

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



ДОЛОМАТОВА МИЛАНА МИХАЙЛОВНА

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОСВЯЗИ ОПТИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ И
ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Бахтизин Рауф Загидович

Уфа 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 РОЛЬ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ И КОНТРОЛЕ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ	15
1.1 Общая характеристика применения инструментальных методов в исследовании нефти и продуктов нефтепереработки	15
1.2 Применение оптических методов для исследования углеводородного сырья и его компонентов	16
1.3 Применение рефрактометрических методов для идентификации и исследования структуры молекул и многокомпонентных углеводородных систем	17
1.3.1 Общая характеристика рефрактометрических методов	17
1.3.2 Рефрактометрия в нефтехимии и нефтепереработке	20
1.3.3 Метод «n-d-M» и его применение в исследовании сложных углеводородных систем	22
1.4 Электронная спектроскопия в исследовании нефтяных дисперсных систем	24
1.4.1 Теоретические основы электронной спектроскопии в УФ- и видимой области	24
1.4.2 Особенности оптических спектров органических соединений, входящих в состав многокомпонентных углеводородных систем	27
1.4.3 Особенности оптических спектров многокомпонентных углеводородных систем	31
1.5 Особенности колориметрических методов исследования углеводородных систем	33
1.6 Феноменологическая электронная спектроскопия (ЭФС) в исследовании сложных углеводородных и нефтяных дисперсных систем	39

1.6.1	Эффекты «спектр-свойства» в исследовании НДС	41
1.6.2	Принцип «спектр-свойства» и дескрипторный подход к определению и прогнозированию свойств сложных углеводородных систем	45
1.6.3	Спектроскопические дескрипторы	46
1.6.4	Интегральный автокорреляционный параметр оптических спектров как дескриптор	47
	Выводы по главе 1	48
	ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	51
2.1	Объекты исследования	51
2.1.1	Физико-химические характеристики объектов исследования	52
2.1.2	Выделение асфальтенов и смол	56
2.1.3	Физико-химические характеристики асфальто-смолистых веществ	57
2.2	Методы исследования	58
2.2.1	Стандартные методы исследования	58
2.2.2	Инструментальные методы исследования	58
2.3	Спектроскопические методы исследования	60
2.3.1	Расчет интегральных спектральных дескрипторов	62
2.3.2	Определение концентрации ПМЦ методом ЭПР и применение ИК-спектроскопии	64
2.4	Колориметрический метод	65
2.5	Разработка и исследование базы данных спектров нефтяных дисперсных систем и их групповых компонентов	67
2.6	Статистические методы обработки данных экспериментов	68
2.6.1	Анализ воспроизводимости и адекватности эксперимента и дисперсии регрессионной модели	68
2.6.2	Регрессионный анализ	70
	Выводы по главе 2	70

ГЛАВА 3 ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ С ОПТИЧЕСКИМИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ ДЕСКРИПТОРАМИ

3.1 Исследование особенностей фракционного состава и физико-химических свойств высоковязких нефтей	72
3.1.1 Особенности фракционного состава и свойств Ашальчинской и Астраханской нефтей	72
3.1.2 Особенности свойств группового и фракционного состава высоковязкой нефти месторождения Варадеро (Куба)	74
3.2 Исследование физико-химических и оптических свойств дистиллятов высоковязких нефтей методами рефрактометрии	76
3.2.1 Физико-химические и рефрактометрические исследования дистиллятов ВВН	76
3.3 Исследование особенностей спектров оптического поглощения дистиллятов ВВН	89
3.4 Исследование свойств ВВН с использованием спектроскопических дескрипторов	96
3.4.1 Дескрипторы определения свойств	96
3.4.2 Исследование взаимосвязи фракционного состава высоковязких нефтей и спектроскопических дескрипторов	102
3.4.3 Исследования связи фракционного состава и ИАКП для образцов Ашальчинской и Астраханской ВВН	105
3.4.4 Исследования связи фракционного состава и дескриптора батохромного сдвига для образцов Кубинской нефти	109
3.5 Исследование взаимосвязи структурно-химического состава высоковязких нефтей и спектроскопических дескрипторов	111
Выводы по главе 3	117

ГЛАВА 4 ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ДИСТИЛЛЯТОВ, НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И АСФАЛЬТЕНОВ С ИНТЕГРАЛЬНЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДЕСКРИПТОРОМ	119
4.1 Исследование взаимосвязи физико-химических свойств прямогонных нефтяных остатков по спектроскопическим дескрипторам	119
4.2 Исследование взаимосвязи физико-химических свойств крекинг-остатков и малосернистых газойлей по спектроскопическим дескрипторам	124
4.3 Исследование взаимосвязи концентрации парамагнитных центров с автокорреляционным оптическим дескриптором	132
4.4 Исследование структурных параметров асфальто-смолистых веществ	136
Выводы по главе 4	147
ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ПО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ И ОПТИЧЕСКИМ ДЕСКРИПТОРАМ	148
5.1 Прогнозирование концентрации серы и температуры начала кипения дистиллятов высоковязких нефтей по ИАКП	148
5.2 Прогноз выхода игольчатого кокса из дистиллятных остатков термокрекинга и малосернистых газойлевых фракций по спектроскопическим дескрипторам	158
5.3 Исследование возможности идентификации углеводородного сырья по интегральным спектроскопическим дескрипторам	163
5.4 Технологические рекомендации по оптическому контролю качества углеводородного сырья в условиях НПЗ	169

Выводы по главе 5	173
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	175
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	177
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	178
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Методы обработки результатов	204
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Электронные спектры поглощения прямогонных остатков	207
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Электронные спектры поглощения крекинг-остатков	208
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Электронные спектры поглощения асфальто-смолистых веществ	209
ПРИЛОЖЕНИЕ 5. Методика идентификации нефтей	210
ПРИЛОЖЕНИЕ 6. Справка о принятии к внедрению результатов диссертационной работы	212
ПРИЛОЖЕНИЕ 7. Акты о внедрении результатов диссертационного исследования	213
ПРИЛОЖЕНИЕ 8. Преимущество оптических экспресс-методик по сравнению с аналогами	214

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На нефтехимических и нефтеперерабатывающих производствах актуальной является задача экспрессного определения свойств контроля качества нефтей и нефтепродуктов, а также полупродуктов – например, различных дистиллятов установок АВТ, каталитического крекинга, нефтяных остатков и др. Экспресс-определение физико-химических свойств (ФХС) также необходимо в системе мониторинга окружающей среды нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств и идентификации источников углеводородных загрязнений природных объектов. Использование традиционных методов контроля совокупности ФХС в заводских лабораториях занимает длительное время - до несколько десятков часов, что затрудняет оперативный контроль процессов нефтепереработки, нефтехимии и органического синтеза. Начиная с 60-70-х гг., был установлен ряд закономерностей, которые позволили контролировать качество углеводородного сырья и продукции по оптическим свойствам с использованием метода рефрактометрии и оптической спектроскопии. Широко известен «n-d-M» метод определения группового состава керосиновых, масляных и ароматических дистиллятов, разработанный Х.Дж. Тадемой и усовершенствованный К. Ван-Несом и Х.А. Ван-Вестеном. В основе данного метода лежит взаимосвязь между структурно-химическими характеристиками групповых компонентов углеводородных фракций, показателем преломления (n), плотностью (d) и средней молекулярной массой (M). В работах З.Ф. Кузьминой и С.М. Слуцкой были обнаружены зависимости между коксообразующей способностью сырья коксования и характеристиками поглощения в оптических спектрах. М. Норрисом, Н. Коггесхалом, И. Мархасином, З.Ф. Кузьминой, Г.Р. Мукаевой и др. были установлены адекватные зависимости между коэффициентами поглощения в УФ и видимых спектрах и ФХС отдельных видов сырья, такими, как

коксуемость по Конрадсону, молярная масса, нагарообразующая способность тяжелых топлив и др. В работах Кыдыргычовой О.Т., Шуляковской Д.О., Ярмухаметовой Г.У. и др. установлены зависимости между цветовыми характеристиками углеводородного сырья и ФХС, которые дают возможность использовать колориметрические методы для контроля ФХС. М.Ю. Доломатовым эти закономерности были обобщены для различных ФХС углеводородных систем и органических соединений (принципы "спектр-свойства" и "цвет-свойства").

Исходя из теории строения органических соединений А.М. Бутлерова, свойства молекул определяются их структурой. Дескрипторный подход к исследованию ФХС основан на связи структуры и свойств. Нами предложено использовать этот подход для предсказания свойств многокомпонентных смесей по оптическим свойствам, в частности по спектрам поглощения и цветовым характеристикам. В проделанных в течение последних лет исследованиях обнаружена способность различных оптических дескрипторов прогнозировать ФХС молекул. В частности, для прогнозирования ПИ и СЭ молекул и углеводородных фракций. Недостатком существующих оптических методик является их неприменимость к новым видам углеводородного сырья и к фракциям. Кроме того, методы типа «n-d-M» дают ошибку при исследовании темных фракций и с неизвестной молярной массой. Существующие заводские методики не учитывают изменения качества нефтей и нефтепродуктов, в частности, вовлечение в технологические процессы высоковязких и высокосернистых нефтей. Преимуществом метода дескрипторов является возможность определения сразу нескольких свойств. Например, возможно одновременное определение таких свойств, как коксовые числа, молекулярный вес, коксуемость, относительная плотность. Возможно, также определить фракционный и групповой состав многокомпонентных смесей, хотя в ранее выполненных работах эти возможности не рассматривались.

Степень разработанности темы

В период с 1980 по 2020 гг. с применением спектроскопических методов был выполнен ряд исследований (Кузьмина З.Ф., Доломатов М.Ю., Мукаева Г.Р., Ярмухаметова Г.У., Шуляковская Д.О. и др.), в которых для оценки различных ФХС применены обнаруженные этими авторами взаимосвязи типа «спектр-свойства» и «цвет-свойства». Кроме того, многие из предлагаемых методик опираются на выделение полос поглощения в спектрах, что требует их тщательной обработки, например, с применением Фурье-преобразования, что существенно увеличивает временные затраты на анализы, увеличивает погрешность определения расчетов и затрудняет применение этих методик для оперативного контроля производства. Результаты исследований, полученные по корреляциям «цвет-свойства», выполнены для небольшого количества свойств и ограничены видимой частью спектра. Следует отметить, что разработанные методики апробированы на ограниченном числе нефтяных систем, в основном, на нефтяных остатках. При этом определения свойств различных фракции и товарных нефтепродуктов не рассматривались.

Эти методики были разработаны для сырьевой базы НПЗ СССР и предприятий начала 90-х- годов. В последние годы отечественная и мировая нефтеперерабатывающая промышленность перешла на высоковязкие нефти, богатые асфальтенами и смолами, а также на нефти с большим количеством парафинов.

В 70-90-е гг. использовали закономерности связи характеристик оптического поглощения и некоторых физико-химических свойств (коксуемость, средняя молекулярная масса, выход углерода) нефтяных остатков (Норрис М.С., Коггесхал Н.Д., Мархасин И.Л., Кузьмина З.Ф., Доломатов М.Ю., Мукаева Г.Р., Хашпер Л.О.). В работах, проведенных с 1990 по 2020 годы (Долломатов М.Ю., Кыдыргычова О.Т., Долломатова Л.А., Ярмухаметова Г.У., Шуляковская Д.О.), эти закономерности были распространены на большое количество ФХС и обобщены как принцип «спектр-свойства», который выполняется для простых и сложных веществ.

Целью работы является исследование закономерности связи физико-химических и оптических характеристик различных многокомпонентных углеводородных систем и разработка на этой основе способов контроля качества нефтяного сырья.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Исследование связи ФХС дистиллятов высоковязких нефтей (ВВН) с оптическими и спектроскопическими дескрипторами, полученными методами электронной абсорбционной спектроскопии и рефрактометрии.
2. Изучение взаимосвязи ФХС углеводородных дистиллятов, остаточного нефтяного сырья, а также асфальто-смолистых веществ (АСВ) с интегральными спектроскопическими дескрипторами.
3. Разработка оптической методики идентификации нефтей.
4. Проверка достоверности оценок комплекса ФХС по обнаруженным закономерностям и разработка технологических рекомендаций по контролю качества углеводородного сырья в условиях НПЗ.

Научная новизна работы

1. Впервые предложено использовать спектроскопические дескрипторы - интегральные автокорреляционные параметры (ИАКП) и интегральные батохромные сдвиги (ИБС) широкого сигнала спектров для оценки ФХС углеводородных систем.
2. Для дистиллятов ВВН установлена связь рефрактометрических дескрипторов (показатель преломления n_D^{20} , молярная рефракция) с ФХС (кинематической вязкостью, температурой начала кипения и средней молекулярной массой).
3. Впервые обнаружена взаимосвязь характеристик фракционного и группового состава нефтяных дистиллятов с ИАКП, ИБС и рефрактометрическими дескрипторами.
4. Впервые установлена связь между ФХС сырья коксования для производства игольчатого кокса со спектроскопическим дескриптором ИАКП.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в дескрипторном подходе к определению совокупности ФХС различных по природе многокомпонентных углеводородных систем, основанном на совместном применении спектроскопических и рефрактометрических дескрипторов.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Для дистиллятов Ашальчинской и Астраханской нефтей получены зависимости, связывающие рефрактометрические дескрипторы с ФХС, которые могут быть использованы для контроля процессов подготовки и переработки ВВН и выполнения технологических расчетов.

2. Разработан способ оценки характеристик фракционного и группового состава различных ВВН по спектроскопическим дескрипторам.

3. Установлены закономерности связи оптических дескрипторов и выхода игольчатого кокса при коксовании дистиллятных крекинг-остатков на пилотной кубовой установке, которые можно применять в проектировании УЗК.

4. Предложенные методики внедрены в лаборатории технологии перспективных углеродных материалов кафедры ТНГ ФГБОУ ВО «УГНТУ» для контроля качества сырья коксования при выполнении договора № ОНЗ-19/08000/01223/Р/03 с ПАО «Газпром нефть» по разработке игольчатого кокса марки Super Premium.

5. Разработанная методика идентификации пластовых и товарных нефтей по интегральным автокорреляционным характеристикам электронных спектров поглощения принята к использованию в ООО «Уфимский научно-технический центр».

6. Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс Физико-технического института ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» и используются в лабораторных практикумах студентами по программам бакалавриата и магистратуры. Подготовлена глава

по лабораторному практикуму «Физико-химия наночастиц», рекомендованному УМО ВО.

Методология и методы исследования

Основными экспериментальными методами исследования являются электронная спектроскопия оптического поглощения, электронная феноменологическая спектроскопия, рефрактометрия, «n-d-M» метод. В работе также использована ИК- спектроскопия с Фурье-преобразованием сигналов, ЭПР спектроскопия и стандартные методы определения группового, элементного и фракционного состава. Для получения достоверной информации результаты исследований обработаны по алгоритмам математической статистики.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы исследования и экспериментальные результаты по изучению связи совокупности ФХС углеводородных дистиллятов ВВН с интегральными спектроскопическими и рефрактометрическими дескрипторами.
2. Оценка и прогноз ФХС нефтяных остатков и различного углеводородного сырья по зависимостям «спектр-свойства».
3. Методика идентификации нефтей с применением оптических дескрипторов.
4. Разработка технологических рекомендаций по контролю качества углеводородного сырья в процессе переработки на НПЗ.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность исследования подтверждается применением современных инструментальных методов и сертифицированных, прошедших метрологическую аттестацию, приборов. Валидность результатов подтверждается адекватными регрессионными математическими моделями и статистической обработкой экспериментальных данных.

Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных и Всероссийских конференциях:

Международная научно-практическая конференция «Нефтегазопереработка-2015» (Уфа). Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, БашГУ, 2018). Зарубежные международные научные конференции: The Annual World Congress of Nano Science & Technology (Potsdam, Germany, 2018); International Conference «Nanophotonics and micro/nano optics International conference» (Paris, France, 2016); The 14th edition of Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2013) (Seville, Spain, 2013); The International Symposium on Molecular Electronics (France, Strasbourg, 2015). Всероссийские научные конференции: «Наноэлектроника, нанофотоника и нелинейная физика» (Саратовский филиал ИРЭ им. В.В. Котельникова РАН, 2018); «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники» (Уфа, БашГУ, 2016); Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ (2016, 2017 и 2018 г.). Межвузовские и кафедральные семинары: Физико-технического института БашГУ и кафедры ТНГ УГНТУ.

Часть исследований выполнено по гранту РБ молодым ученым и молодежным научным коллективам (Постановление Правительства РБ от 18.02.2016г. № 48) и гранту РФФИ №17-42-020616-р, а также по совместному международному проекту №AP05132165 БашГУ с Евразийским национальным университетом им. Л.Н. Гумилева (Республика Казахстан).

Публикации

Основные результаты диссертации, изложены в 37 публикациях, из них 5 – в базах данных Web of Science и Scopus; 9 – в реферируемых научных журналах, включенных в список ВАК; 3 – в научных журналах, не входящих в перечень ВАК; 16 – в материалах научных конференций; получены 3 патента РФ и 1 свидетельство о государственной регистрации базы данных.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов и приложений, изложена на 216 листах машинописного текста, содержит 66

таблиц, 91 формулу, 47 рисунков и 8 приложений. Библиографический список содержит 208 наименований.

ГЛАВА 1 РОЛЬ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ИССЛЕДОВАНИИ И КОНТРОЛЕ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

1.1 Общая характеристика применения инструментальных методов в исследовании нефти и продуктов нефтепереработки

В настоящее время инструментальные методы, включающие группу физических методов, таких, как радиоспектроскопия, включая ЯМР, ЭПР, а также варианты инфракрасной спектроскопии, хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, широко используются для исследования состава и ФХС групповых компонентов и соединений, входящих в нефтяное сырье. В последние годы методы спектроскопии широко применяются для анализа не только молекул химических соединений, но и для исследования сложных молекулярных систем, состоящих практически из бесконечного количества компонентов [1].

В последние годы ^{13}C ЯМР и ^1H ЯМР спектроскопия [2-5] применяется не только для исследования структуры молекул сырья, но и для определения свойств моторных топлив, масел и природного углеводородного сырья, например, для определения октановых чисел [6]. Методы двойного резонанса применяют для исследования групповых компонентов нефти [7]. Методы ЭПР в комбинации с другими инструментальными методами позволяют исследовать структуру нефтяных дисперсных систем на молекулярном уровне [8,9].

Особое значение имеют методы ИК спектроскопии с Фурье преобразованием спектра, которые успешно применяются для исследования сложных систем [10]. Методы ИК спектроскопии имеют перспективу в исследовании октановых чисел моторных топлив, идентификации групповых компонентов углеводородного сырья и в других приложениях [11, в частности, ИК спектроскопия применяется в определении октановых чисел бензиновых фракций [12, 13].

Особое значение для исследования углеводородного сырья и групповых компонентов приобретают методы газовой, газожидкостной и хромато-масс спектрометрии [14-20], которые успешно применяются для исследования нефти, нефтепродуктов, а также групповых компонентов, таких, как смолы и асфальтены. Эти методы эффективно сочетаются с другими инструментальными методами, включая ЯМР и ИК спектроскопию [21-25].

1.2 Применение оптических методов для исследования углеводородного сырья и его компонентов

Оптические методы исследования начали применяться для изучения нефти и углеводородных компонентов с 50-х гг. XX столетия и, несмотря на это, не утратили свою актуальность.

В последние десятилетия для исследования нефтей и углеводородных фракций, наряду со спектроскопией в УФ и видимой области [26] и традиционной рефрактометрией [27], стали использоваться методы люминесцентной и флюоресцентной спектроскопии, которые обладают повышенной чувствительностью к полициклическим углеводородам нефти и нефтяным фракциям и позволяют по их количественному исследованию идентифицировать нефти и нефтяное сырье [28-32].

Люминесцентная спектроскопия [33] успешно используется не только для определения состава, но и в решении таких практических вопросов, как старение масел и масляных фракций [34].

Методы спектроскопии отражения света используются для идентификации высоковязких и текучих нефтей в неподвижном состоянии и при движении по трубопроводу [35].

