2nd order.

Таким образом, прослеживается взаимосвязь значений K_{500} растворов нефтей, природных битумов (И) и выделенных из них фракций (М, С, А) со спектральными характеристиками, отражающими относительное содержание ароматических структурных фрагментов (1610/720, Ar, %).

Результаты определения функциональной связи между K_{500} и другими спектральными параметрами образцов, отражающими их состав, для всей совокупности изученных образцов (И+М+С+А), а также отдельно для И, М, С и А представлены в табл. 4 и на рис. 3, 4.

Из табл. 4 и рис. 3, 4 следует, что большинство выявленных зависимостей (21 из 25) аппроксимируется полиномиальной функцией 2-го порядка, две – степенной функцией и две – линейной функцией. При этом величина достоверности аппроксимации (R^2) имеет наиболее высокие значения (от 0,790 до 0,892) только в случае функциональной связи K_{500} с параметрами, отражающими содержание ароматических структурных фрагментов (Ar, %, 1610/1465, 1610/720) для всей совокупности изученных образцов (44 образца), включая исходные нефти, природные битумы и выделенные из них фракции (И+М+С+А). А также для сово-

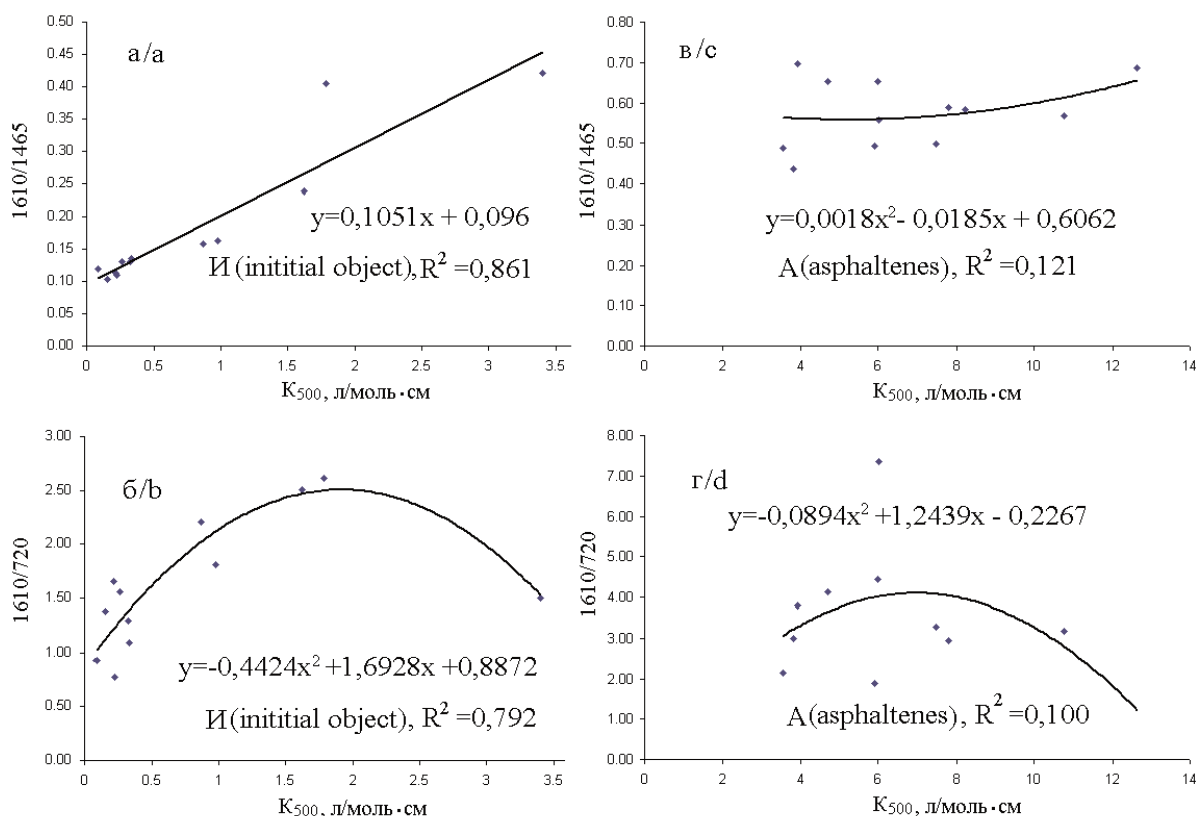


Рис. 3. Примеры «хорошей» (а, б) и «плохой» (в, г) функциональной связи между K_{500} и параметрами исходных объектов и асфальтенов, отражающими их состав