Известно, что существующие оптические методы основаны на изучении взаимодействия вещества и электромагнитного излучения в оптическом диапазоне, который расположен в УФ (180-400 нм), видимой (400-760 нм) и ближней ИК области (760-1500 нм) [26]. В основе методов лежат оптические

законы преломления [277], отражения [36,37] или поглощения [38] электромагнитного излучения и образования цвета [39, 40].

Кроме того, оптические методы используют для изменения направления поглощения электромагнитных волн в электрических и магнитных полях (эффект Фарадея и эффект Керра) [41]. Теория оптических методов подробно описана в монографиях [42, 43]. В настоящее время эти методы имеют обширную область применения в контроле качества промышленных изделий [44], пищевой промышленности [44] и углеводородных сред [46-49]. Оптические методы применяются в разработке нефтяных месторождений [50,51], нефтехимии, в нефтеперерабатывающей промышленности [53-57]. Кроме того, они применяются в системе автоматического контроля производства на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях для контроля качества жидких углеводородных сред и нефтепродуктов [58, 59].

1.3 Применение рефрактометрических методов для идентификации и исследования структуры молекул и многокомпонентных углеводородных систем

1.3.1 Общая характеристика рефрактометрических методов

Исследование углеводородных систем методом рефрактометрии не утратило актуальности. Впервые рефрактометрия в химии начала применяться в 1856 г. великим французским химиком Марселем Бертло [40].

Рефрактометрические методы отличаются простотой и экспрессностью. Как известно, в основе рефрактометрии лежит закон преломления световых лучей на границе раздела двух различных оптических сред, который связан с отличием скорости распространения света в различных средах [60]. Физическая характеристика рефрактометрии – показатель преломления, который зависит от природы вещества, дисперсии световых волн и

температуры. Относительный показатель преломления света равен отношению скорости распространения света в менее оптически плотной среде (V_I) к более оптически плотной (V_{II}). Как правило, при исследованиях твёрдых и жидких сред относительные показатели преломления берут по отношению к воздуху и называют показателями преломления (n).

$$n = \frac{V_B}{V_n}. \quad (1.1)$$

Теория взаимосвязи показателя преломления веществ с физико-химическими параметрами разрабатывалась на протяжении двух столетий в исследованиях И. Ньютона и П.С. Лапласа, Дж. Гладстона, Даля, Л.В. Лоренца, Х.А. Лоренца, Л. Онзагера и Бетгера, [41, 60]. Согласно закону Ньютона-Лапласа, удельная рефракция равна:

$$r = \frac{n^2 - 1}{d}, \quad (1.2)$$

где n – показателями преломления; d – плотность смеси.

С учетом поправок на эксперимент по исследованию нагретых жидкостей, проведенный Гладстоном и Далем, формула удельной рефракции (1.2) имеет вид [27]:

$$r = \frac{n - 1}{d}, \quad (1.3)$$

где n – показателями преломления;

d – плотность смеси г/см^3 .

Основополагающий закон связи показателя преломления диэлектрических сред с их поляризацией установлен Клаузиусом и Моссотти:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \frac{N_A}{M} \alpha, \quad (1.4)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость;

d – плотность смеси, г/см³;

N_A – число Авогадро $N_A=6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;

M – молекулярная масса смеси, г/моль;

α – значение поляризуемости частиц, Ф • м².

Согласно закону Лоренц-Лоренца [61], показатель преломления связан с удельной рефракцией, которая, в свою очередь, взаимосвязана с поляризуемостью молекул (1.5):

$$r_k = \frac{n_k^2-1}{n_k^2+2} \frac{1}{d_k}, \quad (1.5)$$

$$r = \sum_k P_k r_k \quad \text{или} \quad \frac{n-1}{n+2} \frac{1}{d} = \sum_k P_k \frac{n_k^2-1}{n_k^2+2} \frac{1}{d_k}, \quad (1.6)$$

где r и r_k – удельная рефракция смеси и компонента k , см³/г;

n и n_k – показатель преломления смеси и компонента k ;

d и d_k – плотность смеси и компонента k , г/см³;

P и P_k – диэлектрическая поляризация смеси и компонента k , которая связана с напряженностью электрического поля (E) согласно закону, В/м [61]:

$$P = \frac{\varepsilon-1}{4\pi} E. \quad (1.7)$$

Более точное уравнение, учитывающее природу частиц смеси, получено Ларсом Онзагером и Бетгером [27] для чистого вещества:

$$\frac{(n^2-1)(2n^2+1)}{12\pi n^2} \frac{1}{d} = \frac{N_A}{M} \frac{a}{1 + \frac{a}{a^3} \frac{2n^2-2}{2n^2+1}}, \quad (1.8)$$

где a – радиус частицы, 10^{-9} м;

n – показатель преломления смеси;

d – плотность смеси, г/см³;

M – молекулярная масса смеси, г/моль.

1.3.2 Рефрактометрия в нефтехимии и нефтепереработке

Для определения структуры и состава вещества часто используют аддитивную величину – молекулярную рефракцию, которая отражает молекулярный объем и поляризуемость молекул [27]:

$$M_R = rM = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d}, \quad (1.9)$$

где M_R – молекулярная рефракция, см³ / (г·моль);

M – молекулярная масса, г/моль;

r – удельная рефракция смеси, см³/г;

d – плотность смеси, г/см³.

Впервые аддитивный характер рефракции органических веществ в 1856 г. установил Бергло и в дальнейшем экспериментально подтвердил Шрауф. Согласно принципу аддитивности молекулярная рефракция содержит в себе суммарный вклад отдельных рефракций от различных классов соединений, атомных группировок и атомов. Аддитивность характерна для простых органических веществ. Для более сложных веществ с системой сопряженных кратных связей и больших молекулярных масс наблюдается отклонение от закона аддитивности. В этом случае говорят о экзальтации или депрессии молекулярной рефракции. Известно, что в задаче идентификации веществ значения молекулярной рефракции сравнивают с вычисленными

аддитивными константами на основе эмпирических соотношений и сравнением определяют принадлежность исследуемого соединения к групповому классу. Так, в рефрактометрических методах при изучении сложных углеводородных систем и индивидуальных соединений применяют эмпирические зависимости, которые связывают значения параметров рефрактометрии или вычисленных по ним констант с ФХС веществ [61-64]. При исследованиях сложных углеводородных смесей используют рефракционную дисперсию [65]. Этот параметр зависит от молекулярной массы, числа пространственного расположения кратных связей и ароматических колец. Он имеет близкое значение для парафиновых и нафтеновых углеводородов, но отличен для ненасыщенных и ароматических углеводородов. Установлено, что данные рефрактометрические параметры связаны с количеством ароматических углеводородов C_a следующими соотношениями [27 с.55, 66, 67]:

$$C_a = K_{FC} (\omega_{FC} - 0,015i - 17,55), \quad (1.10)$$

$$P = \frac{D_{FC} - 194,4}{D_{FCаром} - 194,4} \cdot 100, \quad (1.11)$$

где i – иодное число смеси, г I₂/100 г;

K_{FC} – характерная для каждого ароматического углеводорода величина, равная $100/(\omega_{FC} - 17,55)$;

ω_{FC} – безразмерная относительная дисперсия;

D_{FC} – дисперсиометрический безразмерный коэффициент, который определяют по формуле [27]:

$$D_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1,04} \cdot 10^4. \quad (1.12)$$

где n_F , n_C – показатели преломления для монохроматических лучей обозначаются соответственно: "F" голубая ($\lambda_F = 468,1$ нм) и "C" красная ($\lambda_C = 656,3$ нм) линии спектра водорода.

В настоящее время рефрактометрия широко используется для контроля качества хроматографического разделения углеводородных смесей и нефтяных остатков в методе жидкостной хроматографии [67]. Это обстоятельство обусловлено четким разделением состава не только по временам удерживания на твердом носителе, но и показателем преломления [67,68].

Для сырых нефтей и жидких углеводородов установлена связь рефрактометрических параметров и плотности [69]. Кроме того, рефрактометрия используется для исследования продуктивности нефтяных месторождений [71]

Таким образом, несмотря на многолетнюю историю применения, методы рефрактометрии не утратили своего значения для исследования углеводородного сырья и групповых компонентов, что подтверждается многочисленными исследованиями, проводимыми в ведущих научных центрах [69-71].

1.3.3 Метод «n-d-M» и его применение в исследовании сложных углеводородных систем

Для изучения группового состава углеводородных фракций нефти и газоконденсатов с температурой кипения 200 °С и выше, имеющих относительную молекулярную массу порядка 200 а.м.е., широко применяется «n-d-M» метод определения, разработанный Х.Дж. Тадемой и усовершенствованный К. Ван-Несом и Х.А. Ван-Вестеном [63]. Дальнейшее развитие метода основано на сопоставление хроматографических и спектроскопических исследований с результатами «n-d-M» [64, 68-71]. В

основе метода лежит зависимость между структурно-химическими характеристиками групповых компонентов углеводородных фракций, показателем преломления (n), плотностью (d) и средней молекулярной массой (M). Для оценки химического состава фракций по « n - d - M » методу требуется знать ряд констант, получаемых из эксперимента [63]:

1. Коэффициент преломления, полученный на рефрактометре типа ИРФ – 22 или Аббе, как правило, при температуре 20 °С при изучении жидких фракций или при 70 °С для твердых образцов.

2. Плотность определяется пикнометрическим методом при таких же температурах для жидких и твердых образцов.

Средняя молекулярная масса фракций определяется по эмпирическим формулам, например, Воинова или Эйгенсона.

Совокупная информация по коэффициенту преломления, относительной плотности и молекулярному весу характеризует параметры «среднего» ансамбля молекул углеводородной фракции и дает возможность оценить среднее количество атомов углерода в массовых процентах, содержащихся в ареновых $C_{ар}$ и нафтеновых $C_{н}$ кольцах, а также в алифатических цепочках $C_{п}$.

Кроме этого, возможна количественная оценка числа ароматических $K_{ар}$ и нафтеновых $K_{н}$ колец в усредненной молекулярной структуре, характерной для данной фракции.

В методе « n - d - M » принимаются следующие допущения [63]:

1) Предполагают, что в полициклических углеводородах с числом колец более > 1 , они находятся в катаконденсированном состоянии.

2) Предполагается, что число колец в средних молекулах не выше четырех, причем половина из них приходится на ароматические кольца.

3) Отношение числа атомов углерода в полициклических ароматических углеводородах к нафтеновым не превышает 1,5.

Следует отметить, что, в отличие от метода ЯМР ^{13}C и ПМР, « n - d - M » метод неприменим к индивидуальным углеводородам. При применении к

нефтяным остаткам, содержащим большое количество полициклических ароматических углеводородов и асфальто-смолистых веществ, метод дает некорректные результаты. Поэтому присутствие смол и асфальтенов в высококипящих фракциях приводит к значительной ошибке исследования группового состава. Несмотря на эти недостатки, «n-d-M» метод не потерял актуальности с появлением современных методов ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием (FTIR), а также ПМР и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Это связано с тем, что ИК спектроскопия жидких углеводородных сред характеризуется трудоемкостью и необходимостью тщательного эталонирования образцов. ЯМР и ПМР спектроскопия не всегда учитывает влияние парамагнитных примесей на спектры и эффекты спин-решеточного взаимодействия, которые искажают интенсивность линии химического сдвига ароматических и алифатических протонов и структурных групп [72].

Отметим, что данный метод используется в национальном американском стандарте ASTM D 3238-17a для определения распределения углеродных атомов в масляных фракциях с температурами кипения от 350°C до 500°C [73].

1.4 Электронная спектроскопия в исследовании нефтяных дисперсных систем

1.4.1 Теоретические основы электронной спектроскопии в УФ и видимой области

Теоретические основы электронной спектроскопии были разработаны в 30-50 гг. в работах Р. Маллекена, Г. С. Ландсберга, М.А. Ельяшевича и др. [74-76]. Переходы между молекулярными орбиталями (уровнями) энергии молекул соответствует постулату Бора [76]:

$$h \cdot \nu = E_2 - E_1, \quad (1.13)$$

где h – постоянная Планка $h = 4,13567 \cdot 10^{-15}$, эВ•с;

ν – частота, Гц;

E_1, E_2 – энергия электронных состояний, эВ.

Мерой вероятности перехода служат величины:

$$W_{ij} = B_{ij} \cdot u, \quad (1.14)$$

где W_{ij} – вероятность поглощения излучения в единицу времени;

u – плотность энергии электромагнитного излучения частоты ν (спектральная объемная плотность энергии), Дж/(см³·Гц);

B_{ij} (B_{ji}) – коэффициент Эйнштейна для индуцированного поглощения (излучения).

$$B = \frac{8\pi Q_{G \rightarrow A}^2}{3h^2}, \quad (1.15)$$

где $Q_{G \rightarrow A}$ – дипольный момент электронного перехода (векторная величина), измеряется в дебаях.

Дипольный момент перехода представляет собой вектор в декартовой системе координат $Q_{G \rightarrow A} = \{Q_{x, G \rightarrow A}, Q_{y, G \rightarrow A}, Q_{z, G \rightarrow A}\}$ и выражается формулой:

$$Q_{G \rightarrow A} = \int \psi_G \cdot R \cdot \psi_A \cdot d\tau, \quad (1.16)$$

где ψ_G, ψ_A – волновые функции основного и возбужденного состояний, соответственно;

R – оператор дипольного момента;

G, A – обозначения квантовых состояний молекул.

$$R = e \sum_i r_i = R_x + R_y + R_z, \quad (1.17)$$

где e – заряд электрона $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл;

r_i – оператор перемещения, м.

Электронный переход реализуется, если хотя бы один из компонентов вектора момента перехода не равен нулю. Если все три компонента момента перехода равны нулю – переход запрещен. Правила условий разрешенного и запрещенного перехода называют правилами отбора.

Важной характеристикой, связанной с вероятностью поглощения, является сила осциллятора, которая определяется по формуле:

$$\theta_{\text{погл.}} = \frac{3mh\nu_{\text{max}}}{\pi e^2} B, \quad (1.18)$$

где m – масса электрона $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг;

ν_{max} – максимум полосы поглощения, Гц.

В эксперименте сила осциллятора определяется по площади спектральной полосы в спектре.

$$\Theta = 4,32 \cdot 10^{-9} \cdot F \cdot \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \epsilon_{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}, \quad (1.19)$$

где $\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon_{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}$ - интегральный молярный коэффициент экстинкции (абсолютная интенсивность полосы спектра), соответствующий площади отдельной полосы;

F – поправочный множитель, приближенно равный 1;

$\tilde{\nu} = 2\pi/\lambda$ – волновое число, м^{-1} .

Из формулы (1.19) следует, что интенсивность линии спектра и сила осциллятора пропорциональна вероятности поглощения света.

Для разрешенного по симметрии и спинам перехода интенсивность высокая, для запрещенного – мала. Таким образом, резонансное поглощение спектра определяет максимум спектральной линии (λ_{max}), а интенсивность линии определяется силой осциллятора, вероятностью поглощения и дипольным моментом перехода.

Из теории молекулярных орбиталей [76] и оптических спектров [26], следует, что каждой молекулярной группе органических соединений соответствует резонансная длина волны (λ_{max}) при максимальном поглощении, которая может смещаться при добавлении дополнительно другой группы органических заместителей согласно правилу Вудворда–Физера [38].

1.4.2 Особенности оптических спектров органических соединений, входящих в состав многокомпонентных углеводородных систем

В отличие от атомов, простых молекул и их смесей многокомпонентные системы имеют непрерывный широкополосный характер [78, 79] без четко выраженных полос, так как происходит хаотичное наложение и перекрывание полос нескольких классов компонентов и отдельных групп. Такие вещества характеризуются неполнотой информации о компонентах.

В спектрах соединений, входящих в состав углеводородных фракций, различают несколько видов спектральных полос [47]:

1. К-полосы, которые соответствуют сопряженным связям и имеют высокую интенсивность ($\epsilon > 10^3$, $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы).

2. R-полосы, которые соответствуют соединениям, содержащим неподеленные электронные пары (непредельные гетероатомные функциональные группы и радикалы), и имеют среднюю или низкую интенсивность ($\epsilon < 10^2$).

3. В-полосы, которые соответствуют ароматическим структурам бензольного типа и имеют среднюю интенсивность (ϵ от 10^2 до 10^3 , $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы).

4. E-полосы, которые соответствуют наличию в молекулах кратной (этиленовой) связи.

При смене растворителя неполярного на полярный К-полосы имеют батохромный сдвиг. В ряде случаев К-полосы проявляют тонкую структуру.

R-полосы [38] обусловлены $n \rightarrow \pi^*$ -переходами в изолированном хромофоре типа карбоксила или сложноэфирной группы. Они имеют интенсивность ($\epsilon < 100$) и испытывают гипсохромный сдвиг при смене неполярного растворителя на полярный. Добавление в молекулы $\pi \rightarrow \pi^*$ -хромофора, $n \rightarrow \pi^*$ -хромофора создает батохромный сдвиг R-полосы. Присоединение к молекуле аукохромов (ОН или NH₂) дополнительно к имеющемуся $n \rightarrow \pi^*$ -хромофору создает гипсохромный сдвиг R-полосы.

В-полоса в области 260-300 нм спектра определяется $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходом в бензольном кольце, запрещенном по симметрии. Для этой полосы характерна тонкая структура и средняя интенсивность ($\epsilon \approx 100 - 1000$). Она не испытывает сдвиг при замене полярного растворителя на неполярный. В-полоса области 260 нм соответствует алкилбензолам. При добавлении в бензольное кольцо хромофоров или аукохромов наблюдается батохромный сдвиг и увеличение её интенсивности.

E (E_1 и E_2)-полосы также наблюдаются в молекулах ароматических дистиллятов [38]. E_1 и E_2 полосы в области 180 и 200 нм соответствуют моноароматическим молекулам или фракциям. E_1 -полоса бензольного хромофора наблюдается для перехода $\pi \rightarrow \pi^*$, разрешенного по симметрии, и соответствует ближнему УФ-области только в полициклических ароматических молекулах, которые характерны для высококипящих нефтяных фракций, а также асфальто-смолистых веществ. При добавлении в бензольное кольцо алкильных заместителей или системы полициклических, сопряженных бензольным кольцом заместителей, наблюдается батохромный сдвиг в красную область.

В гетероатомных соединениях ароматических веществ колебательная тонкая структура В-полос стирается и возрастает их интенсивность. Это объясняют $n \rightarrow \pi$ сопряжением системы электронов бензольного кольца с неподеленной парой электронов гетероатома.

По данным [38, 80] в гетероатомных соединениях и их производных, присутствующих в нефтяных дистиллятах и продуктах термкрекинга, наблюдаются $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ переходы. Смещение спектра в красную область для $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов интерпретируется уменьшением энергии перехода в возбужденное состояние. Такая картина спектров характерна для высокомолекулярных соединений нефти полупроводниковой природы [88].

Для насыщенных парафино-нафтяных фракций характерны $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -переходы, которые способствуют поглощению излучения в вакуумном УФ-диапазоне и не проявляются в оптических спектрах. Поэтому исследование парафино-нафтяных фракций методом электронной абсорбционной спектроскопии нецелесообразно, для этих целей наилучшим образом пригодны рефрактометрические методы. Для замещенной моноциклической ароматики характерно поглощение в области 200-250 нм, которой соответствуют электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$ -типа. Для полициклических углеводородов характерно поглощение в диапазоне 200-760 нм, причем в видимой области

поглощает ароматика, содержащая свыше 3-4 ароматических бензольных колец.

Для спектров парафинонафтеновых фракций характерна область поглощения до 350 нм, что недоступно для большинства спектрофотометров. Поэтому для контроля парафинонафтеновых фракций лучше применять рефрактометрию, которая дает показатель преломления до $n_{20} = 1,49$. Фракции, содержащие ароматические углеводороды, также имеют непрерывный характер поглощения и в области 280-300 нм. Эта область соответствует ароматическим дистиллятам с температурой кипения до 200 °С. Поэтому моноциклическую ароматику целесообразно исследовать рефрактометрией. Трициклическая ароматика и полициклические ароматические углеводороды наиболее доступны для УФ и видимого диапазона, обусловленного переходами $\pi \rightarrow \pi^*$. Такая картина характерна для фракций полициклической ароматики, а также асфальтосмолистых веществ, которые наиболее интенсивно поглощают в видимой области до 500 нм.

Поскольку большинство нефтей содержат металлы (V, Ni, Fe и др.), которые присутствуют главным образом в нефтяных смолах и асфальтенах в виде металпорфиринов, в спектрах нефтей и нефтяных остатков четко проявляются характерные полосы. Это связано с высоким содержанием никеля и железа в нефтяных смолах и асфальтенах [81, 82]. В растворах асфальтенов малой концентрации наблюдаются поглощения в области 280-320 нм, которые отождествляются с молекулярной формой асфальтенов [81,82]. В работах Ахметова А.Ф. и Красильниковой Ю.В. [83] показано, что основная масса ванадия сосредоточена в нефтяных остатках и фракциях с температурой кипения больше 400 °С. Известно, что коэффициент молярной экстинкции металпорфиринов составляет $1,60 \cdot 10^5 - 2,17 \cdot 10^5$ л/(моль·см) [84]. Это приводит к формированию так называемых полос Core 400-410 нм, а также ряда 500, 535, 565, 620 нм. Кроме того, в спектрах наблюдаются характерные для порфириновых оснований α - и β - полосы при 515 и 550 нм [85]. Показано, что

по интенсивности полосы S_{ore} можно оценить концентрацию металпорфиринов [84].

Спектры асфальтенов и смол имеют такие же особенности, как спектры нефтяных дисперсных систем, изложенных ниже. Для них также характерен непрерывный тип спектров из-за наложения отдельных полос. В последние десятилетия применение метода хроматомасс-спектрологии убедительно показало многокомпонентность асфальтенов и наличие в них полициклических структур, содержащих до 10 ароматических и нафтеновых колец, имеющих молярную массу от 400 до 1500 единиц [21-25]. В асфальтенах четко проявляются полосы S_{ore} и K -полосы, характерные для порфириновых и полициклических ароматических структур [81, 82]. Для асфальтосмолистых веществ характерно непрерывное поглощение света в диапазоне 200-760 нм, но в отличие от полициклической ароматики, интенсивность поглощения выше, что обусловлено разрешенными по симметрии электронными переходами $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ - типов [87]. Таким образом, отличительной чертой асфальтенов и смол является непрерывность поглощения и высокая интенсивность полос, характерная для гетерозамещенных полициклических соединений. Эти особенности создают специфическую темную окраску смол и асфальтенов.

1.4.3 Особенности оптических спектров многокомпонентных углеводородных систем

Как отмечалось ранее, особенностью спектров многокомпонентных углеводородных систем является непрерывный характер широкополосного сигнала в диапазоне 200-760 нм, связанный с наложением отдельных полос, соответствующих электронным переходам и колебательным взаимодействиям [89, 90]. Важно отметить, что непрерывные спектры характерны не только для нефтяных дисперсных систем и их групповых компонентов, но и для таких

веществ, как полисопряженные полимеры, имеющие широкое молекулярно-массовое распределение [91]. Поэтому непрерывный спектр указывает именно на такой характер молекулярно-массового распределения в нефтяных остатках и нефтях, в которых присутствуют низкомолекулярные ароматические углеводороды с молярными массами 100-150 и высокомолекулярные асфальтены с массами 1500 и более углеродных единиц.

В работах [89, 90] показано, что коэффициент поглощения распределяется по закону

$$k(\lambda) = a \cdot \exp(-p\lambda) + T_s, \quad (1.20)$$

где a – параметр интенсивности спектра, л/(г·см);

λ – длина волны, нм;

p – вероятность светопоглощения;

T_s – параметр тонкой структуры, характеризующей вклад колебательных состояний, имеющий такую же размерность как коэффициент поглощения, л/(г·см).

И.Н. Евдокимовым [92] предложено другое описание непрерывного спектра нефти, которое имеет вид:

$$\varepsilon_\lambda = C \cdot e^{-a/\lambda}, \quad (1.21)$$

где a и C – эмпирические константы;

ε_λ – энергия фотонов.

Автором [92] рассмотрены спектры нефтяных систем при различных концентрациях и показано, что по распределению плотности спектральной мощности поглощения можно определять агрегативную устойчивость нефтяных систем, а также условное деление спектров нефтей на низко- и

высокоэнергетическую область относительно полосы Соре. По мнению автора, такое деление несет информацию о стабильности нефтяных дисперсных систем. В [92] отмечается, что в области свыше 600 нм проявляется релеевское рассеяние света на наночастицах асфальтенов.

В исследовании [93] показано, что поглощение в длиноволновой области коррелирует с данными по криоскопическим молекулярным массам нефтяных остатков и асфальтенов.

1.5 Особенности колориметрических методов исследования углеводородных систем

Колориметрические методы основаны на измерении цвета и интенсивности окраски соединений. Впервые эти методы были применены в 1795 г. русским академиком В.М. Севергиным для определения количества железа в железной руде по изменению окраски кислых растворов [94, с.30-31]. По изменению цвета раствора с различными индикаторами проводили колориметрическое титрование [95]. Развитию количественной колориметрии препятствовало отсутствие методов количественного измерения цвета и развития взглядов на природу цвета в конце второй половине 19 века и первой половине 20 столетия.

По современным представлениям цвет веществ и материалов определяется оптическим спектром отражения или пропускания излучения. Кроме того, он определяется источником света и цветовым зрением стандартного наблюдателя. Цвет, таким образом, является, не только физическим, но и физиологическим свойством. Поэтому возникали трудности количественного определения цветовых характеристик. Прежде всего, отсутствовали точные данные по функциям спектральной чувствительности глаза к цветовым излучениям и точно калиброванные спектральные плотности источников света, которые могли бы быть приняты за стандартные. Эти проблемы были решены в конце 20-х гг. прошлого столетия. Исследованиями

Д.Райта, Дж.Гилда и др. были получены функции чувствительности глаза к красному, синему и зеленому цвету и определены спектры испускания цвета стандартных источников излучения [39]. Количественные колориметрические методы стали широко применяться в химических и химико-технологических приложениях, в частности, в химии красителей и текстильной химии [39, 40]. Кроме того, методы количественной колориметрии используются в исследовании качества пищевых продуктов [45], медицине [96] и тестировании электронных устройств и источников света [97].

Принятые в настоящее время международные системы измерения цветовых характеристик RGB, XYZ и др. утверждены международной комиссией CIE (Comission Internationale de l'Eclairage). Эти цветовые системы явились основой для калибровки электронной фото- и телеаппаратуры и широко применяются в колориметрии для химических и текстильных приложений [39]. Большинство цветовых систем основано на законе Г. Грассмана (1856 г.), экспериментально подтвержденном Дж.Максвеллом. Согласно закону, любой хроматический цвет (F) при определенном источнике излучения раскладывается на независимые компоненты, в частности, красную (R), зеленую (G) и синюю (B) [44].

$$F = r F_1 + g F_2 + b F_3, \quad (1.22)$$

где F_1, F_2, F_3 - потоки цветовых излучений от источников красного, зеленого и синего цвета, Вт;

r, g, b – безразмерные координаты цветности (ЦХ), характеризующие долю потока соответствующего цвета.

В цветовой системе CIE XYZ цвет представлен через сумму условных цветых координат $F_1=X, F_2=Y$ и $F_3=Z$:

$$F = xF_1 + yF_2 + zF_3, \quad (1.23)$$

где x, y, z – безразмерные координаты цветности системы XYZ.

Международными стандартами определены уточненные колориметрические системы для количественной оценки цветовых характеристик.

Следуя стандартам CIE, можно вычислить любую цветовую характеристику по формулам (1.24) [44]:

$$\begin{aligned} X_j &= q_j \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda \\ Y_j &= q_j \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda \\ Z_j &= q_j \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \cdot \tau(\lambda) \cdot \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda, \end{aligned} \quad (1.24)$$

где q_j - нормировочный коэффициент: $q_j = 100 / \sum_{\lambda=380}^{780} E_j(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda$, $j=A, B, C$,

D_{65} ;

$E_j(\lambda)$ - спектральная плотность стандартного источника излучения, Вт/м²;

$\Delta\lambda$ – шаг сканирования спектра, нм;

$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ - функции сложения стандартного колориметрического наблюдателя.

Между системами XYZ и RGB имеется взаимосвязь [39].

В нефтехимии и нефтепереработке долгое время колориметрические методы носили качественный характер и существенно отставали от текстильной химии. Так, общепринятые методики по ГОСТ 2667-82, ГОСТ 20284 – 74, ГОСТ 28582-90, ГОСТ 25337-82 имеют визуальный характер [98-101]. Существенным недостатком методик является их непригодность к исследованию темных нефтепродуктов.

Указанные недостатки были преодолены в серии работ М.Ю. Доломатова, О.Т. Кыдыргычевой, Г.У. Ярмухаметовой и др. [102-105]. Установлено, что для многокомпонентных углеводородных сред имеется взаимосвязь ФХС и цветовых характеристик. Обнаруженные эффекты получили название «цвет – свойства» и имеют вид:

$$Z_i = B_{0i} + B_{1i}H_i, \quad (1.25)$$

где Z_i - ФХС исследуемого класса НДС, имеющая размерность свойства;
 H_i - одна из количественных ЦХ растворов исследуемых веществ;
 B_{0i}, B_{1i} - константы, характеризующие определенное ФХС.

Эти константы неизменны для данного типа источника излучения и класса веществ.

Соответствующие свойства приведены в Таблице 1.1.

Важно отметить, что определение ФХС должно проводится в растворах толуола определенной концентрации, которые рекомендованы в работе [106]. Использование таких растворов связано с тем, что темные вещества в чистом виде слабо проявляют цветовое различие для определения ЦХ. Определены оптимальные концентрации для оценки ЦХ. Так, для нефтей они равны 1,000-0,600 г/л, для вакуумных остатков - 0,05-0,03 г/л, для асфальтенов – 0,030-0,009 г/л, для битумов – 0,050-0,030 г/л.

Таблица 1.1 - Коэффициенты (1.25) ряда ФХС НДС в цветовой системе XYZ [107]

НДС	Свойства*	ЦХ*	Коэффициенты зависимости (1.26)		Коэфф. корреляции	Коэфф. вариации, %
			B_0	B_1		
1	2	3	4	5	6	7
Пластовые нефти	р	u_D	0,793	0,349	0,98	0,05
	М	X_A	846,429	-4,563	0,99	0,48

Продолжение таблицы 1.1

1	2	3	4	5	6	7
	g	Y _B	17,063	-0,150	0,96	3,23
	Ea	Y _B	37,701	-0,376	0,97	5,17
Нефтяные остатки	p	x _C	0,757	0,462	0,99	0,27
	M	Y _B	877,611	-6,183	0,95	4,50
	g	x _D	-34,205	106,697	0,98	6,80
	Ea	x _D	-76,698	228,968	0,98	8,31
Битумы и битуминозные материалы	p	x _D	0,612	0,676	0,98	0,26
	M	X _A	-11,918	1308,245	0,99	1,61
	g	y _A	- 570,815	255,283	0,98	3,62
	Ea	Y _A	-0,878	68,000	0,98	3,32

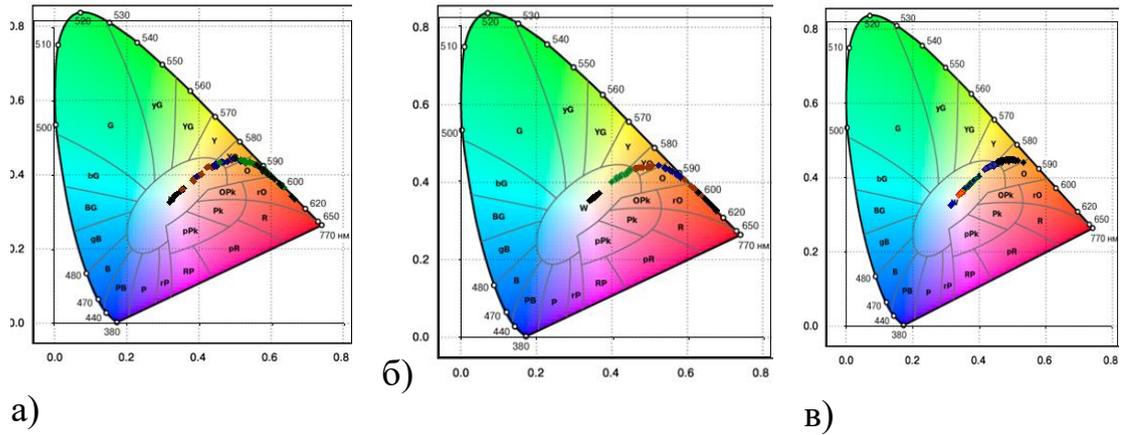
*Обозначения в таблице: **p** - относительная плотность; **g** - коксуемость по Конрадсону в % масс; **Ea** - энергия активации вязкого течения в кДж/моль; **M** - средняя молярная масса в моль. Цветовые характеристики колориметрической системы XYZ: **x_C, x_D**- координаты цветности для источника излучения C и D; **y_D, y_A**- координаты цветности для источника излучения A и D; **X_A**- координата цвета для источника излучения A; **Y_B, Y_A**- светлота объекта для источников излучения B и A.

Дальнейшее развитие данного направления получило в работах [116,118].

На Рисунке 1.1 приведены соответствующие колориметрические характеристики нефтей и нефтепродуктов и их компонентов, определенных в системе XYZ.

Известно, что стабильные свободные радикалы имеют интенсивный цвет. В работе [108] исследованы эффекты парамагнитного сдвига цвета НДС, по-видимому, связанные с большим содержанием стабильных радикалов в асфальтосмолистых веществах. Так, установлена взаимосвязь ЦХ НДС с их концентрацией стабильных свободных радикалов (ПМЦ), полученных методом ЭПР (Рисунок 1.2).

На Рисунке 1.2 показана связь цветовых характеристик и парамагнетизма нефтей. Координата цветности **x_C** характеризует смещение цвета в красную область.



W - белый; **G** – зеленый; **bG** – голубовато – зеленый; **BG** – сине – зеленый; **gB** –
 зеленовато –синий; **B** – синий; **PB** – сине - фиолетовый, **P** – фиолетовый; **rP** -
 красновато – фиолетовый; **pR** – фиолетово – красный; **pPk** - фиолетово – розовый;
Pk – розовый; **OPk** – оранжево –розовый; **R** – красный; **rO** – красновато –
 оранжевый; **O** – оранжевый; **YO** – желто – оранжевый; **Y** – желтый; **YG** – желто –
 зеленый; **yG** – желтовато – зеленый

а) вакуумные и атмосферные остатки нефтей;

б) битумы и битуминозные материалы;

в) пластовые нефти

Рисунок 1.1. Смещение цветовых характеристик растворов НДС при изменении концентрации их растворов в толуоле [116]

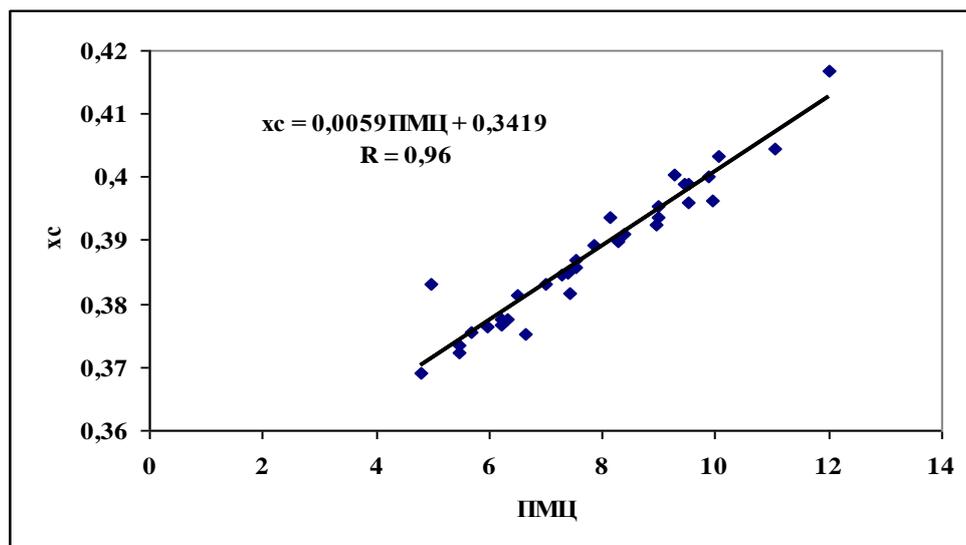


Рисунок 1.2 - Зависимость координаты цветности x_C от концентрации ПМЦ нефтей [108]

В исследованиях, проведенных нами в 2012-2015 гг. на основе количественной колориметрии, были разработаны методики дистанционного контроля свойств по изображениям НДС [109].

Применение колориметрии необходимо осуществлять с использованием компьютерных методик обработки изображений и новых цветовых систем для электронной аппаратуры, которые интенсивно развиваются в последние годы [110, 111].

В последние годы методы количественной колориметрии используется в промышленности для определения цветовых характеристик трансформаторных и изоляционных масел, которые изменяются в процессе эксплуатации [112]. Разработан соответствующий стандарт США [113].

Таким образом, методы колориметрии могут быть эффективно использованы в системах технического контроля нефтей и нефтепродуктов.

1.6 Феноменологическая электронная спектроскопия (ЭФС) в исследовании сложных углеводородных и нефтяных дисперсных систем

Основные идеи электронной феноменологической спектроскопии были сформулированы М.Ю. Долматовым [114-119]. В этом методе к исследованию оптических спектров применяется феноменологический подход, в котором спектр простого или сложного многокомпонентного вещества рассматривается как единая квантовая система. В данном подходе не требуется разделение спектра на характеристические частоты и полосы, изучается широкополосное поглощение излучение [117].

В ЭФС рассматриваются интегральные характеристики широкой полосы сигнала в ближнем УФ и видимом диапазоне поглощения. К таким характеристикам относятся интегральные коэффициенты поглощения, отражения, интегральная сила осцилляторов, цветовые характеристики и др. Метод ЭФС позволил установить такие закономерности, которые ранее были

неизвестны в оптике и спектроскопии, например, закономерности «спектр-свойства» и «цвет-свойства».

Согласно принципу «спектр–свойство» свет несет информацию о свойствах веществ [118, 120]. Данный принцип связывает ФХС веществ и интегральные характеристики сигнала, например, ФХС и интегральную силу осциллятора (ИСО). Согласно формуле (1.19), ИСО характеризует площадь какой-либо выделенной полосы спектра. В отличие от силы осциллятора, ИСО является суммой отдельных полос и является площадью под кривой поглощения. Таким образом, ИСО (θ_k) рассчитывается по формуле:

$$\theta_k = \int_{n_1}^{n_2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda) d\lambda dn, \quad (1.26)$$

где θ_k - ИСО, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$;

$k(\lambda)$ – коэффициент поглощения при длине волны λ , $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$;

λ_1, λ_2 – границы спектра, нм.

В общем виде принцип «спектр-свойство» можно описать функцией:

$$Z = \Phi(\theta), \quad (1.27)$$

где Z – множество ФХС.

Формулу (1.27) можно переписать следующим образом:

$$\Delta Z = a \Delta K, \quad (1.28)$$

$$\Delta Z = b \Delta \theta, \quad (1.29)$$

где ΔZ – изменение ФХС в каком-либо процессе;

ΔK , $\Delta\theta$ – соответствующее изменение показателя поглощения и интегральной силы осциллятора;

a , b – коэффициенты, значения которых определяются свойствами и областью спектра.

1.6.1 Эффекты «спектр-свойства» в исследовании НДС

В работе [116-120] в рамках принципа «спектр-свойства» установлены зависимости ФХС многокомпонентных углеводородных систем от интегрального показателя поглощения Θ_k (1.30):

$$Z = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot \Theta_k, \quad (1.30)$$

где Z — ФХС УВС, размерность свойства;

α_1 , α_2 — коэффициенты, зависящие от исследуемого ФХС и класса веществ. α_2 имеет размерность свойства, α_1 имеет размерность $[10^7 \cdot \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{размерность свойства})]$.

Как уже отмечалось выше, для спектров многокомпонентных углеводородных систем характерно наложение полос множества отдельных компонентов, поэтому определенный коэффициент поглощения K представляет собой сумму коэффициентов поглощения отдельных соединений.

$$K = \sum_1^N k_i \quad (1.31)$$

где k_i – коэффициенты поглощения отдельных соединений.