Fig. 3. Examples of «good» (a, b) and «bad» (c, d) functional relationship between K_{500} and parameters of the initial object and asphaltenes, reflecting their compositions

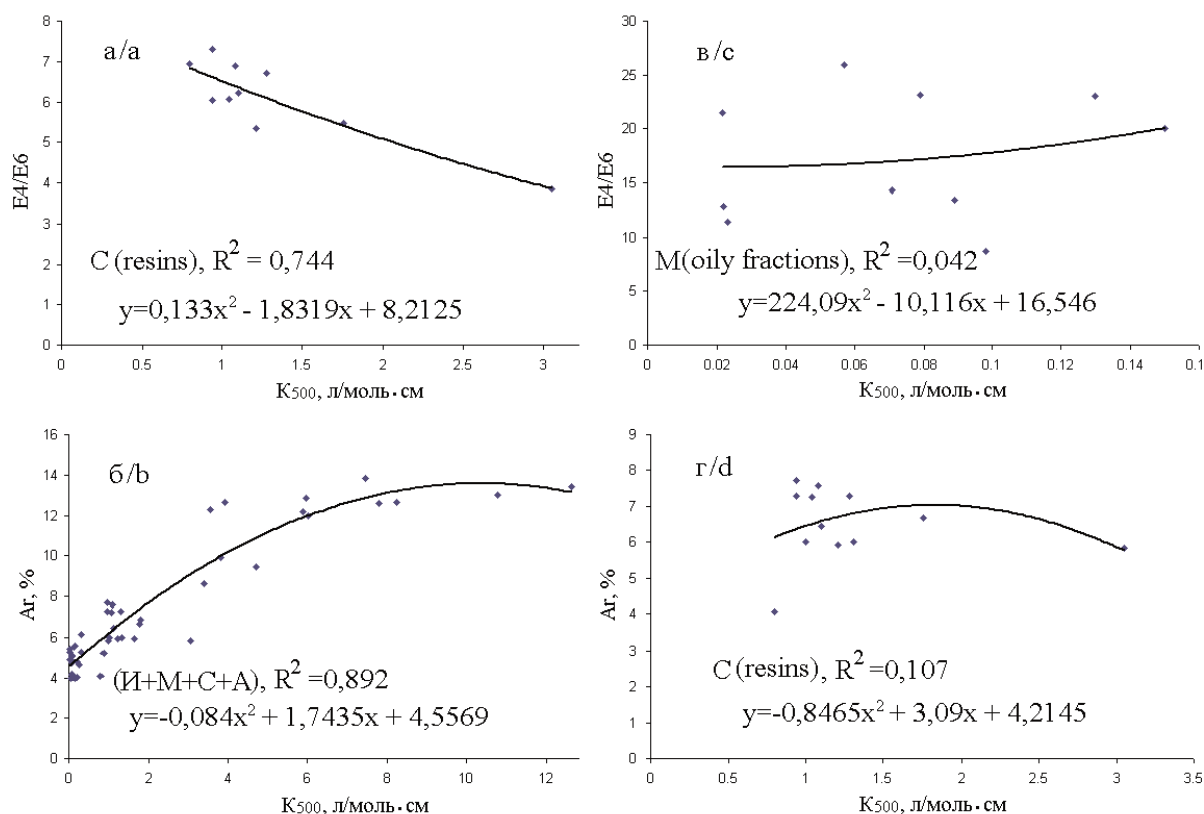


Рис. 4. Примеры «хорошей» (а, б) и «плохой» (в, г) функциональной связи между K_{500} и параметрами для всей совокупности изученных образцов, смол и масел, отражающими их состав

Fig. 4. Examples of «good» (a, b) and «bad» (c, d) functional relationship between K_{500} and parameters for the total set of the investigated samples, resins and oily fractions reflecting their compositions

купности неразделенных нефтей и природных битумов (И, 11 образцов).

Для отдельных фракций эта взаимосвязь практически отсутствует, так как R^2 варьирует от 0,066 до 0,571 и только в одном случае (1610/1465 для М) составляет 0,799. Что касается взаимосвязи $E4/E6$ и K_{500} , то она отсутствует для М и А. Для других совокупностей образцов она выражена в большей степени.

Заключение

В работе представлены результаты определения различных спектральных характеристик в видимой области спектра поглощения: удельный показатель поглощения при длине волны 500 нм (K_{500}), коэффициент цветности ($E4/E6$) нефтей, природных битумов, а также масел, смол и асфальтенов, полученных при их экстракционно-хроматографическом разделении. K_{500} у фракций нефтей и природных битумов возрастает в ряду «масла, смолы, асфальтены».

В то же время различие K_{500} у одноименных фракций изученных нефтей и природных битумов достаточно велико, что отражает различия в их составе и структуре, обусловленные особенностями генезиса изученных нефтей и природных битумов. Выявлена взаимосвязь K_{500} с параметрами, полученными методами ИК- и ЯМР 1H -спектроскопии, отражающими относительное содержание ароматических структурных фрагментов в их составе. Величина достоверности аппроксимации (R^2) имеет наиболее высокие значения (от 0,790 до 0,892) только в случае функциональной связи K_{500} с параметрами, отражающими содержание ароматических структурных фрагментов для всей совокупности изученных образцов и для совокупности неразделенных нефтей и природных битумов. Для отдельных фракций эта взаимосвязь отсутствует.