Учитывая непрерывный характер спектра, запишем (1.31) в виде интеграла (1.32):

$$K = \int_1^N k(N) \cdot f(N) dN, \quad (1.32)$$

где f – плотность распределения состава смеси;

$k(N)$ - коэффициенты поглощения отдельных компонентов смеси.

Из (1.32) следует, что коэффициент поглощения многокомпонентной смеси является интегральным спектральным дескриптором.

В исследованиях, проведенных ранее, обнаружены связи интегрального коэффициента поглощения с ФХС НДС. М. Норрисом и Н. Коггесхалом [54], а также З.Ф. Кузьминой, С.М. Слуцкой [121] и М.Ю. Доломатовым [114] были обнаружены закономерности, связывающие коэффициент поглощения при различных длинах волн в видимой области с выходом кокса и коксуемостью нефтяных остатков. И. Л. Мархасиным обнаружена зависимость между молярной массой асфальтенов и коэффициентом поглощения в длиноволновой области спектра. Известны работы, связывающие с коэффициентом поглощения нагарообразующую способность относительную плотность нефтяных остатков и т.д. (Таблица 1.2) [53, 62, 95, 141, 142].

Недостаток использования коэффициента поглощения для определения ФХС заключается в следующем: коэффициент поглощения зависит не только от природы углеводородных систем, этот коэффициент чувствителен к растворителям, в которых наблюдаются гипсохромный и батохромный сдвиг полос поглощения [127, 128]. Другим недостатком является малая дискриминирующая способность дескриптора в длиноволновой области, в которой велика ошибка в определении коэффициента поглощения за счет эффектов рассеяния излучения. Эффект рассеяния сильно проявляется в НДС, мицеллы которых достигают размера до нескольких десятков нм.

Таблица 1.2 Определения ФХС нефтей и нефтяных остатков по коэффициентам поглощения

№ п/п	Свойство	Сущность метода	λ , нм	Расчетная эмпирическая зависимость	Ссылки
1	Относительная плотность	Нахождение коэффициента поглощения при 400 нм и расчет относительной плотности	400	$p=0,9127+0.0159 \cdot K_{400}$	[122]
2	Коксуемость	Нахождение удельного коэффициента поглощения при 455 нм и расчет коксуемости по эмпирической зависимости	455	$g=2,023+7,33 \cdot K_{455}$	[123]
3	Средняя молекулярная масса	Нахождение удельного коэффициента поглощения при 667 нм и расчет молекулярной массы по эмпирической зависимости	667	$M=356,25+1033,19 \cdot K_{667}$	[124]
4	Температура размягчения по КИШ	Нахождение удельного коэффициента поглощения при 714 нм и расчет температуры размягчения по эмпирической зависимости	714	$T_{\text{раз}}=477,45 \cdot K_{714}-46,04$	[125]
5	Энергия активации вязкого течения	Нахождение удельного коэффициента поглощения при 476 нм и расчет энергии активации вязкого течения по эмпирической зависимости	476	$E_a=1.041+19,88 K_{476}$	[126]

Использование ИСО устраняет ряд упомянутых недостатков. В Таблице 1.3 приведены результаты, полученные для исследования ФХС НДС по ИСО.

Таблица 1.3 Закономерности для определения ФХС нефтяных остатков по ИСО [119]

ФХС	Диапазон определения Θ_k , нм	Коэффициент			
		Коэффициенты зависимости (1.25)		Корреляции	Вариации, %
		α_2 , размерность свойства	α_1 , $10^7 \cdot \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot \text{размерность свойства})$		
Коксуемость по Конрадсону, % масс	380-780	0,0316	1,4990	1,00	5,86
Энергия активации вязкого течения, кДж/моль	380-780	0,0752	-1,6880	1,00	7,77
Среднечисловая молярная масса, г/моль	380-780	0,9843	289,4033	0,99	11,73
Относительная плотность	380-780	0,0001	0,9250	0,98	1,20
Концентрация ПМЦ, $10^{18} \cdot \text{спин}/\text{см}^3$	280-780	0,0289	-6,1701	0,99	13,53

В последние годы, независимо от работ, выполненных в России, имеются данные, что по широкому сигналу люминесцентной спектроскопии можно определять плотность и вязкость [28], проводить оценку эффективного состояния трансформаторного изоляционного масла по широкому сигналу фотолюминесцентной и электронной спектроскопии [34, 112], в том числе, идентифицировать нефти в морской воде на основе спектральной разности флюоресценции и вклада отдельных ароматических углеводородов [28], а также по широкому сигналу ИК спектров, определять концентрацию нефтепродуктов [129].

В дальнейшем покажем, что установленные закономерности хорошо согласуются с развиваемым в современной химии дескрипторным подходом.

1.6.2 Принцип «спектр-свойства» и дескрипторный подход к определению и прогнозированию свойств сложных углеводородных систем

В 60-70-е гг. в компьютерной химии активно развивается направление прогноза и расчета ФХС, основанных на подходе «структура-свойство» QSPR (Quantitative Structure- Property Relationship) [130, 131]. Метод широко применяется в химической технологии, органической химии и фармакологии. Дескрипторный подход к исследованию ФХС основан на связи структуры и свойств, впервые сформулированном в теории А.М. Бутлерова [131].

Дескрипторный подход в методике QSPR позволяет сократить время, необходимое для синтеза продуктов органической химии.

Под дескрипторами понимают числовые характеристики, описывающие свойства молекул и использующиеся для расчета их ФХС. Дескриптор несет информацию о структурных характеристиках объектов [130, 131]. В современной теоретической химии известно несколько тысяч различных дескрипторов. Метод дескрипторов широко применяется в органической химии для прогноза свойств органических соединений [132-135], а также в нефтехимии [136].

В зависимости от происхождения дескрипторы разделяются на вычисляемые и экспериментальные. Вычисляемые с применением квантовых и математических методов молекулярные дескрипторы исходят из представлений о молекулярной структуре объекта. Например, известны топологические дескрипторы: индекс Виннера, индекс Рандича, индекс Цветковича [130, 131], которые представляют собой топологические характеристики молекулярного графа. Недостаток этих дескрипторов заключается в том, что они могут быть определены только для простых веществ. В нефтехимии и нефтепереработке расчетные дескрипторы для молекул невозможно применять к таким сложным многокомпонентным системам, как нефть и продукты ее переработки, гумусы, углеводородные

дистилляты, получаемые в различных процессах нефтепереработки и нефтехимии, и др. Даже среднюю структуру сложных многокомпонентных углеводородных веществ досконально описать нельзя, т.к. для них характерен хаос химического состава.

1.6.3 Спектроскопические дескрипторы

Для определения ФХС сложных многокомпонентных систем с неполной информацией о структуре и составе целесообразно применять экспериментальные дескрипторы, в частности, полученные оптическими методами [137]. Как отмечалось ранее, значительные возможности для этого дает ЭФС, принципы «спектр-свойства». Как отмечалось ранее, эффекты связи «спектр-свойство» используют интегральные спектроскопические дескрипторы.

В работе [137] рассмотрены различные интегральные спектроскопические дескрипторы (ИСД), которые определяются в ЭФС и колориметрии. На Рисунке 1.3 приведены различные ИСД.

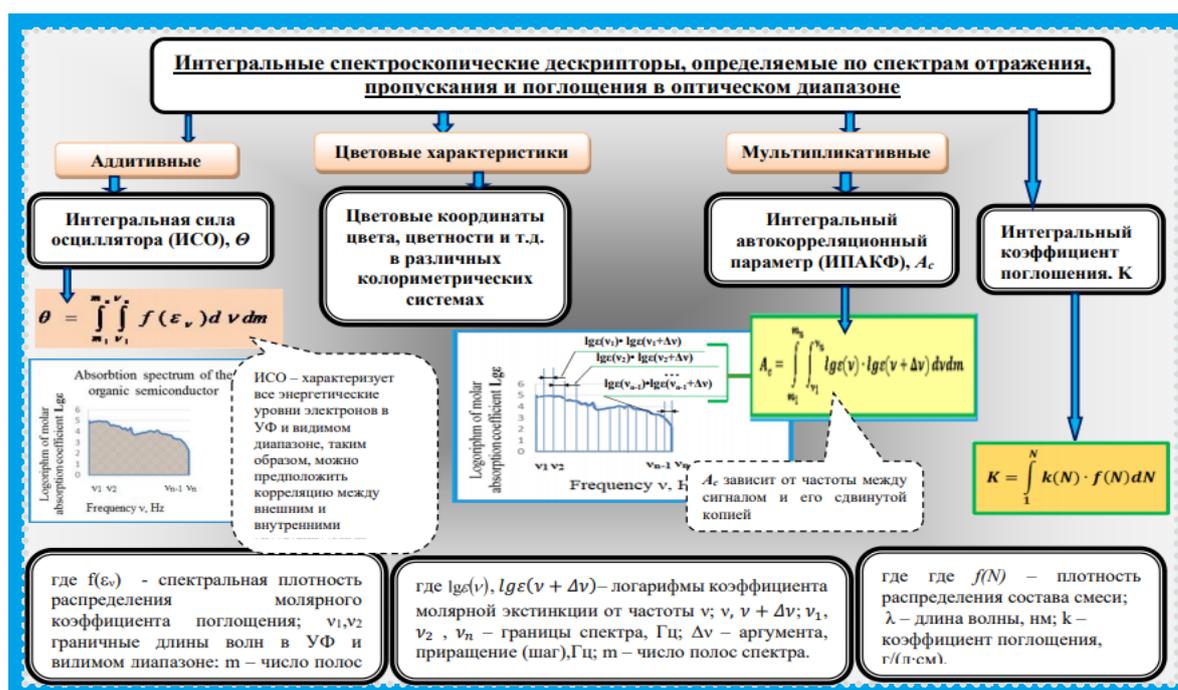


Рисунок 1.3 – Интегральные спектральные дескрипторы [137]

Установленные в работах зависимости энергий электронных состояний и ФХС от характеристик широкого сигнала спектров, по мнению авторов работ [80, 120], можно объяснить эффектами квантовой запутанности электронных состояний. Принцип квантовой запутанности означает, что каждый электрон связан с другими электронами квантовой системы (теорема Дж.Белла). Это означает, что дескрипторы, вычисленные через характеристики широкого сигнала спектра, имеют четкое физическое обоснование. Существование эффектов, связывающих энергию ионизации и сродство к электрону с характеристиками широкого сигнала, не противоречат фундаментальным принципам квантовой механики. Поскольку дескрипторы вычисляются как характеристики аналогового сигнала, а приближенное их вычисление основано на дискретизации сигнала, в расчетах дескрипторов следует применять теорему Котельникова [145]. Согласно этой теореме, количество точек, необходимых для наилучшей передачи аналогового сигнала (непрерывного спектра), должно превышать удвоенное количество максимального интервала между частотами (длинами волн).

Показано [49, 119], что ИСО может эффективно отражать ФХС многокомпонентных углеводородных смесей.

Важно отметить, что удельный коэффициент поглощения тоже является своеобразным дескриптором, поскольку включает информацию о всех светопоглощающих центрах при данной длине волны. Кроме ранее упомянутых работ, это подтверждают исследования свойств природных битумов и устойчивости нефти Усинского месторождения [144, 145].

1.6.4 Интегральный автокорреляционный параметр оптических спектров как дескриптор

Для определения ИАКП применялась теория сигналов, описанная в статистической радиофизике и обработке сложных сигналов в оптической спектроскопии [26, 146]

ИАКП применялся в работах [139, 140] для прогноза потенциалов ионизации (ПИ) и сродства к электрону (СЭ) в рядах полициклических углеводородов, а также азот- и кислородсодержащих органических соединений. Показано, что ИАКП отражает электронную структуру сложных веществ, что подтверждает серия опытов по выявлению связи между ИСО, ИАКП и электронными характеристиками веществ (потенциалом ионизации, сродством к электрону, шириной запрещенной зоны) [88, 139].

Предложены достоверные методики одновременного определения ПИ и СЭ по ИСД электронных абсорбционных спектров в диапазоне 200-780 нм. Ошибка прогноза для ПИ не превышает $\pm 0,22$ эВ, для СЭ $\pm 0,13$ эВ. Построены одно- и двухпараметрические регрессионные модели, связывающие ПИ, СЭ с ИСД и числом электронов в молекулах для замещённых антрахинонов и других соединений. С применением ИСД изучены донорно-акцепторные свойства азот- и кислородсодержащих высокомолекулярных соединений нефти – асфальтенов и нанокластеров на их основе [118], подтвержденные квантово-химическими расчётами и электрическими измерениями. Сказанное означает, что применение ИАКП целесообразно использовать для прогнозирования различных ФХС многокомпонентных углеводородных систем, включая нефти и продукты их переработки, что является одной из задач диссертационной работы.

Выводы по главе 1

Таким образом, анализ литературных источников свидетельствует об интенсивном развитии физико-химических методов исследования углеводородного сырья, включая оптические, хроматографические и комплексные методы с использованием традиционных и инструментальных методик. Развитие традиционных оптических методов и их модернизация имеет большое значение для нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. В частности, перспективой обладают методики, основанные на

считании рефрактометрии и электронной абсорбционной спектроскопии. Необходимо расширение областей их применения для прогноза состава ФХС и структурно-химических характеристик углеводородного сырья и продуктов переработки.

В этой связи, значение приобретает подход, использующий интегральные характеристики спектра и другие спектроскопические дескрипторы.

Важные преимущества имеют интегральные спектроскопические дескрипторы для исследования многокомпонентных углеводородных веществ по сравнению с традиционными методами. Общим недостатком существующих оптических методик является их ограниченность к применению исследований новых видов углеводородного сырья и их фракций. Существующие оптические методики не учитывают изменения качества нефтей и нефтепродуктов, в частности, вовлечение в технологические процессы высоковязких и высокосернистых нефтей. Кроме того, большинство методов ориентировано на определение нескольких свойств, например, молярной массы, коксуемости, плотности, такие важные характеристики, как групповой химический состав, температура кипения фракций, практически не рассматриваются.

Отсюда следуют задачи для дальнейшего совершенствования оптических методик исследования углеводородных систем:

- Исследование связи ФХС дистиллятов высоковязких нефтей (ВВН) с оптическими и спектроскопическими дескрипторами, полученными методами электронной абсорбционной спектроскопии и рефрактометрии.
- Изучение взаимосвязи ФХС углеводородных дистиллятов, остаточного нефтяного сырья, а также асфальто-смолистых веществ (АСВ) с интегральными спектроскопическими дескрипторами.
- Разработка оптической методики идентификации нефтей.

- Проверка достоверности оценок комплекса ФХС по обнаруженным закономерностям и разработка технологических рекомендаций по контролю качества углеводородного сырья в условиях НПЗ.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются различные виды углеводородного сырья:

1) В качестве объектов исследования выбраны нефти различных месторождений. Данные нефти можно разделить, в соответствии с классификацией по ГОСТ Р 51858-2002 «Нефти, различающиеся вязкостью и плотностью. Общие технические условия» на обычные и высоковязкие.

К обычным – относятся нефти следующих месторождений: Южный Сургут, Южный Балык, Даниловское и Кунгурское.

Изучены высоковязкие нефти Ашальчинского, Астраханского, месторождений и высокосернистая высоковязкая нефть месторождения Варадеро (Куба). Выбор высоковязких нефтей обусловлен их возрастающим промышленным значением в связи с истощением запаса легких нефтей. По оценкам специалистов общий объем запасов высоковязкой нефти и природных битумов в Море достигает до 1 триллиона тонн, что в несколько раз больше запасов обычных нефтей, составляющих 160 млрд. тонн [147, 148]. В России по данным компании «Шлумбергер» (Германия) запасы высоковязкой нефти и природных битумов достигают 47 миллиардов тонн [148]. Систематические исследования спектральных характеристик таких нефтей в УФ- и видимой области до сих пор не проводились.

2) Нефтяные фракции, полученные разгонкой обычных и высоковязких нефтей с температурами кипения 200 °С- 480 °С и остатки нефтепереработки.

3) Ряд групповых компонентов нефтей и нефтяных остатков, выделенных стандартными элюэнтными методами, включая нефтяные смолы, асфальтены, нефтяные порфирины и т.д. В качестве объектов рассмотрены объекты термических процессов коксования [149-151], термокрекинга [152] и получения пеков путем термоконденсации остатков [153].

2.1.1 Физико-химические характеристики объектов исследования

В качестве основных объектов исследования рассмотрены поверхностные нефти, выделенные из призабойной зоны пласта, нефтяных коллекторов месторождения Северный Балык, Южный Балык, Даниловское месторождение. Нефти отличаются ФХС и получены в разных условиях разработки месторождений. Соответствующие характеристики нефтей даны в Таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико- химические характеристики поверхностных месторождений Северный Балык, Южный Балык, Даниловское месторождение

ФХС	Нефти
Относительная плотность	0,914-0,920
Криоскопическая молярная масса, г/моль	380-420
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	3,8-15,8
Энергия вязкого течения, кДж/моль	0,17-10,81
Концентрация стабильных свободных радикалов по данным ЭПР, $10^{17} \cdot \text{спин/см}^3$	5,1-11,0

ФХС нефтей представлены в Таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Свойства образцов ВВН и Кунгурской нефти

Свойства	Ашальчинская нефть	Астраханская нефть	Кубинская нефть	Кунгурская нефть
1	2	3	4	5
Плотность при 20 °С, кг/м ³	969,3	953,2	998,3	896,8
Содержание серы, % масс.	4,10	0,765	7,72	1,75

Продолжение таблицы 2.2

1	2	3	4	5
Коксуемость, % масс.	9,80	7,12	-	-
Вязкость при 50 °С, сСт	245,6	1150,0	1852	-

*по данным [154]

Плотности нефтей лежат в интервале (896,8-998) кг/м³, вязкость при 50 °С – (245,6-1852) мм²/с, содержания серы – (0,76-7,72)%, коксуемости по Конрадсону – (3,8-15,8)% масс.

Дистилляты ВВН получены в отделе фундаментальных исследований ОАО ИНХП к.т.н., с.н.с. Р. И. Хайрудиновым. Свойства дистиллятов ВВН и Кунгурской нефти приведены в Таблицах 2.3-2.5.

Таблица 2.3 – Фракционный состав образцов высоковязких нефтей

Фракция	Фракционный состав нефтей, % масс.	
	Ашальчинская нефть	Астраханская нефть
	начало кипения 91 °С	начало кипения 182 °С
1	2	3
НК 180 °С	3,23	-
180-200 °С	4,42	0,41
200-220 °С	5,80	1,04
220-240 °С	7,70	1,81
240-260 °С	9,75	2,88
260-280 °С	12,56	4,51
280-300 °С	15,97	6,18
300-320 °С	18,50	7,95

Продолжение таблицы 2.3

1	2	3
320-340 °С	21,90	9,82
340-360 °С	24,38	11,72
остаток >360 °С	75,62	88,28

Таблица 2.4 — Фракционный состав нефти месторождения Варадеро (Куба)

Диапазоны 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	2,49
340-360	2,51
360-380	2,47
380-400	2,49
400-420	2,61
420-440	2,70
440-460	2,82
460-480	2,79
480-500	2,83
остаток >760	53,34

Таблица 2.5 – ФХС фракций Кунгурской нефти

Фракция	Плотность, кг/м ³	Выход, % масс.	Количество серы, % масс.
Мазут 360+	992,9	50,75	2,32
360-380	899,1	0,33	1,68
380-400	919,8	4,35	1,72
400-420	932,4	6,37	1,77
420-440	943,1	3,47	1,82
440-460	952,6	2,98	1,87
460-480	957,9	3,66	1,91
480-500	962,0	2,67	1,99
Гудрон 500+	1036,0	26,31	2,94

ФХС нефтяных остатков Западно-Сибирской нефти представлены в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 – ФХС нефтяных остатков Западно-Сибирской нефти

ФХС	Мазуты	Гудроны
Относительная плотность	0,927-0,975	0,943-1,008
Среднечисловая молярная масса, г/моль	417-604	481-723
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	5,2-13,5	9,1-19,8
Концентрация углеродных парамагнитных центров, 10^{17} ·спин/см ³	12,7-25,8	15,3-43,4

Диапазон плотностей прямогонных нефтяные остатков и остатков термических процессов находится в интервале (927-1036) кг/м³.