Авторы благодарят Томский региональный центр коллективного пользования ТНЦ СО РАН за предоставленные приборы (ЯМР-фурье-спектрометр AVANCE AV 300; ИК-фурье-спектрометр с Раман-модулем TermoElectron, Nicolet 5700).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. – М.: Недра, 1970. – 160 с.
2. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Возможности оптических методов исследования в системах контроля разработки нефтяных месторождений. – М.: Нефть и газ, 2007. – 228 с.
3. Доломатов М.Ю., Мукаева Г.Р. Применение феноменологической электронной спектроскопии для исследования физико-химических свойств молекулярных систем // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1995. – № 5. – С. 22–26.
4. Мукаева Г.Р., Доломатов М.Ю. Спектроскопический контроль свойств органических веществ и материалов по корреляциям свойство – коэффициент поглощения // Журнал прикладной спектроскопии. – 1998. – Т. 65. – № 3. – С. 438–440.
5. Доломатов М.Ю. Химическая физика многокомпонентных органических систем. – Уфа: УТИС, ИПИХП АНРБ, 2000. – 128 с.
6. Исследование совместимости нефтяных смесей методом фотометрии / Е.В. Роечко, О.А. Калиниченко, Е.В. Тертышная, Л.А. Снежко // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 3. – С. 26–30.
7. Гумерова Д.М., Гуськова И.А., Храмушина И.М. Обоснование применения спектрофотометрических исследований для оценки изменения свойств продукции скважин // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. – 2015. – Т. XIII. – Ч. 1. – С. 136–139.
8. Бурханов Р.Н., Ибрагимов И.И. Корреляция накопленной добычи и коэффициента светопоглощения нефти // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. – 2015. – Т. XIV. – С. 269–273.
9. Бурханов Р.Н., Ибрагимов И.И. Корреляция плотности и коэффициента светопоглощения нефти // Ученые записки Альметьевского государственного нефтяного института. – 2015. – Т. XIV. – С. 279–283.
10. О методе оценки эффективности проведения гидроразрыва пласта / И.А. Гуськова, А.А. Рыбаков, А.Т. Габдрахманов, Т.Н. Юсупова, Е.Е. Барская // Нефтяное хозяйство. – 2014. – № 6. – С. 106–108.
11. Раупов И.Р., Кондрашева Н.К., Бурханов Р.Н. Разработка мобильного устройства для измерения оптических свойств нефти при решении геолого-промысловых задач // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2014. – № 3. – С. 17–32. URL: http://ogbus.ru/issues/3_2014/ogbus_3_2014_p17-32_RaupovIR_ru.pdf (дата обращения: 15.03.2016).
12. Щербakov Г.Ю., Петухов А.В., Поступов А.В. Исследования оптических свойств асфальтеносмолопарафиновых отложений в добывающих скважинах нефтегазоконденсатных месторождений // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2015. – № 2. – С. 143–155. URL: http://ogbus.ru/issues/2_2015/ogbus_2_2015_p143-155_ShcherbakovGY_ru.pdf (дата обращения: 15.03.2016).
13. Доломатов М.Ю., Шуляковская Д.О. Оценка физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по интегральным характеристикам электронных спектров поглощения // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – № 2. – С. 49–52.
14. Dolomatov M.Yu., Mukaeva G.R., Shulyskovskaya D.O. Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine // Journal of Materials Science and Engineering B. – 2013. – V. 3. – № 3. – P. 183–189.
15. Якубов М.Р., Якубова С.Г., Петрова Л.М. Новый метод контроля выработки запасов нефти многопластовых залежей на основе сопоставительного анализа добываемой продукции // Технологии ТЭК. – 2007. – № 1. – С. 34–39.
16. Выбор параметров состава и свойств добываемой нефти для контроля выработки запасов в продуктивных пластах при их совместной эксплуатации / М.Р. Якубов, С.Г. Якубова, Л.М. Петрова, Р.Ш. Тахаутдинов, А.Х. Сафин // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 1. – С. 51–53.
17. Способ определения содержания смол в нефтях: пат. Рос. Федерации № 2372616; заявл. 14.05.08; опубл. 10.11.09, Бюл. № 31. – 6 с.
18. Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Некоторые особенности надмолекулярных структур в нефтяных средах // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 4. – С. 41–43.
19. Евдокимов И.Н., Лосев А.П. Применение УФ-видимой абсорбционной спектроскопии для описания природных нефтей // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2007. – № 1. URL: http://ogbus.ru/authors/Evdokimov/Evdokimov_1.pdf (дата обращения: 15.03.2016).
20. Евдокимов И.Н. Нанотехнологии управления свойствами природных нефтегазовых флюидов. – М.: МАКС Пресс, 2010. – 364 с.
21. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. I. Structure of the absorbance spectrum // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2003. – V. 37. – № 3–4. – P. 135–143.
22. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. II. Concentration dependencies of absorptivities // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2003. – V. 37. – № 3–4. – P. 145–152.
23. Антипенко В.Р., Лукьянов В.И. Определение удельного показателя поглощения нефтей и нефтяных фракций в видимой области спектра // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315. – № 3. – С. 92–96.
24. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.
25. Galtsev V.E., Ametov I.M., Grinberg O.Ya. Asphaltene association in crude oil as studied by ENDOR // Fuel. – 1995. – V. 74. – № 5. – P. 670–673.
26. Большаков Г.Ф. Инфракрасные спектры аренов. – Новосибирск: Наука, 1989. – 230 с.
27. Speight J.G. A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectrometry // Fuel. – 1970. – V. 49. – № 1. – P. 76–90.
28. Hasan M.U., Ali M.F., Bukhari A. Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by n.m.r. spectroscopy // Fuel. – 1983. – V. 62. – № 5. – P. 518–523.
29. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти / под ред. Г.В. Иванова. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49–67.
30. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources // Energy and Fuels. – 2000. – V. 14. – № 3. – P. 677–684.
31. The colloidal structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs / O.C. Mullins, S.S. Betancourt, M.E. Gribs, F.X. Dubost, J.L. Creek, A.B. Andrews, L. Venkataraman // Energy and Fuels. – 2007. – V. 21. – № 5. – P. 2785–2794.
32. Molecular transformation of Athabasca bitumen end-cuts during coking and hydrocracking / B. Zhao, L.S. Kotlyar, J.R. Woods, B.D. Sparks, K. Hardacre, K.H. Chung // Fuel. – 2001. – V. 80. – № 8. – P. 1155–1163.
33. Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, E.M. Lown, I. Kowalewski, F. Behar // Energy and Fuels. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 228–247.

34. A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Depolarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture / O.P. Strausz, I. Safarik, E.M. Lown, A. Moralez-Izquierdo // Energy and Fuels. – 2008. – V. 22. – № 2. – P. 1156–1166.
35. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes / J.M. Sheremata, M.R. Gray, H.D. Dettmann, W.C. McCaffrey // Energy and Fuels. – 2004. – V. 18. – № 5. – P. 1377–1384.

Поступила 30.03.2016 г.

Информация об авторах

Антипенко В.Р., доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

Петренко Т.В., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института химии нефти СО РАН.

Баканова О.С., аспирант лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

Огородников В.Д., кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа Института химии нефти СО РАН.

UDC (665.613+665.617):543.42.062

RELATIONSHIP OF SPECIFIC ABSORPTION FACTOR OF OIL, NATURAL BITUMEN AND THEIR COMPONENTS IN VISIBLE SPECTRAL REGION WITH THE PARAMETERS OF THEIR COMPOSITIONS

Vladimir R. Antipenko¹,

avr@ipc.tsc.ru

Tatyana V. Petrenko¹,

uvikon@ipc.tsc.ru

Olga S. Bakanova¹,

olgapushkar@mail.ru

Vladimir D. Ogorodnikov¹,

ovod@ipc.tsc.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

The relevance of the discussed issue is caused by the necessity of express assessment of the component compositions of oils, some of their physicochemical and technological properties, including control over development of oil deposits. The published data indicate that for such assessment the specific absorption factor of their solutions at fixed wavelengths in different regions of absorption spectrum or the area under the curve of absorption in all regions of the absorption spectrum are used. Violation of linear dependence of optical density on concentration in the absorption spectra of oil and oil fraction solutions enables to study the processes of formation and destruction of associates in oil systems. At the same time there are practically no attempts in literature to search for correlation between the specific absorption factor and the parameters characterizing the occurrence and relative content of various structural fragments in oils and oil fraction.

The main aim of the study is to reveal possible correlations between the values of specific absorption factor in visible spectral region and the parameters characterizing the occurrence and relative content of various structural fragments in oils and oil fraction.

The methods used in the study: spectrophotometry in visible absorption spectrum, IR- and ¹H NMR spectroscopy methods, correlation analysis.

The results. The authors have determined different spectral characteristics in visible region of the absorption spectrum (specific absorption factor at a wavelength of 500 nm, chromaticity coefficient is E₄/E₆) of oils, natural bitumen and fraction obtained during their extraction-chromatographic separation (oily components, resins and asphaltenes). The correlation between the specific absorption factor of the investigated samples solutions at a wavelength of 500 nm (K_{500}) and the characteristics of the investigated samples obtained by the methods of IR- and ¹H NMR spectroscopy, reflecting the relative content of aromatic and aliphatic structural fragments in their compositions, was determined. The approximation credibility (R^2) magnitude has the highest values (from 0,790 to 0,892) only in the case of K_{500} functional connection with the parameters reflecting the content of aromatic structural fragments for the total set of the investigated samples and the total set of the investigated oils and natural bitumen. There is no correlation for individual fractions.

Key words:

Crude oils, natural bitumens, oils, resins, asphaltenes, structural fragments, relative content, specific absorption factor, relationship.

The authors express thanks to the Tomsk Regional Common Use Center of the TSC SB RAS for the devices provided (NMR-Fourier-spectrometer AVANCE AV 300; IR-Fourier-spectrometer with the Raman-module TermoElectron, Nicolet 5700).