Для углеводородных фракций диапазон плотностей составляет от 809,4 до 962,0 кг/м³, диапазон температур начала кипения – от 200 °С до 480 °С.

ФХС отдельных образцов были выбраны из разработанной нами базы данных [159].

2.1.2 Выделение асфальтенов и смол

Для выделения нефтяных асфальтенов применялась известная в литературе элюентная методика [81]. По данной методике берется навеска асфальтенов, которая растворяется в десятикратном количестве бензола. Полученный раствор выдерживают без доступа света при температуре 25 °С в течение 24 ч. В дальнейшем раствор фильтруется от примесей через стандартный бумажный фильтр. Таким образом, раствор очищают от соединений, нерастворимых в бензоле.

Дальнейшее разделение асфальтенов на групповые составляющие проводятся в две стадии:

1. Осаждение асфальтенов 40-кратным избытком холодного изооктана с дальнейшей отмывкой горячим изооктаном в аппарате Сокслета.

2. Оставшийся осадок разделяли спиртобензольной смесью в соотношении 5 к 1 на спиртобензольные асфальтены и спиртобензольные смолы. Конечная фракция мальтенов была выделена путем выпаривания растворителя из изооктановых и спиртобензольных экстрактов.

Отдельные образцы асфальтенов очищались от смол. Для этого использовалась методика ступенчатого фракционирования, предложенная в БашНИИ НП И.Р. Хайрудиновым [155] (Рисунок 2.1).

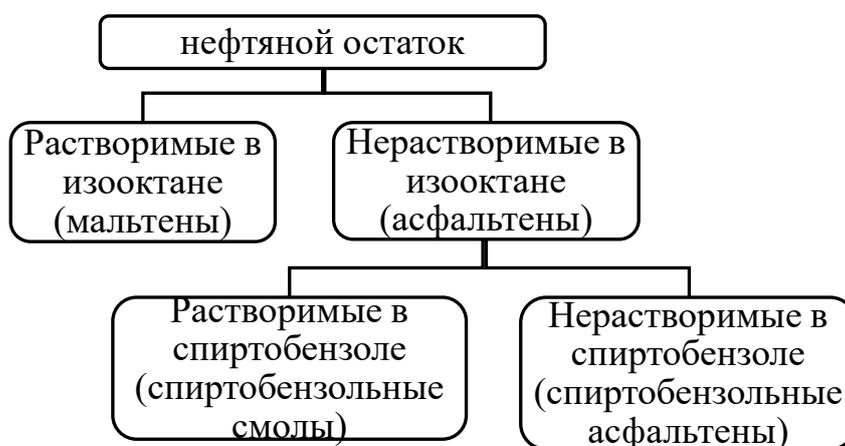


Рисунок 2.1 – Фракционирование остаточных асфальтенов по И.Р. Хайрудинову

2.1.3 Физико-химические характеристики асфальто-смолистых веществ

Свойства групповых компонентов товарной Западно-Сибирской нефти, выделенных общепринятыми методиками, приведены в Таблице 2.7.

Таблица 2.7 – ФХС асфальто-смолистых веществ

ФХС	Асфальтены	Смолы
Относительная плотность	0,975-1,145	0,937-1,045
Среднечисловая молярная масса, г/моль	800-2125	460-780
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	83,5-90,3	27,51-55,9
Концентрация ПМЦ (углерод), $10^{17} \cdot \text{спин/см}^3$	410-620	19-90

В Таблице 2.8 приведены ФХС малосернистых газойлей.

Таблица 2.8 – ФХС малосернистых газойлей термкрекинга

Образец	Значения ФХС			
	Плотность, кг/м ³	Количество серы, % масс.	Коксуемость, % масс.	Количество мех. примесей, % масс.
1	1026,9	0,14	3,40	0,021
2	1066,8	0,11	2,75	0,018
3	1027,3	0,29	1,28	0,060
4	1089,7	0,06	7,10	0,079
5	1057,7	0,26	6,24	0,081

2.2 Методы исследования

2.2.1 Стандартные методы исследования

Фракционный состав объектов исследования определяли по ASTM D 2892-18 Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum (15-Theoretical Plate Column) и на аппарате «I-Fisher DIST D-2892/5236 CC» (Германия) в температурном диапазоне от 180 °С до 560 °С, который позволяет получать фракции нефтей с интервалом температур кипения 10 -20 °С.

Коксуемость по Конрадсону определяли согласно ГОСТ 19932-99 и ASTM D 189 на автоматическом анализатора коксового остатка АСR-6 фирмы «Tanaka Scientific Limited».

Плотность определялась по ГОСТ Р 51069-97 и ASTM D 4052 с помощью цифровых автоматических плотномеров «Rudolph Research Analytical».

Молярные массы остатков и высококипящих фракций – криоскопией в нафталине и по спектроскопической методике.

Групповой химический состав высококипящих фракций определялся по методике БашНИИ НП на жидкостном хроматографе «ГРАДИЕНТ-М».

Элементный состав образцов определяли на рентгено-флуоресцентном анализаторе – аппарате Спектроскан Макс G. методом энергодисперсионной рентгено-флуоресцентной спектроскопии.

2.2.2 Инструментальные методы исследования

Рефрактометрия и n-d-M метод

Групповой химический состав керосиновых, масляных и ароматических дистиллятов определяли методом n-d-m [63]. В основе данного метода лежит взаимосвязь между структурно-химическими характеристиками групповых

компонентов углеводородных фракций и показателем преломления (n), плотностью (d) и средней молекулярной массой (M).

Коэффициенты преломления n_D^{20} определяли по желтой линии натрия D на рефрактометре типа Аббе ИРФ-454Б2М при температуре 20 °С.

Молекулярная масса определяли по формуле Эйгенсона, [156]:

$$M=(160 - 5 \cdot K) - 0,075 \cdot t + 0,000156 \cdot K \cdot t^2 \quad (2.1)$$

где t - средняя температура кипения фракции, °С;

K - характеризующий фактор, определяемый по формуле:

$$K = \frac{1,216 \cdot \sqrt[3]{t+273,2}}{\rho_{15}^{15}}, \quad (2.2)$$

где d_{15}^{15} - относительная плотность объекта при 15 °С, г/см³.

По известному методу n-d-M, массовая доля ароматического углерода C_A (% масс.) определяется по формулам, учитывающий поправочный коэффициент $v=2,51 \cdot (n_D^{20} - 1,4750) - (\rho_4^{20} - 0,8510)$:

$$\text{при } v > 0, C_A = 430 \cdot v + 3660 \cdot \frac{1}{M}, \quad (2.3)$$

$$\text{при } v < 0, C_A = 670 \cdot v + 3660 \cdot \frac{1}{M}. \quad (2.4)$$

Содержание углерода в кольчатых структурах C_K (% масс.) определяется через поправочный коэффициент $W = (d_4^{20} - 0,8510) - 1,11 \cdot (n_D^{20} - 1,4750)$:

$$\text{при } W > 0, C_K = 820 \cdot W - 3 \cdot S + 10000 \cdot \frac{1}{M}, \quad (2.5)$$

$$\text{при } W < 0, C_K = 1440 \cdot W - 3 \cdot S + 10600 \cdot \frac{1}{M}, \quad (2.6)$$

где S - количество серы в исследуемой фракции, % масс.

Доля нафтенового углерода C_H на нафтеновую и парафинистые структуры C_{II} рассчитывают по следующим зависимостям:

$$C_H = C_K - C_A, \quad (2.7)$$

$$C_{II} = 100 - C_K. \quad (2.8)$$

2.3 Спектроскопические методы исследования

Для исследования ФХС использовалась электронная абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ области. Молярные массы высококипящих образцов нефтей и нефтепродуктов, а также нефтяных остатков определялись по коэффициенту поглощения при длине волны 665 нм согласно зависимости (1.27) с коэффициентами (Таблица 1.3).

До приготовления растворов образцы нефтей предварительно очищались от механических примесей фильтрацией и обезвоживались путем центрифугирования на лабораторной центрифуге при скорости 1500 об/мин. Для регистрации спектров вещества растворяли в толуоле марки Ч.Д.А. до концентрации 0,025-0,5 г/л, обеспечивающих оптическую плотность в диапазоне 0,2-3,15.

Подготовка растворов исследуемого образца и регистрация спектра проводится по следующему алгоритму:

1) Предварительно взвешенную в химическом стаканчике навеску исследуемого вещества растворяют в растворителе и определяют концентрацию раствора, г/л:

$$C_1 = m_{\text{навески}} / V_{\text{раст-ля}}, \quad (2.9)$$

где $m_{\text{навески}}$ – масса навески вещества, г;

$V_{\text{раст-ля}}$ – объем растворителя, л.

Растворы должны иметь следующие свойства:

а) Концентрация растворов проб должны быть такими, чтобы значения оптической плотности всего спектра лежали в границах 0,2 -3,0 (соответствующие аппаратурному разрешению спектрофотомета СФ-2000), а максимальные значения оптической плотности находились в пределах 2,0-3,0.

б) Если образец не соответствует пункту 1, то осуществляется дополнительное разбавление до необходимой концентрации раствора C_2 с оптимальными значениями оптической плотности.

2) Полученный раствор образца заливают в кварцевую кювету стандартной толщины.

Регистрацию спектров образцов проводили на модифицированном однолучевом спектрофотометре СФ-2000 с автоматическим преобразованием аналогового сигнала в цифровой. Спектрофотометр имеет расширенный интерфейс и связан с базой данных по спектрам многокомпонентных углеводородных систем.

Обработку спектров проводили по известному закону Бугера-Ламберга-Бера:

$$k(\lambda) = D(\lambda) / (c \cdot l), \quad (2.10)$$

где $k(\lambda)$ - коэффициент поглощения при длине волны λ , $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ или $\text{л}/(\text{г} \cdot \text{см})$;

D – оптическая плотность, измеренная спектрофотометром, безразмерная величина;

c – концентрация раствора, $\text{г}/\text{л}$;

l – длина оптического пути (толщина кюветы), см .

2.3.1 Расчет интегральных спектроскопических дескрипторов

При расчете спектроскопических дескрипторов использованы идеи феноменологической электронной спектроскопии. Сущность феноменологического подхода к спектрам заключается в исследовании не узких полос, а широкополосных сигналов в спектрах поглощения. Эти интегральные сигналы, как было установлено ранее [117], связаны с совокупностью различных ФХС и поэтому могут служить эффективными дескрипторами. По мнению авторов [120], природа таких зависимостей, по видимому, обусловлено квантовыми эффектами, например, принципами суперпозиции, квантовой запутанностью и др.

ИСД определялись численным методом, путем преобразования аналогового сигнала в цифровой с учетом теоремы Котельникова [145]. По спектрам поглощения проводился расчет интегральной силы осциллятора (ИСО) и интегрального автокорреляционного параметра (ИАКП). ИСО вычислялось численным интегрированием с шагом интегрирования 1 нм (Рисунок 2.2):

$$\theta_k = \int_{n_1}^{n_2} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} k(\lambda) d\lambda dn = \Delta\lambda \cdot \left[\frac{k(\lambda_1) + k(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=2}^{n-1} k(\lambda_i) \right], \quad (2.11)$$

где $k(\lambda)$ - коэффициент поглощения при длине волны λ , $10^2 \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ или $\text{л}/(\text{г} \cdot \text{см})$;

λ - длины волн, определяющие границы спектра поглощения: видимого ($\lambda_1=380$ нм и $\lambda_2=780$ нм), а также УФ и видимого ($\lambda_1=280$ нм и $\lambda_2=780$ нм), нм;
 $\Delta\lambda$ – шаг интегрирования спектра (1-10 нм);
 n – число разбиений спектра.

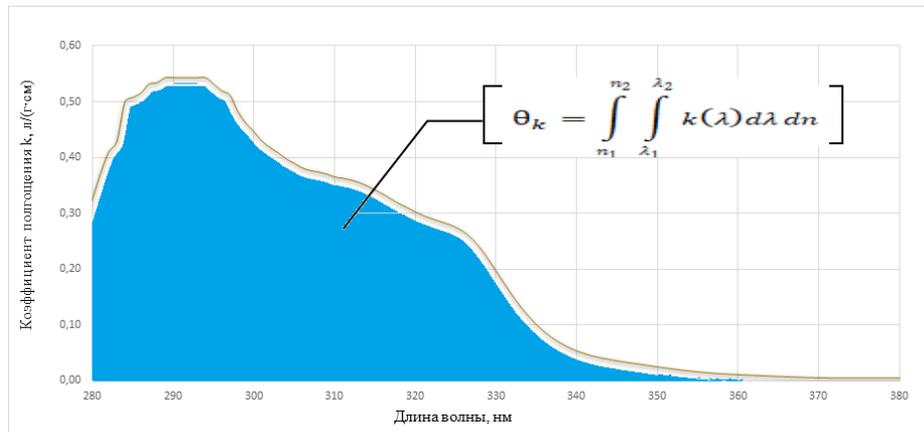


Рисунок 2.2 – Электронный абсорбционный спектр дистиллята Ашальчинской нефти

Как отмечалось в главе 1, ИАКП характеризует взаимосвязь резонансных частот в спектрах поглощения и определяется как сумма произведений двух соседних спектральных сигналов (Рисунок 2.3).

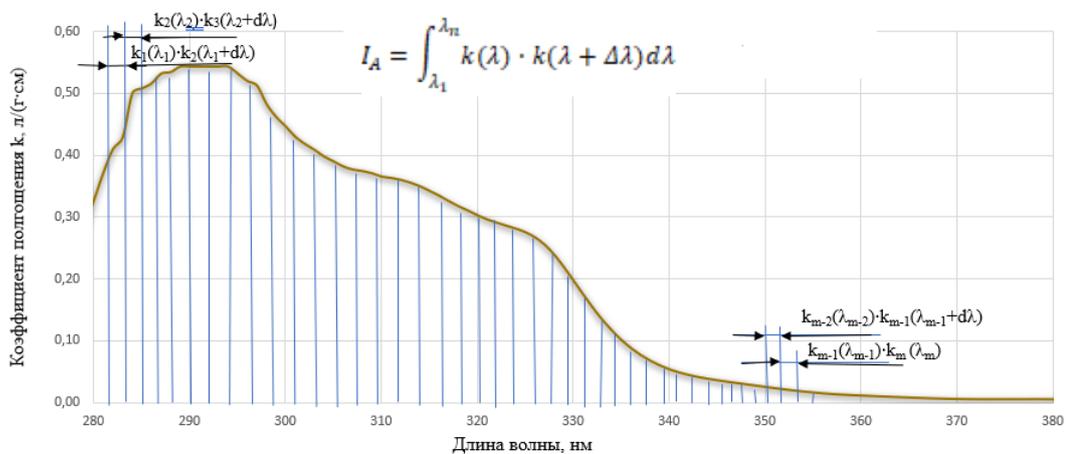


Рисунок 2.3 – Обработка электронного абсорбционного спектра дистиллята Ашальчинской нефти

ИАКП, является динамической характеристикой и отражает взаимосвязь резонансных частот в оптическом диапазоне. Расчет ИАКП в широкополосном интервале проводится численным методом трапеций по формуле (2.12):

$$I_A = \int_{\lambda_1}^{\lambda_n} k(\lambda) \cdot k(\lambda + \Delta\lambda) d\lambda = \Delta\lambda \cdot \left[\frac{k(\lambda_1)k(\lambda_2) + k(\lambda_{n-1})k(\lambda_n)}{2} + \sum_{i=3}^{n-4} k(\lambda_{i-1})k(\lambda_i) \right] \quad , (2.12)$$

где $\Delta\lambda$ – шаг интегрирования в границах спектра λ_1 и λ_2 , нм.

2.3.2 Определение концентрации ПМЦ методом ЭПР и применение ИК-спектроскопии

Исследования отдельных углеводородных систем методом ЭПР были выполнены в Международном центре магнитного резонанса Физико-технического института КФУ совместно с д.ф.-м.н. М.Р. Гафуровым и сотрудниками лаборатории. Измерения проводились на спектрометре ESP-300 X-диапазона фирмы Bruker. Концентрация ПМЦ при комнатной температуре оценивалась из сравнения интегральных интенсивностей спектров исследуемого образца и эталонного образца (раствор Cu-DETC). ЭПР-спектры отдельных образцов были исследованы по методике Ф.Г. Унгера [8, 9]. Число ПМЦ P в образце находили исходя из выражения (2.13).

$$P = \frac{S_c}{S_r} P' \quad (2.13)$$

где P - концентрация ПМЦ в образце, спин/г;

S_c - интенсивность пика в ЭПР спектре исследуемого образца;

S_r - интенсивность пика эталона;

P' – концентрация ПМЦ в эталоне, спин/г.

ИК-спектры асфальтенов регистрировали на ИК-спектрофотометре Shimadzu IRAffinity-1S. Образцы, растертые агатовой ступкой, наносились на пластинку. Затем порошок перемешивали с малым количеством горячего толуола, наносили на стеклянную пластину, высушивали ИК-лампой для полного удаления растворителя.

Далее по таблице характеристических частот ИК спектров определяли характеристические частоты полос, соответствующих функциональным группам соединений в составе исследуемого образца [157,158].

2.4 Колориметрические методы

В работе использован разработанный нами метод определения ФХС нефтяных систем по фотоизображениям растворам [109].

Согласно этой методике, определение цветовых характеристик исследуемых объектов осуществляется следующим образом:

1) Небольшое количество исследуемого образца (около 3 мл) наливается в прозрачную кювету (Рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Фотоизображение дизельного дистиллята в кювете, помещенной в специальную закрывающуюся камеру

2) Последовательно производится регистрация фотоизображения образца в специальной плотно закрывающейся камере. При этом в эксперименте фотоизображения получают при двух источниках освещения: свет электролюминесцентной и вольфрамовой ламп.

3) Производится цифровая обработка фотоизображения в программе ColorAverage S [159]. Автоматически определяются координаты цвета в

системе $sRGB$ — усредненный суммарный цвет исследуемого вещества раскладывается на его цветовые координаты: R_{sRGB} (красный), G_{sRGB} (зеленый), B_{sRGB} (синий).

4) Определяют ФХС по цветовым характеристикам согласно формуле (2.14).

Для перевода цветовых характеристик фотоизображения, полученные с помощью аппаратуры высокого разрешения, переводятся в систему $sRGB$ они оцифровывались в стандартном графическом редакторе, который дает возможность корректировки цветовых характеристик для колориметрической системы $sRGB$.

Для перехода из этой системы в систему XYZ для фотоизображения в стандартном источнике D_{65} . используют следующие преобразование:

$$q_{XYZphoto} = \begin{bmatrix} X_{photo} \\ Y_{photo} \\ Z_{photo} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0,4124564 & 0,3575761 & 0,1804375 \\ 0,2126729 & 0,7151522 & 0,0721750 \\ 0,01933390 & 0,1191920 & 0,9503040 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} R_{sRGB} \\ G_{sRGB} \\ B_{sRGB} \end{bmatrix}, \quad (2.14)$$

где $q_{XYZphoto}$ — вектор цветовых характеристик фотоизображения раствора образца в колориметрической системе XYZ : X_{photo} , Y_{photo} или Z_{photo} ;

R_{sRGB} , G_{sRGB} , B_{sRGB} — координаты красного, зеленого и синего цвета в колориметрической системе $sRGB$.

На основе принципа «цвет — свойство» использованы зависимости между ФХС многокомпонентных веществ и координатами цвета (R , G , B) или трехцветными координатами цветности (r , g , b), определяемыми по фотоизображениям:

$$Z = c_0 + q \cdot c_1, \quad (2.15)$$

где Z — ФХС;

q — цветовая характеристика в колориметрической системе sRGB;
 c_0 , c_1 — постоянные коэффициенты для образцов одинаковой химической природы, зависящие от типа цветовой характеристики, используемой фотоаппаратуры, источника света и определяемого ФХС.

По представленной методике можно в течении нескольких минут определить ФХС веществ.