REFERENCES

1. Devlikamov V.V., Markhasin I.L., Babalyan G.A. *Opticheskie metody kontrolya za razrabotkoy neftyanykh mestorozhdeniy* [Optical methods for monitoring the development of oil fields]. Moscow, Nedra Publ., 1970. 160 p.
2. Evdokimov I.N., Losev A.P. *Vozможности opticheskikh metodov issledovaniya v sistemakh kontrolya razrabotki neftyanykh mestorozhdeniy* [Possibilities of optical methods in control systems for oil fields development]. Moscow, Neft i gaz Publ., 2007. 228 p.
3. Dolomatov M.Yu., Mukaeva G.R. *Primenenie fenomenologicheskoy elektronnoy spektroskopii dlya issledovaniya fiziko-khimicheskikh svoystv molekulyarnykh sistem* [Use of phenomenological electron spectroscopy to study physicochemical properties of molecular systems]. *Neftepererabotka i Neftekhimiya*, 1995, no. 5, pp. 22–26.
4. Mukaeva G.R., Dolomatov M.Yu. *Spektroskopicheskiy control svoystv organicheskikh veshchestv i materialov po korrelyatsiyam svoystvo – koeffitsient pogloshcheniya* [Spectroscopic control of properties of organic substances and materials by property-absorption coefficient correlations]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 1998, vol. 65, no. 3, pp. 438–440.
5. Dolomatov M.Yu. *Khimicheskaya fizika mnogokomponentnykh organicheskikh sistem* [Chemical physics of multi-component organic systems]. Ufa, UTIS, IPIKHP ANRB Publ., 2000. 128 p.
6. Roenko E.V., Kalinichenko O.A., Tertyshnaya E.V., Snezhko L.A. *Studies on compatibility of oil mixtures by the photometry method. Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2014, no. 3, pp. 26–30. In Rus.
7. Gumerova D.M., Guskova I.A., Khramushina I.M. *Obosnovanie primeneniya spektrofotometricheskikh issledovaniy dlya otsenki izmeneniya svoystv produktsii skvazhin* [Rationale for using spectrophotometric studies to assess changes in the properties of well production]. *Uchenye zapiski Almetevskogo gosudarstvennogo neftyanogo instituta*, 2015, vol. XIII, no. 1, pp. 136–139.