2.5 Разработка и использование базы данных спектров нефтяных дисперсных систем и их групповых компонентов

Для получения более полной информации ФХС углеводородного сырья нами разработана реляционная база данных (БД) [160]. БД включает УФ и видимые спектры в диапазонах 190 нм - 800 нм прямогонных и вторичных нефтяных остатков, углеводородных дистиллятов с температурами кипения 220-500 °С. Разработанная реляционная БД позволяет в режиме запрос-ответ вывести информацию о спектрах и ФХС объектов по заданным параметрам.

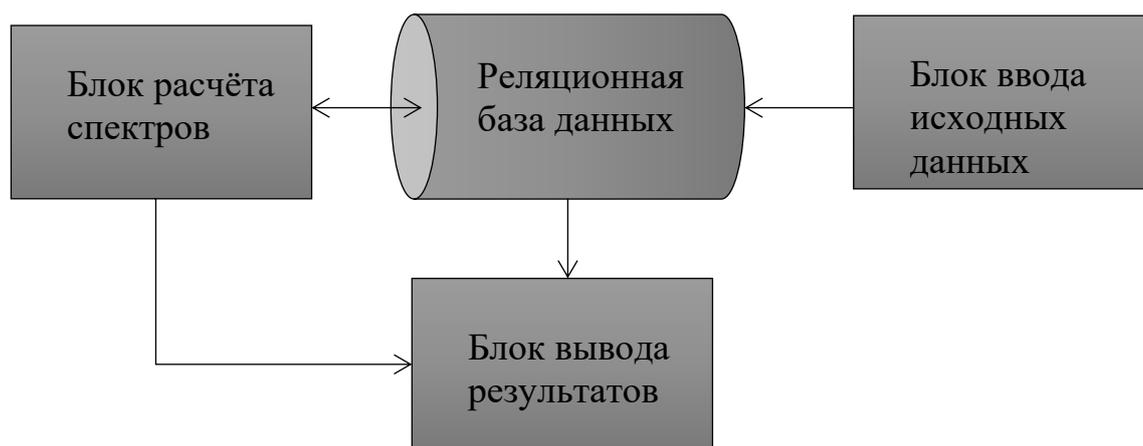


Рисунок 2.5 – Упрощенная схема БД оптических спектров углеводородных систем

Упрощенная структура БД приведена на Рисунке 2.5. Структура включает следующие блоки:

- Блок ввода данных, который содержит модули оцифровки спектральных данных, графического и цифрового ввода спектров
- Блок расчёта и анализа включает расчет ФХС углеводородных систем и нефтепродуктов, в том числе по интегральным спектроскопическим дескрипторам ИСО и ИАКП в соответствующем диапазоне спектра.
- Блок вывода результатов предусматривает вывод необходимой по требованию пользователя информации на экран или файлы в системе Ms. Windows.

Разработанная база данных использована в работе для характеристики спектров и ФХС ряда НДС.

2.6 Статистические методы обработки данных эксперимента

Для обработки данных эксперимента в работе применялась математическая параметрическая статистика, включающая оценку воспроизводимости данных эксперимента, дисперсии, коэффициенты вариации, нахождение средней относительной ошибки. Для идентификации углеводородных систем использован факторный анализ.

2.6.1 Анализ воспроизводимости и адекватности эксперимента и дисперсии регрессионной модели

Статистическую обработку результатов проводили по следующим параметрам:

- 1) Для отбрасывания грубых ошибок использовали правило «трех сигма»: разность каждого значения исследуемой величины и среднеарифметическим этой величины должна быть меньше, чем $3 \cdot \sigma$ (среднее квадратичное отклонение), т.е. $(x_i - \bar{x}) \leq 3 \cdot \sigma$.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.16)$$

где x_i – каждое из значений величины;

\bar{x} – среднее арифметическое значение;

n – число произведенных измерений.

2) Доверительный интервал рассчитывали по формуле:

$$E = \pm S \cdot t, \quad (2.17)$$

где $S = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$, σ – среднее квадратичное отклонение, N – число

экспериментов;

t – критерий Стьюдента при степени свободы, равной числу экспериментов и доверительной вероятности 0,95 или 0,99.

3) Коэффициент вариации:

$$K_{\text{вар}} = \frac{\sigma}{\bar{x}} \cdot 100\%, \quad (2.18)$$

где \bar{x} – среднеарифметическое значение исследуемой величины.

В инженерной и технологической практике модель считается адекватной, если $E < 1-10\%$.

2.6.2 Регрессионный анализ

Регрессионный анализ проводился в пакете стандартных программ анализа данных Ms. Excel [161], который позволяет проводить однофакторный и многофакторный регрессионный анализ, используя метод наименьших квадратов. Валидность прогноза по уравнениям регрессии осуществлялась через дисперсии. Соответствующие дисперсии приведены в Таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Дисперсии регрессионной модели

Дисперсия	Соответствующая формула	Значения
Общая дисперсия	$S_{\text{общ}}^2 = \frac{\sum (Z_i - \bar{Z})^2}{n - 1}$	Z_i – экспериментальное значение ФХС; \bar{Z} – среднее значение экспериментальных ФХС;
Дисперсия остатков	$S_{\text{ост}}^2 = \frac{\sum (Z_i - Z_{pi})^2}{n - k}$	Z_{pi} – расчетное значение по уравнению регрессии $Z = A + BX$; n – число экспериментальных точек; k – число степеней свободы в уравнении однофакторной регрессии $k=2$.
Дисперсия регрессии	$S_{\text{рег}}^2 = \frac{\sum (Z_{pi} - \bar{Z})^2}{k - 1}$	

Выводы по главе 2

1. Выбранные для исследований объекты охватывают различные виды углеводородного сырья, используемые на российских НПЗ, в том числе, высоковязкие нефти, прямогонные и вторичные нефтяные остатки, дистиллятные фракции, а также отдельные групповые компоненты.

2. Подготовка образцов заключалась в их предварительном обезвоживании и устранении механических примесей. Выделение отдельных групповых компонентов осуществлялось с применением элюэнтных методик и препаративной хроматографии.

3. В проведении анализов использованы стандартные сертифицированные методики.

4. Для изучения ФХС углеводородного сырья предложены оптические инструментальные методы рефрактометрии, электронной абсорбционной спектроскопии, феноменологической электронной спектроскопии и колориметрии. Кроме того, использованы методы ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием сигнала и ЭПР.

5. Разработана реляционная база данных с блоком расчета ФХС нефтей и нефтепродуктов по интегральным спектроскопическим дескрипторам, определенным в УФ- и видимой области спектров поглощения.

6. Для обработки экспериментальных результатов и обоснования валидности прогноза ФХС использованы программы для ЭВМ и стандартные статистические методы.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОВЯЗКИХ НЕФТЕЙ С ОПТИЧЕСКИМИ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ ДЕСКРИПТОРАМИ

Совершенствование инструментальных методик исследования ВВН необходимо для контроля ФХС в промышленных условиях, в процессе транспортировки нефти, а также для технического контроля качества переработки ВВН на НПЗ. Поэтому прогноз ФХС ВВН оптическими и спектроскопическими методами приобретает особую актуальность. Несмотря на отдельные исследования, систематические работы по изучению оптических свойств ВВН методом электронной абсорбционной спектроскопии в сочетании с рефрактометрией практически не проводились. Задачей данной части работы явилось исследование связи характеристик состава и свойств ВВН с оптическими дескрипторами.

3.1 Исследование особенностей фракционного состава и физико-химических свойств высоковязких нефтей

3.1.1 Особенности фракционного состава и свойств Ашальчинской и Астраханской нефтей

Фракционирование ВВН выполнялись на аппарате «i-Fisher DIST D-2892/5236 CC» с отбором через 20- 40 °С (Глава 2). Содержание серы, вязкость, плотность дистиллятов, в том числе тяжелых остатков с температурой кипения 400 °С определены при 20 °С. В ходе фракционирования ВВН нами исследовалось изменение ФХС, показателя преломления и оптического поглощения фракций.

В Таблице 3.1, 3.2 приведен фракционный состав исходных и термолизированных ВВН. Термолиз образцов Ашальчинской и Астраханской ВВН проводился под руководством с.н.с., к.т.н. Р.И. Хайрудинова на

пилотной установке термокрекинга в лаборатории отдела фундаментальных исследований ОАО ИНХП в температурном диапазоне 420-430 °С.

Результаты термоллиза ВВН приведены в Таблицах 3.1, 3.2.

Таблица 3.1 – Фракционный состав Ашальчинской исходной и термоллизованной ВВН

Диапазон кипения фракции, °С	Исходная ВВН		Термоллизованная ВВН	
	выход, % масс.	сумм. выход, % масс.	выход, % масс.	сумм. выход, % масс.
Нк* -160	2,18	2,18	8,72	8,72
160-180	1,06	3,24	2,52	11,24
180-200	1,17	4,41	2,97	14,21
200-220	1,40	5,81	3,41	17,62
220-240	1,88	7,69	3,83	21,45
240-260	2,05	9,74	4,10	25,55
260-280	2,83	12,57	4,31	29,86
280-300	3,39	15,96	4,09	33,95
300-320	2,55	18,51	4,16	38,11
320-340	3,38	21,89	3,85	41,96
340-360	2,50	24,39	4,08	46,04
360-380	3,43	27,82	3,85	49,89
380-400	3,23	31,05	3,08	52,97
остаток	68,95	100,00	47,03	100,00

*Температура кипения для исходной Ашальчинской ВВН составляет 91 °С, для термоллизованной ВВН – 46 °С.

Таблица 3.2 – Фракционный состав Астраханской исходной и термолизованной ВВН

Диапазон кипения фракции, °С	Исходная ВВН		Термолизованная ВВН	
	выход, % масс.	сумм. выход, % масс.	выход, % масс.	сумм. выход, % масс.
НК*-220	1,05	1,05	17,50	17,50
220-240	0,75	1,80	3,58	21,08
240-260	1,09	2,89	3,61	24,69
260-280	1,61	4,50	3,89	28,58
280-300	1,69	6,19	3,62	32,20
300-320	1,75	7,94	3,75	35,95
320-340	1,89	9,83	3,68	39,63
340-360	1,88	11,71	3,51	43,14
360-380	1,90	13,61	3,60	46,74
380-400	1,96	15,57	3,62	50,36
остаток	84,43	100,00	49,64	100,00

*Температура кипения для исходной Астраханской ВВН составляет 182 °С, для термолизованной ВВН – 47 °С

В ходе определения фракционного состава было замечено увеличение выхода высококипящих фракций свыше 300 °С после термолиза [153]. Из Таблицы 3.2 следует, что термолиз приводит к увеличению выхода высококипящих фракций и к уменьшению выхода остатка.

3.1.2 Особенности свойств группового и фракционного состава высоковязкой нефти месторождения Варадеро (Куба)

Фракционный состав высоковязкой нефти месторождения Варадеро (Куба) исследовался по методике упомянутой выше (Таблица 3.3) в лаборатории кафедры ТНГ ФГБОУ ВО «УГНТУ».

Таблица 3.3 – Фракционный состав нефти Варадеро

Диапазоны температур, °С	Массовая доля фракций, %	Суммарный выход фракций, %
до 180	9,09	9,09
180-200	1,21	10,3
200-220	1,67	11,97
220-240	1,78	13,75
240-260	2,13	15,88
260-280	2,21	18,09
280-300	2,52	20,61
300-320	2,34	22,95
320-340	2,49	25,44
340-360	2,51	27,95
360-380	2,47	30,42
380-400	2,49	32,91
400-420	2,61	35,52
420-440	2,70	38,22
440-460	2,82	41,04
460-480	2,79	43,83
480-500	2,83	46,66
остаток >760	53.34	100

Анализ фракционного состава образцов свидетельствует о малом выходе светлых фракций. Для фракций с интервалом кипения 180 °С до 240 °С выход составляет 4,66% масс. Для фракций 240 °С до 360 °С — 18,92% масс. Для фракций 360 °С до 500 °С — 12,95% масс. (таблица 3.2).

Углеводородный состав фракций Н.К-100 и 100-150 °С определяли с помощью детального углеводородного анализа на аппарате UniChrom DNA (Таблица 3.4). Из полученных результатов следует, что фракции 60-100 °С и

100-150 °С обладают повышенным содержанием нафталиновых структур до 34% и 15%, соответственно.

Таблица 3.4 – Углеводородный состав светлых фракций Н.К-100 и 100-150 °С сырой нефти

Углеводородная группа	60-100 °С	100-150 °С
Парафины	8,848	4,798
Изопарафины	42,313	17,124
Моноароматические	4,456	8,142
Нафталины	33,659	15,211
Трициклические	0,555	0,144
	0,306	0,792
	2,497	0,596
	0,363	0,077
	0,770	1,807
Меркаптаны	0,031	0,004
Полициклические и неопознанные углеводороды	6,202	51,305
% Всего	100	100

Как видно из Таблицы 3.4, во фракциях от 100 °С до 150 °С преобладают арены, а с повышением температуры кипения содержание доли полициклических углеводородов увеличивается.

3.2 Исследование физико-химических и оптических свойств дистиллятов высоковязких нефтей методами рефрактометрии

3.2.1 Физико-химические и рефрактометрические исследования дистиллятов ВВН

Для фракций ВВН определена совокупность ФХС. Плотность, содержание серы, коксуемость по Конрадсону и кинематическую вязкость определяли по ГОСТ 3900-85, ГОСТ 1437-75, ГОСТ 19932-99 и ГОСТ 33-2000,

соответственно. Концентрацию ПМЦ и соотношение ароматики и парафино-нафтеновых углеводородов определяли по спектрам ЭПР и FTIR по методикам, описанным в Главе 2. Молекулярная масса определена по формуле Войнова-Эйгенсона. В Таблицах 3.5-3.6 приведены ФХС для фракций исходных и термолизированных Ашальчинской и Астраханской ВВН.

Таблица 3.5 – ФХС фракций Ашальчинской ВВН

Тнк, °С	Ткк, °С	d ₂₀	ММ	S, %	η ₂₀ , сСт
Исходная Ашальчинская ВВН					
220	240	841	180	1,40	2,90
240	260	856	195	1,99	3,87
260	280	868	212	2,55	5,66
280	300	879	231	2,75	8,31
300	320	889	250	2,87	12,86
320	340	904	271	3,25	20,35
340	360	914	294	3,51	33,24
360	380	925	317	3,66	60,05
380	400	932	343	3,68	111,62
Термолизированная Ашальчинская ВВН					
220	240	843	180	1,44	2,59
240	260	861	195	2,09	3,55
260	280	879	211	2,83	4,92
280	300	894	229	2,92	7,42
300	320	901	250	3,15	11,54
320	340	916	269	3,20	18,37
340	360	932	290	3,64	33,53
360	380	943	314	3,86	64,87
380	400	949	339	3,67	102,82

*Тнк – температура начала кипения, °С; Ткк – температура конца кипения, °С; d₂₀ – плотность при 20 °С, кг/м³; ММ – молярная масса, моль; S – содержание серы, %; η₂₀ – вязкость при 20 °С, сСт.

По данным Таблицы 3.5 для фракций Ашальчинской ВВН прослеживается увеличение значений ФХС, таких, как плотность, молярная масса, содержание серы, вязкость, с увеличением их температурных

интервалов кипения. Для фракций термолизированной ВВН значения вязкости меньше, чем для фракций исходной ВВН.

Таблица 3.6 – ФХС фракций Астраханской ВВН

Тнк, °С	Ткк, °С	d ₂₀	ММ	S, %	η ₂₀ , сСт
Исходная ВВН					
220	240	840	180	0,40	2,73
240	260	851	196	0,53	3,90
260	280	860	213	0,69	5,74
280	300	869	232	0,75	8,57
300	320	878	252	0,87	13,20
320	340	891	273	0,90	23,62
340	360	897	296	0,91	39,26
360	380	904	321	0,86	70,67
380	400	912	348	0,84	143,10
Термолизированная Астраханская ВВН					
220	240	834	180	0,42	2,65
240	260	847	196	0,47	3,68
260	280	859	213	0,54	5,12
280	300	873	231	0,58	7,54
300	320	880	251	0,51	10,08
320	340	893	272	0,52	18,10
340	360	902	295	0,53	29,68
360	380	911	320	0,50	51,30
380	400	924	346	0,51	290,33

*Тнк – температура начала кипения, °С; Ткк – температура конца кипения, °С; d₂₀ - плотность при 20 °С, кг/м³; ММ - молярная масса, моль; S – содержание серы, %; η₂₀ – вязкость при 20 °С, сСт.

Аналогичная картина увеличения значений ФХС фракций с увеличением их температурных интервалов кипения прослеживается и для фракций Астраханской ВВН (Таблица 3.6). Для фракций термолизированной ВВН значения вязкости меньше, чем для фракций исходной ВВН, кроме высококипящих фракции с температурным интервалом 380-400 °С, где наблюдается высокое значение вязкости для термолизированной ВВН по сравнению с фракцией исходной ВВН, по-видимому, обусловлено

конденсированием полициклических ароматических углеводородов и асфальто-смолистых веществ.

Рефрактометрические исследования фракций ВВН проводили на лабораторном рефрактометре типа Аббе ИРФ-454 Б2М с диапазоном определения показателя преломления, от 1,460 до 1,537. Показатель преломления n_D^{20} определяли при 20 °С для линии D натрия (589 нм). Кроме того, рассчитывали изменение удельной рефракции и интерцепта рефракции по формулам (3.1) - (3.2), соответственно.

$$sR = \frac{(n_D^{20})^2 - 1}{(n_D^{20})^2 + 2} \cdot \left(\frac{1}{d^{20}}\right) , \quad (3.1)$$

$$RI = n_D^{20} - \frac{d^{20}}{2} . \quad (3.2)$$

Соответствующие обозначения указаны в Главе 1.

Результаты определения соответствующих показателей приведены в Таблице 3.7 и 3.8. В таблицах приведены предположения о преобладании определенного класса углеводородов в дистиллятах. При этом учитывались данные о влиянии строения углеводородов на показатель преломления и интерцепт рефракции. Так, известно, что значение интерцепта рефракции - RI составляет для нафтенов, алканов и аренов 1,040, 1,046 и 1,063, соответственно. Для аренов и циклоалканов с длинноцепочными заместителями - $1,040 < RI < 1,046$. Для полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) эта величина превышает 1,063. Для бициклоароматики $1,50 < n_D^{20} < 1,53$, для трициклических углеводородов $1,53 < n_D^{20} < 1,59$, для полициклических углеводородов $n_D^{20} > 1,53$. Исходя из этих данных, можно оценить качественный состав дистиллятов ВВН.

Таблица 3.7 – Оптические свойства фракций Ашальчинской ВВН

Преобладающие углеводородные структуры	Тнк, °С	n_D^{20}	RI	sR	M_R
Алканы, нафтены , замещенные арены	220	1,463	1,043	0,327	58,95
Алканы, нафтены , замещенные арены	240	1,471	1,043	0,327	63,67
Алканы	260	1,480	1,046	0,327	69,38
Алканы	280	1,486	1,047	0,327	75,45
Алканы, нафтены , замещенные арены	300	1,493	1,049	0,327	81,73
Алканы, арены, бициклоароматика	320	1,502	1,050	0,326	88,47
Алканы, арены бициклоароматика	340	1,509	1,052	0,327	96,04
Алканы, арены бициклоароматика	360	1,515	1,053	0,326	103,34
Алканы, арены бициклоароматика	380	1,519	1,053	0,326	111,70

*Тнк – температура начала кипения, °С; n_D^{20} – показатель преломления; RI – интерцепт рефракции, г/см³; sR- удельная рефракция, см³/г; M_R – молярная рефракция, см³ / (г·моль).

Таблица 3.8 – Оптические свойства фракций термолизованной Ашальчинской ВВН

Преобладающие углеводородные структуры	Тнк, °С	n_D^{20}	RI	sR	M_R
1	2	3	4	5	6
Алканы	220	1,467	1,046	0,329	59,247
Алканы, нафтены, замещенные арены	240	1,477	1,047	0,328	63,994
Алканы, нафтены, замещенные арены	260	1,489	1,050	0,328	69,281

Продолжение таблицы 3.8

1	2	3	4	5	6
Алканы, нафтены, замещенные арены	280	1,497	1,050	0,327	74,956
Алканы, нафтены, замещенные арены, бициклоароматика	300	1,502	1,052	0,328	81,885
Алканы, нафтены, замещенные арены, бициклоароматика	320	1,512	1,054	0,328	88,121
Алканы, нафтены, замещенные арены, бициклоароматика	340	1,522	1,056	0,327	94,900
Алканы, арены, трициклоароматика	360	1,532	1,061	0,329	103,181
Алканы, арены, трициклоароматика	380	1,537	1,063	0,329	111,559

*Тнк – температура начала кипения, °С; n_D^{20} – показатель преломления; RI – интерцепт рефракции; sR- удельная рефракция; M_R – молярная рефракция, см³ / (г·моль).

Из приведенных результатов следует, что в процессе термолиза фракции с температурой кипения свыше 300 °С обогащаются бицикло- и трициклоароматическими углеводородами.

Полученные результаты согласуются с данными ИК спектроскопии исходной и термолизованной Ашальчинской ВВН, полученными на спектрофотометре FTIR Shimadzu IRAffinity-1S. Количественная оценка ареновых, насыщенных, парафино-нафтеновых структур находили по интенсивностям пропускания при 1600 см⁻¹ и 2850 см⁻¹, характерным для валентных колебаний С-Н связей ареновых колец и насыщенных С-Н связей (Глава 2).

В Таблице 3.9 дана оценка расчетных структурных характеристик углеводородных фракций по данным FTIR.

Таблица 3.9 – Структурный состав исходной и термолизированных фракций Ашальчинской ВВН

Интервал температур кипения, °С	Доля ароматических структур, % масс.	Доля насыщенных парафино-нафтеновых структур, % масс.
Исходная нефть		
380-400	23,3	76,5
360-380	22,6	77,6
340-360	22,3	77,7
320-340	19,6	80,4
300-320	17,1	83,1
280-300	15,7	84,1
После термолиза		
380-400	35,7	64,2
360-380	34,1	66,0
340-360	28,5	71,3
320-340	26,3	73,9
300-320	22,1	77,9
280-300	21,7	78,3

Таблица 3.10 – Оптические свойства фракций Астраханской ВВН

Преобладающие углеводородные структуры	T _{нк} , °С	n _D ²⁰	RI	sR	M _R
1	2	3	4	5	6
парафины	220	1,461	1,041	0,327	58,80
Парафино-нафтеновые	240	1,467	1,042	0,326	63,91
Парафино-нафтеновые	260	1,473	1,043	0,326	69,48
Нафтено-ароматические	280	1,479	1,045	0,326	75,71
Алканы	300	1,485	1,046	0,326	82,26

Продолжение таблицы 3.10

1	2	3	4	5	6
Алканы	320	1,490	1,045	0,324	88,58
Алканы, арены	340	1,496	1,048	0,326	96,40
Алканы, арены	360	1,500	1,048	0,325	104,44
Алканы, арены	380	1,505	1,049	0,325	113,18

*Тнк – температура начала кипения, °С; n_D^{20} – показатель преломления; RI – интерцепт рефракции, г/см³; sR- удельная рефракция, см³/г; M_R – молярная рефракция, см³ / (г·моль).

Таблица 3.11 – Оптические свойства фракций термолизованной Астраханской ВВН

Преобладающие углеводородные структуры	Тнк, °С	n_D^{20}	RI	sR	M _R
Алканы	220	1,463	1,046	0,330	59,44
Алканы, нафтены, замещенные арены	240	1,470	1,047	0,329	64,56
Алканы, нафтены, замещенные арены	260	1,477	1,048	0,329	70,06
Алканы, нафтены, замещенные арены	280	1,485	1,049	0,328	75,84
Алканы, нафтены, замещенные арены	300	1,489	1,049	0,328	82,32
Алканы, арены	320	1,497	1,051	0,328	89,13
Алканы, арены	340	1,508	1,057	0,330	97,49
Алканы, арены	360	1,513	1,058	0,330	105,58
Алканы, арены	380	1,517	1,055	0,327	113,29

*Тнк – температура начала кипения, °С; n_D^{20} – показатель преломления; RI – интерцепт рефракции, кг/м³; sR- удельная рефракция, м³/кг; M_R – молярная рефракция, см³ / (г·моль).

Как следует из таблиц, термолиз повышает концентрацию аренов для обеих ВВН. В Таблицах 3.10-3.11 приведены результаты для дистиллятов нетермолизованной ВВН Астраханского месторождения, для которых

следует, что показатель преломления n_D^{20} для фракций с температурами кипения 220-400 возрастает от 1,461 до 1,505 по мере увеличения температуры кипения, для Ашальчинской нефти этот показатель также увеличивается с 1,463 до 1,479 пропорционально температуре кипения. Соответственно, плотность фракций Астраханской ВВН также возрастает с 840 кг/м³ до 912 кг/м³, вязкость при 20 °С изменяется с 2,73 сСт до 143,1 сСт. Для фракций Ашальчинской ВВН плотность изменяется от 841 кг/м³ до 932 кг/м³, вязкость при 20 °С – с 2,90 сСт до 111,62 сСт.

Для фракций термолизированной Астраханской ВВН показатель преломления n_D^{20} для фракций с температурами кипения 220-400 °С варьируется от 1,485 до 1,517, для фракций термолизированной Ашальчинской нефти – от 1,467 до 1,537, соответственно. Плотность для фракций термолизированной Астраханской нефти изменяется пропорционально изменению показателя преломления от 834 кг/м³ до 924 кг/м³, для фракций Ашальчинской нефти – от 843 кг/м³ до 949 кг/м³. Вязкость при 20 °С для фракций термолизированной Астраханской нефти изменяется с 2,65 сСт до 290,33 сСт, для Ашальчинской – от 2,59 сСт до 102,82 сСт.

Установлены зависимости кинематической вязкости фракций исходных и термолизированных ВВН от их молярного коэффициента рефракции (Рисунки 3.1 и 3.2). Полученные закономерности описываются эмпирической зависимостью вида:

$$v = a \cdot \exp(b \cdot M_R) , \quad (3.3)$$

где v - кинематическая вязкость, сСт;

M_R – молярная рефракция, см³ / (г·моль);

a , b – эмпирическая константа, значения которых приведены в Таблице 3.12.

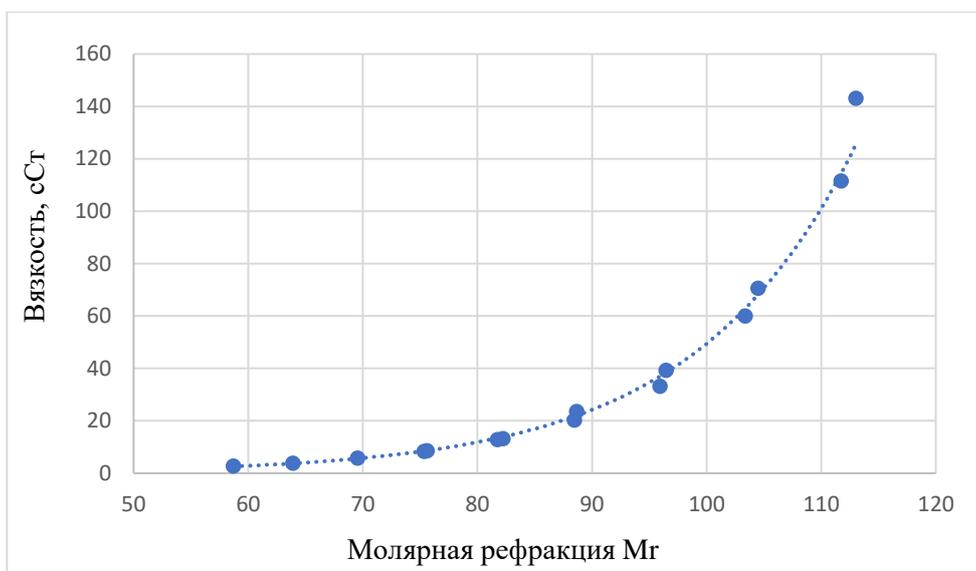


Рисунок 3.1 – Взаимосвязь кинематической вязкости и молекулярной рефракции для дистиллятов нетермолизированной Ашальчинской и Астраханской ВВН

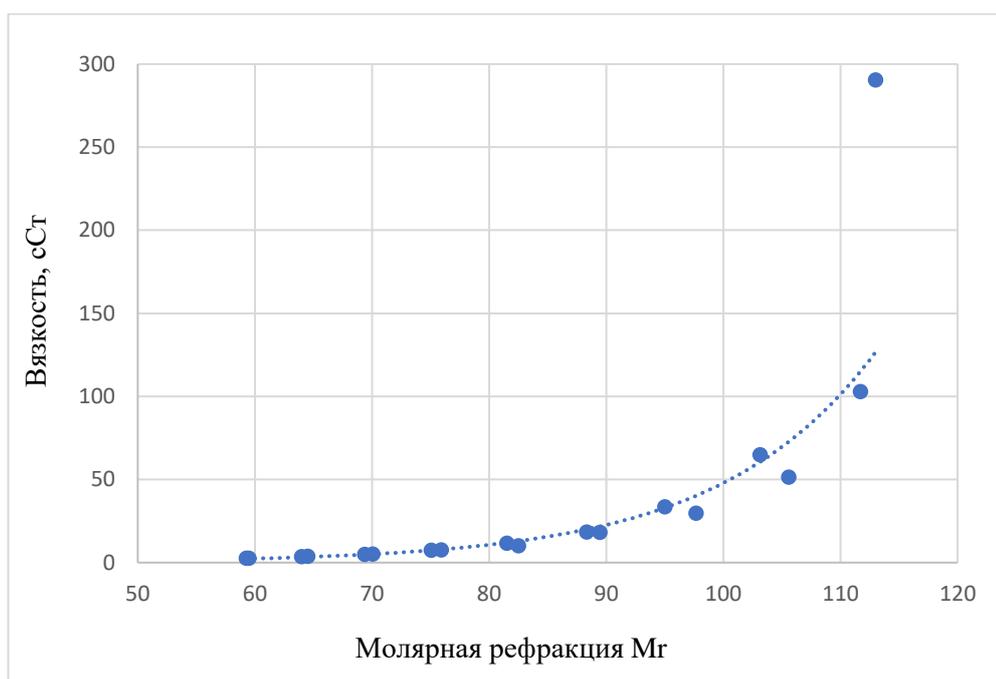


Рисунок 3.2 – Взаимосвязь кинематической вязкости и молекулярной рефракции для дистиллятов термолизированной Ашальчинской и Астраханской ВВН

Таблица 3.12 – Коэффициенты зависимости вязкости от молярной рефракции для различных ВВН

Фракции Ашальчинской и Астраханской ВВН	Коэффициенты		Коэффициент корреляции	Среднее отклонение	
	а, сСт	в, моль		Абс.	Отн., %
Исходной	0,039	0,0714	1	2,35	4,88
Термолизованной	0,027	0,0748	0,98	12,39	14,64

Таким образом, для Ашальчинской и Астраханской ВВН имеет место общая зависимость вязкости от молярного коэффициента рефракции, которая позволяет прогнозировать вязкость дистиллятов по молярной рефракции.

Для дистиллятов ВВН установлены зависимости молекулярной массы от показателя преломления n_D^{20} и температуры начала кипения от молярной рефракции (Рисунок 3.3, 3.4). Зависимости имеют линейный вид:

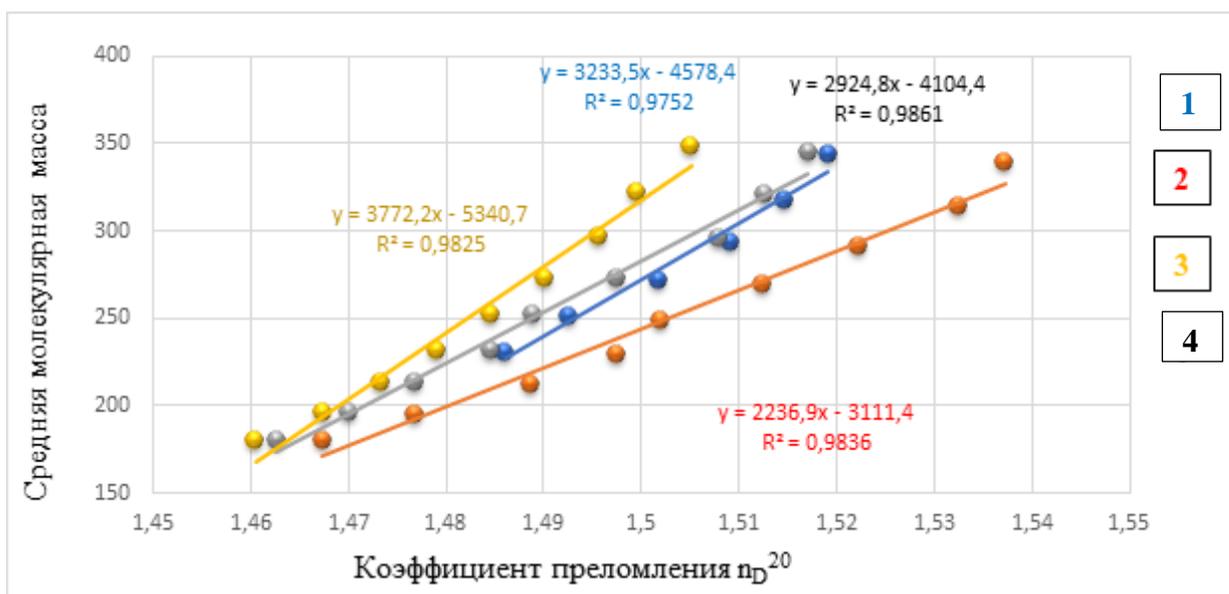
$$MM = A_0 + A_1 \cdot n_D^{20}, \quad (3.4)$$

$$T_{нк} = B_0 + B_1 \cdot M_R, \quad (3.5)$$

где MM – молекулярная масса, моль;

$T_{нк}$ – температура начала кипения, °С;

A_0 , A_1 , B_0 , B_1 – эмпирические коэффициенты, A_0 [моль], A_1 [моль], B_0 [°С] и B_1 [г·моль·°С / см³]. Значения коэффициентов даны в Таблице 3.13.



Астраханской ВВН (1 – нетермолизованной и 2 – термолизованной),

Ашальчинской ВВН (3 – нетермолизованной; 4 – термолизованной)

Рисунок 3.3 – Зависимость средней молекулярной массы от показателя преломления n_D^{20} дистиллятов

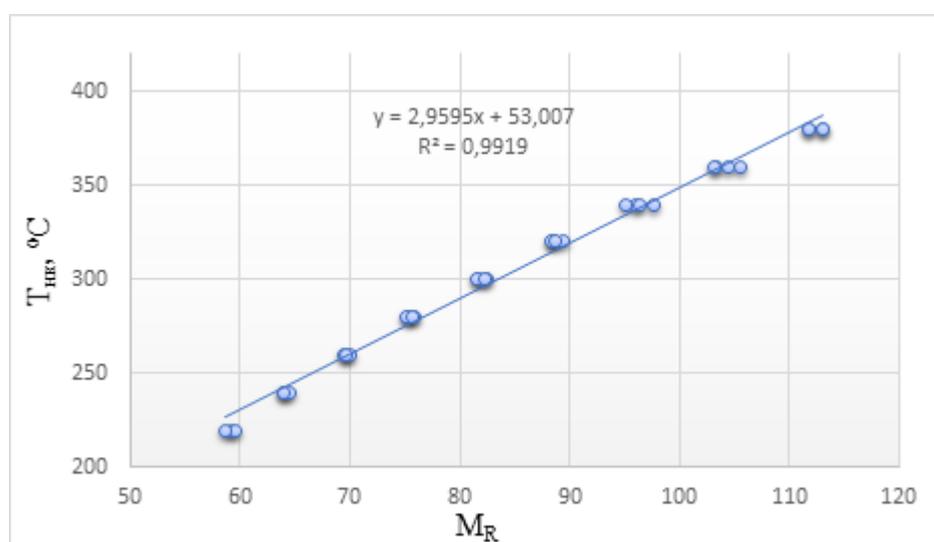


Рисунок 3.4 – Зависимость температуры начала кипения от молярной рефракции для дистиллятов нетермолизованной и термолизованной Ашальчинской и Астраханской ВВН

Как следует из рисунков, закономерность молярной массы от n_D^{20} имеет линейный вид и зависит от природы ВВН и процесса термолиза. Зависимость температуры начала кипения ВВН от молярной рефракции, по-видимому,

может применяться для нефтей различной природы. Коэффициенты соответствующих зависимостей приведены в Таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Коэффициенты зависимости ФХС от рефрактометрических параметров для ВВН

Фракции ВВН		Коэффициенты		Коэф- фициент корре- ляции	Среднее отн. Отклонение, %
		A_0, B_0	A_1, B_0		
Молярная масса фракций					
Ашальчинской	Нетермолизо- ванной	- 4578,4	3233,5	0,99	17
	Термолизо- ванной	- 3111,4	2236,9	0,99	17
Астраханской	Нетермоли- зованной	- 5340,7	3772,2	0,99	18
	Термолизо- ванной	- 4104,4	2924,8	0,99	18
Температура начала кипения, °С					
Нетермолизованной и термолизованной Ашальчинской и Астраханской ВВН		53,007	2,9595	1,00	1,35

Таким образом, установленные закономерности связи оптических и ФХС ВВН могут быть использованы в лабораториях и на производстве для контроля температуры начала кипения и молярной массы.

3.3 Исследование особенностей спектров оптического поглощения дистиллятов ВВН

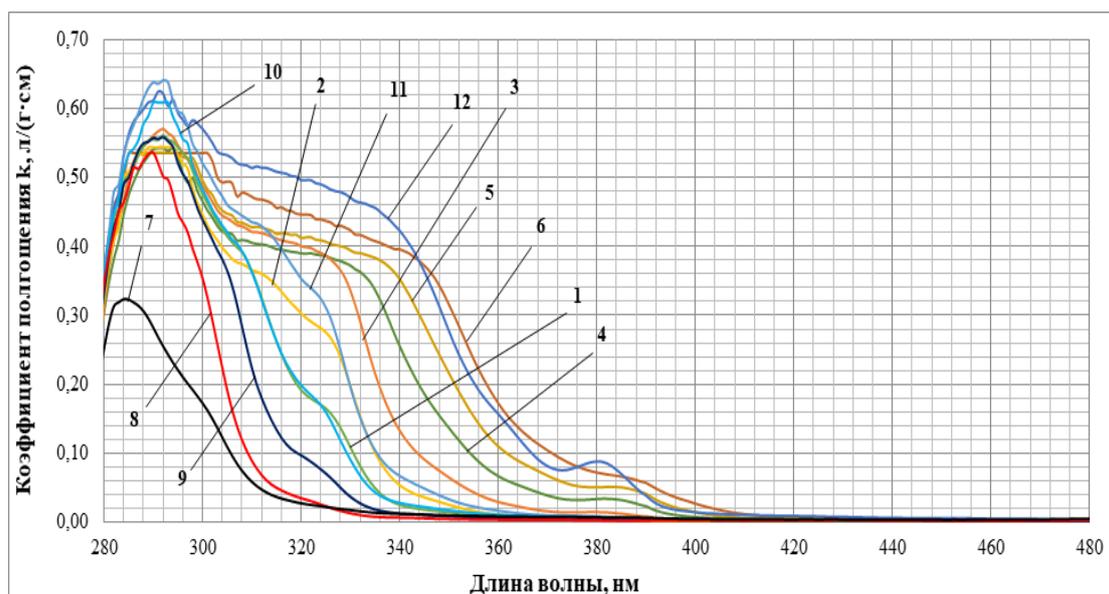
Регистрация и исследование электронных абсорбционных спектров образцов дистиллятов ВВН проводились в несколько этапов.

Предварительно навеску образцов ВВН и дистиллятов растворяли в оптически прозрачном растворителе, чтобы оптическая плотность не превышала 3,12. Для всех образцов фракций высоковязких нефтей Ашальчинского и Астраханского месторождения концентрация растворов – 5 г/л. В качестве растворителя использовался толуол марки Ч.Д.А.

Видимые и УФ спектры ВВН и их фракций (Рисунок 3.5-3.8) регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне 280-780 нм с шагом 1 нм.