8. Burkhanov R.N., Ibragimov I.I. Korrelyatsiya nakoplennoy dobychi i koeffitsienta svetopogloshcheniya nefiti [Correlation between the accumulated oil production and the light absorption coefficient]. *Uchenye zapiski Almetevskogo gosudarstvennogo neftyanogo instituta*, 2015, vol. XIV, pp. 269–273.
9. Burkhanov R.N., Ibragimov I.I. Korrelyatsiya plotnosti i koeffitsienta svetopogloshcheniya nefiti [Correlation between oil density and the light absorption coefficient]. *Uchenye zapiski Almetevskogo gosudarstvennogo neftyanogo instituta*, 2015, vol. XIV, pp. 279–283.
10. Guskova I.A., Rybakov A.A., Gabdrakhmanov A.T., Yusupova T.N., Barskaya E.E. On the method of evaluating the efficiency of hydraulic fracturing of formation. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2014, no. 6, pp. 106–108. In Rus.
11. Raupov I.R., Kondrasheva N.K., Burkhanov R.N. The mobile device design for oil optical properties measuring in the performance of field-geologic tasks. *Neftegazovoe delo*, 2014, no. 3. Available at: http://ogbus.ru/issues/3_2014/ogbus_3_2014_p17-32_RaupovIR_ru.pdf (accessed 15 March 2016). In Rus.
12. Shcherbakov G.Yu., Petukhov A.V., Postupov A.V. Research of light absorption coefficient of asphaltene-resin-paraffin deposits of producing wells gas-condensate field. *Neftegazovoe delo*, 2015, no. 2. Available at: http://ogbus.ru/issues/2_2015/ogbus_2_2015_p143-155_ShcherbakovGY_ru.pdf (accessed 15 March 2016). In Rus.
13. Dolomatov M.Yu., Shulyakovskaya D.O. Evaluation of physico-chemical properties of multicomponent hydrocarbon systems based on integral characteristics of electronic absorption spectra. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2013, no. 2, pp. 49–52. In Rus.
14. Dolomatov M.Yu., Mukaeva G.R., Shulyakovskaya D.O. Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine. *Journal of Materials Science and Engineering B*, 2013, no. 3 (3), pp. 183–189.
15. Yakubov M.R., Yakubova S.G., Petrova L.M. Novy metod kontrolya vyrabotki zapasov nefiti mnogoplastovykh zalezhey na osnovе sopostavitelnogo analiza dobyvaemoy produktzii [A new method intended to control the development of multizone oil reservoirs based on a comparative analysis of the produced oil]. *Tekhnologii TEK*, 2007, no. 1, pp. 34–39.
16. Yakubov M.R., Yakubova S.G., Petrova L.M., Takhautdinov R.Sh., Safin A.Kh. Selection of compositional and property parameters of the produced oil to control the development of oil reserves in producing reservoirs during their joint exploitation. *Neftyanoe khozyaystvo*, 2007, no. 1, pp. 51–53. In Rus.
17. Yakubov M.R., Yakubova S.G. *Sposob opredeleniya sodержaniya smol v neftyakh* [Definition method of resin content in oils]. Patent RF, no. 2372616, 2009.
18. Akhmetov B.R., Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu. Some features of supramolecular structures in oil media. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2002, no. 4, pp. 41–43. In Rus.
19. Evdokimov I.N., Losev A.P. Primeneniye UF-vidimoy absorbtionnoy spektroskopii dlya opisaniya prirodnykh neftey [Application of UV-visible absorption spectroscopy to describe natural oils]. *Neftegazovoe delo*, 2007, no. 1. Available at: http://www.ogbus.ru/authors/Evdokimov/Evdokimov_1.pdf (accessed 15 March 2016).
20. Evdokimov I.N. *Nanotekhnologii upravleniya svoystvami prirodnykh neftegazovykh flyuidov* [Nanotechnologies for Controlling the Properties of Native Petroleum Fluids]. Moscow, MAKSPress, 2010. 364 p.
21. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. I. Structure of the absorbance spectrum. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2003, vol. 37, no. 3–4, pp. 135–143.
22. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. II. Concentration dependencies of absorptivities. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2003, vol. 37, no. 3–4, pp. 145–152.
23. Antipenko V.R., Lukyanov V.I. Determining specific absorption factor for oils and oil fractions in the visible spectral region. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 315, no. 3, pp. 92–96. In Rus.
24. *Sovremennyye metody issledovaniya neftey* [Modern Oil Investigation Techniques]. Eds. A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
25. Galtsev V.E., Ametov I.M., Grinberg O.Ya. Asphaltene association in crude oil as studied by ENDOR. *Fuel*, 1995, vol. 74, no. 5, pp. 670–673.
26. Bolshakov G.F. *Infrakrasnye spektry arenov* [Infrared Spectra of Arenes]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1989. 230 p.
27. Speight J.G. A structural investigation of the constituents of Athabasca bitumen by proton magnetic resonance spectrometry. *Fuel*, 1970, vol. 49, no. 1, pp. 76–90.
28. Hasan M.U., Ali M.F., Bukhari A. Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by n.m.r. spectroscopy. *Fuel*, 1983, vol. 62, no. 5, pp. 518–523.
29. Ogorodnikov V.D. YAMR-spektroskopiya kak metod issledovaniya khimicheskogo sostava neftey [NMR-spectroscopy as a method of oil chemical composition study]. *Instrumentalnye metody issledovaniya nefiti* [Instrumental methods of oil study]. Ed. by G.V. Ivanov. Novosibirsk, Nauka Publ., 1987. pp. 49–67.
30. Groenzin H., Mullins O.C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy and Fuels*, 2000, vol. 14, no. 3, pp. 677–684.
31. Mullins O.C., Betancourt S.S., Gribs M.E., Dubost F.X., Creek J.L., Andrews A.B., Venkataraman L. The colloidal structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs. *Energy and Fuels*, 2007, vol. 21, no. 5, pp. 2785–2794.
32. Zhao B., Kotlyar L.S., Woods J.R., Sparks B.D., Hardacre K., Chung K.H. Molecular transformation of Athabasca bitumen end-cuts during coking and hydrocracking. *Fuel*, 2001, vol. 80, no. 8, pp. 1155–1163.
33. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Lown E.M., Kowalewski I., Behar F. Structural Features of Boscan and Duri Asphaltenes. *Energy and Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 228–247.
34. Strausz O.P., Safarik I., Lown E.M., Morales-Izquierdo A. A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Depolarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture. *Energy and Fuels*, 2008, vol. 22, no. 2, pp. 1156–1166.
35. Sheremata J.M., Gray M.R., Dettmann H.D., McCaffrey W.C. Quantitative molecular representation and sequential optimization of Athabasca asphaltenes. *Energy and Fuels*, 2004, vol. 18, no. 5, pp. 1377–1384.

Received: 30 March 2016.

Informations about the authors

Vladimir R. Antipenko, Dr. Sc., professor, leading research worker, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

Tatyana V. Petrenko, Cand. Sc., senior research worker, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

Olga S. Bakanova, postgraduate student, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

Vladimir D. Ogorodnikov, Cand. Sc., senior research worker, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.