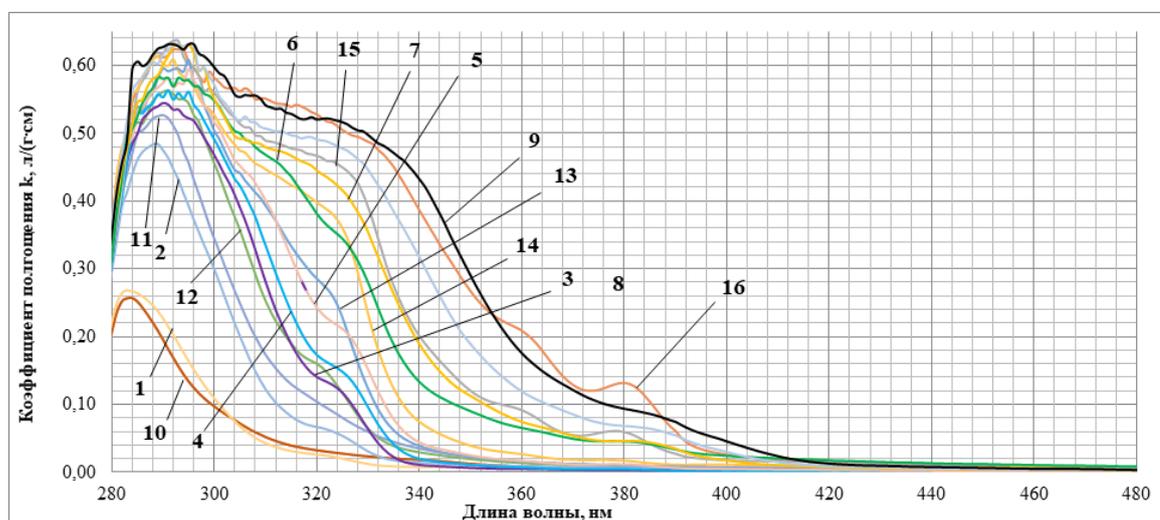
В процессе работы были получены и исследованы электронные спектры поглощения фракций исходной Ашальчинской нефти и фракций продуктов ее термоллиза. Спектры образцов исследования представлены на Рисунке 3.5.

Из Рисунка 3.5 следует, что спектры всех фракций имеют непрерывный характер с размытыми пиками в исследуемом диапазоне. Все образцы имеют область поглощения от 280 нм до 420 нм. Для всех образцов характерны отдельные пики при 284-296 нм. В спектрах высококипящих фракций имеются интенсивные пики при 380-390 нм, которые, по-видимому, связаны с интенсивными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами, характерными для ароматических структур. В спектрах дистиллятов в интервале температур от 200 °С до 340 °С отсутствуют полосы $S_{0,0}$. В электронных спектрах остатка при 410 нм присутствует полоса $S_{0,0}$, характерная для порфиринов, что соответствует данным их элементного состава и ЯМР спектроскопии [161].



- а) фракции нетермолизованной нефти: 1 – (280-300) °С; 2 – (300-320) °С; 3 – (320-340) °С; 4 – (340-360) °С; 5 – (360-380) °С; 6 – (380-400) °С;
- б) фракции термолизованной нефти: 7 – 200-220 °С; 8 – 220-240 °С; 9 – 240-260 °С; 10 – 260-280 °С; 11 – 280-300 °С; 12 – 320-340 °С

Рисунок 3.5 – Электронный спектр поглощения углеводородных фракций Ашальчинской нефти с различными интервалами кипения



- а) фракции исходной нефти: 1 – 220-240 °С; 2 – 240-260 °С; 3 – 260-280 °С; 4 – 280-300 °С; 5 – 300-320 °С; 6 – 320-340 °С; 7 – 340-360 °С; 8 – 360-380 °С; 9 – 380-400 °С
- б) фракции термолизованной нефти: 10 – 160-220 °С; 11 – 220-240 °С; 12 – 240-260 °С; 13 – 260-280 °С; 14 – 280-300 °С; 15 – 300-320 °С; 16 – 320-340 °С

Рисунок 3.6 – Электронные спектры поглощения в диапазоне 280-530 нм углеводородных фракций Астраханской нефти

Как следует из Рисунка 3.6, фракции термолизованной нефти имеют более интенсивное поглощение в диапазоне 280-400 нм, соответствующие интегральные силы осцилляторов увеличиваются, что связано с накоплением ароматических соединений в ходе термолиза и соответствует данным «n-d-M» метода. Кроме того, по методике ЭФС (Глава 1) исследованы параметры, характеризующие среднюю ароматичность дистиллятов- средние ПИ и СЭ (Таблица 3.14). Точки перегиба на спектрах смещаются в видимую область спектра по мере увеличения степени ароматичности фракций, что, возможно, связано с накоплением би- и трициклической ароматики в нефтяных дистиллятах.

Таблица 3.14 – Электронные параметры нефтяных дистиллятов

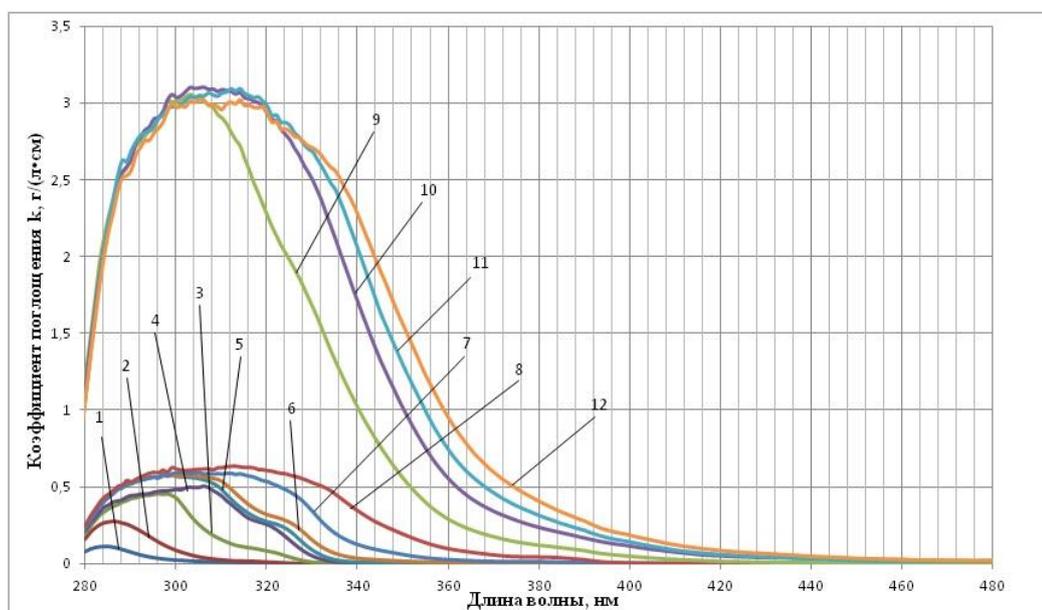
№	Диапазон кипения, °С	ИСО (к) _{280-780 нм} , 10 ⁻⁷ ·м ³ /кг	ПМЦ, ·10 ¹⁸ спин/г	ПИ, эВ	СЭ, эВ
1	2	3	4	5	6
Ашальчинская исходная нефть					
1	280-300	20,26	–	9,52	0,10
2	340-360	29,78	–	9,42	0,14
3	360-380	33,80	8,9	–	–
4	380-400	38,41	9,5	–	–
Ашальчинская термокрекинговая нефть					
5	200-220	8,50	–	9,46	0,12
6	260-280	21,04	–	9,38	0,16
7	300-320	33,89	–	9,12	0,26
8	340-360	46,67	–	8,88	0,36
9	360-380	62,44	10,9	8,81	0,39
10	380-400	60,33	10,8	8,70	0,44
Астраханская нетермолизованная нефть					
11	280-300	19,05	–	9,22	0,22

Продолжение таблицы 3.14

1	2	3	4	5	6
12	300-320	22,49	–	8,90	0,36
13	320-340	31,02	–	8,94	0,34
14	340-360	32,48	–	8,69	0,44
15	360-380	38,00	8,8	8,65	0,46
16	380-400	43,51	9,4	8,51	0,52
Астраханская термолизованная нефть					
17	280-300	27,95	–	9,04	0,30
18	300-320	35,47	–	8,75	0,42
19	320-340	43,87	–	8,83	0,38
20	340-360	53,58	–	8,65	0,46
21	360-380	59,95	10,7	8,61	0,47
22	380-400	67,59	11,1	8,51	0,52

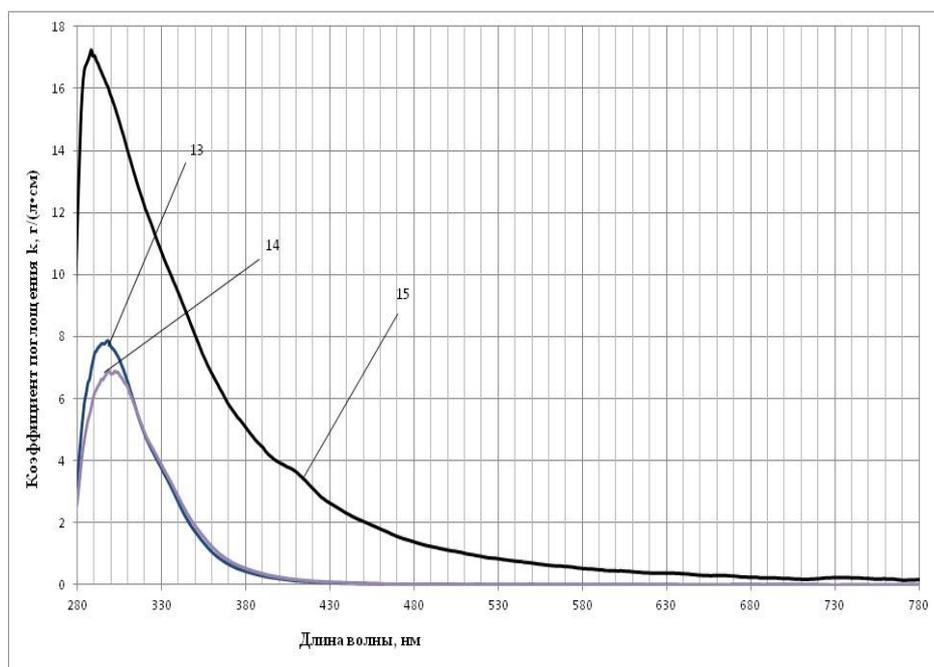
Из приведенных данных следует, что средние ПИ дистиллятов термолизованных ВВН изменяются в диапазоне 8,51-9,46 эВ, а ПИ дистиллятов нетермолизованной нефтей в диапазоне 8,51-9,46 эВ, что свидетельствует об увеличении числа ароматических колец в молекуле, по-видимому, в результате рекомбинации свободных ароматических радикалов ПАУ и АСВ в высококипящих фракциях. Результаты определения количества ПМЦ методом ЭПР показывают изменение концентрации от $8,8 \cdot 10^{18}$ спин/г до $11,1 \cdot 10^{18}$ спин/г в высококипящих фракциях свыше 360 °С, что подтверждает данное предположение.

Аналогичная картина спектров наблюдается для ВВН месторождения Варадеро (Куба) (Рисунок 3.7 и 3.8).



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

Рисунок 3.7 – Электронный спектр поглощения углеводородных фракций с различными диапазонами температур кипений высокосернистой ВВН месторождения Варадеро (Куба)



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

Рисунок 3.8 – Электронный спектр поглощения высококипящих фракций и остатка высокосернистой ВВН месторождения Варадеро

В спектрах образцов фракций (Рисунок 3.7 и 3.8) четко прослеживается батохромный сдвиг (λ_R), обусловленный ростом количества полициклической ароматики, с возрастанием температуры кипения фракции. Во всех спектрах фракций Кубинской нефти диапазон максимумов полос поглощения находится в области 284-314 нм, характерный для $n \rightarrow \pi^*$ -хромофоров гетеросоединений тиофенового, тиолового ряда и азотсодержащих бензоидных структур.

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 (Рисунок 3.8) 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 пере-конденсированных бензольных колец, имеющих максимумы поглощения в интервале 500-700 нм. В электронных спектрах остатка наблюдается полоса $Sore$ при 410 нм. В видимой области спектра наблюдается очень слабая полоса, характерная для ванадилпорфиринов при 530 нм [83].

В Таблице 3.15 приведены средние ПИ и СЭ Кубинской нефти, определенных методом ЭФС, а также данные ЭПР по концентрации ПМЦ в остатках Кубинской нефти.

Таблица 3.15 – Средние ПИ и СЭ высококипящих фракций нефти Варадеро

№	Диапазон кипения, °С	ПМЦ, ·10 ¹⁸ спин/г	ПИ, эВ	СЭ, эВ
1	380-400	10,9	–	–
2	400-420	13,6	8,05	0,70
3	420-440	15,4	8,31	0,60
4	440-460	17,1	8,23	0,63
5	460-480	19,8	7,41	0,97
6	480-500	19,3	–	–
7	Остаток >750	59,2	6,01	1,54

Таким образом, значения ПИ и СЭ свидетельствуют о более высокой ароматичности структур соответствующих фракций Кубинской ВВН по сравнению с Ашальчинской.

Для широких фракций, полученных при разгонке, было определено содержание моно-, би- и полициклических ароматических углеводородов. Количество ароматических углеводородов в образцах определяли методом жидкостной хроматографии по ГОСТ 12916-2008 (Таблица 3.16).

Таблица 3.16 – Общее содержание ароматических углеводородов во фракциях с 150 °С до 350 °С

Ароматические	150-250 °С	250-300 °С	300-350 °С
Моно-ароматические	20,335	29,620	34,540
Би-ароматические	2,788	7,236	9,760
Три-ароматические	0,151	1,045	2,648
Тетра-ароматические	0,001	0,004	0,160
% Всего	23,275	37,905	47,108

Результаты хорошо согласуются с данными спектроскопии.

Полученные результаты подтверждают выводы работы [83], где применена ЯМР и ИК-спектроскопия [161].

3.4 Исследование свойств ВВН с использованием спектроскопических дескрипторов

3.4.1 Дескрипторы определения свойств

Изменения углеводородного сырья в таких процессах, как изменение фракционного состава в процессах компаундирования, висбрекинга, гидрирования и взаимодействия с сольвентами, вызывают изменение в спектрах поглощения, в частности, сдвиг спектра в коротковолновую или длинноволновую область (батохромный сдвиг), а также соответствующее изменение показателя преломления, который чувствителен к изменению состава смеси.

Вероятно, что в качестве дескриптора, указывающего на изменение состава сырья, можно использовать батохромный сдвиг $\Delta\lambda_R$, характеризующий сумму светопоглощения компонентов смеси. Этот сдвиг определяли по смещению спектра в красную область в ряду исследуемых систем:

$$\Delta\lambda_R = \lambda - \lambda_0, \quad (3.6)$$

$\Delta\lambda_R$ – ИБС, нм;

λ – край широкой полосы спектра, нм;

$\lambda_0 = 280$ нм.

В выражение (3.6) $\Delta\lambda_R$ относится не к какому-либо компоненту, а представляет собой усредненное по составу ‘красное смещение’ спектра.

Очевидно, что в процессах, связанных с уменьшением с количеством насыщенных поглощающих свет соединений, $\Delta\lambda_R$ будет смещаться в коротковолновую область спектра. В этой области лучше поглощают замещенные моноароматические углеводороды и, наоборот, в процессах коксования термокрекинга $\Delta\lambda_R$ должен смещаться в длиноволновую область, т.к. эти процессы связаны с накоплением конденсированных полициклических ароматических структур.

Очевидно, что подобным образом будут вести себя средние коэффициенты поглощения и средние показатели преломления, которые связаны между собой соотношением Крамерса-Кронига:

$$n(v_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{vK(v)}{v^2 - v_0^2} dv, \quad (3.7)$$

$$K(v_0) = -\frac{2v_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{n(v)-1}{v-v_0^2} dv, \quad (3.8)$$

где $n(v_0)$ – показатель преломления для любой фиксированной частоты v_0 ;

$K(v)$ – коэффициент поглощения;

n – коэффициент преломления.

Спектры, приведенные на рисунках 3.3-3.6, показывают связь характеристик спектров поглощения и показателей преломления сложных углеводородных систем, к которым относятся нефтяные дистилляты. Интегральное поглощение в спектрах увеличивается одновременно с возрастом n_D^{20} .

Исходя из этого, можно заключить, что коэффициент преломления является также интегральным оптическим дескриптором, поскольку согласно теореме Крамерса-Брюллюэна [27] связан с интегральным показателем поглощения в видимом диапазоне спектра.

Учитывая многокомпонентность углеводородных систем, данные величины интегрируются с учетом функции распределения состава:

$$n = \int_1^N n(N) \cdot f(N) dN, \quad (3.9)$$

$$K = \int_1^N k(N) \cdot f(N) dN, \quad (3.10)$$

где f – плотность распределения состава смеси.

Таким образом, эти величины чувствительны к изменению состава сырья.

Для получения надежных зависимостей необходимы исследования, направленные на поиск взаимосвязи фракционного и химического состава со спектроскопическими дескрипторами.

Спектроскопические дескрипторы рассчитывались по формулам (2.11) и (2.12), приведенным в Главе 2 (Раздел 2.3.1).

Исследованы взаимосвязи ФХС и ИСД согласно линейной зависимости «спектр- свойства»:

$$Z = B_0 + B_1 J_i, \quad (3.11)$$

где Z – ФХС, размерность свойства;

B_0 и B_1 – постоянные коэффициенты взаимосвязи, [размерность свойства], [размерность свойства /размерность дескриптора];

J_i – какой-либо спектроскопический дескриптор.

В случае, когда коэффициенты B_0 и B_1 в (3.11) неизвестны, то рассчитывают обычным методом наименьших квадратов на основе известных

оптических характеристик и ФХС для каждого класса исследуемых углеводородных систем.

Рассмотрены закономерности, имеющие вид многофакторной регрессии (Приложение 1).

$$Z_i = c_0 + c_3 \cdot J_i + c_2 \cdot J_i^2 + c_1 \cdot J_i^3, \quad (3.12)$$

где Z_i – ФХС;

J_i – какой-либо спектроскопический дескриптор (ИАКП, ИСО, интегральный батохромный сдвиг $\Delta\lambda_R$);

c_0, c_1, c_2, c_3 – постоянные для данных систем эмпирические коэффициенты.

Для образцов ВВН исследуется взаимосвязь спектроскопических дескрипторов и таких ФХС как групповой и фракционный состав, коксусемость по Конрадсону, средняя молярная масса и др.

В Таблице 3.17 и 3.18 приведены спектроскопические дескрипторы ВВН и их дистиллятов.

Таблица 3.17 - Данные по спектроскопическим дескрипторам Ашальчинской ВВН

№	Диапазон кипения фракций, °С	$\Theta_{k280-380 \text{ нм}}, 10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$	$\Theta_{k280-420 \text{ нм}}, 10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$	$\Theta_{k280-480 \text{ нм}}, 10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$	$I_{A(\tau)280-380 \text{ нм}}, 10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$
1	2	3	4	5	6
Исходная ВВН					
1	280-300	19,67	81,23	139,90	0,35262
2	300-320	21,75	21,84	21,89	0,28577
3	320-340	26,55	64,19	123,20	0,18621

Продолжение таблицы 3.17

1	2	3	4	5	6
4	340-360	28,77	49,27	107,00	0,07979
5	360-380	32,55	33,43	33,62	0,03677
6	380-400	36,55	32,14	88,79	0,01490
Термолизованная ВВН					
7	220-240	12,62	99,82	158,13	0,54027
8	240-260	16,11	90,50	149,02	0,44039
9	260-280	20,22	20,40	20,59	0,34203
10	280-300	25,11	72,88	131,32	0,26919
11	300-320	32,45	55,34	112,04	0,11864
12	320-340	38,69	39,81	40,16	0,02711
13	340-360	43,31	27,61	82,18	0,00504
14	360-380	55,01	14,14	64,93	0,00007
15	380-400	53,41	58,40	59,24	0,00012

Таблица 3.18 - Данные по спектроскопическим дескрипторам Астраханской ВВН

№	Диапазон кипения фракций, °С	$\Theta_{k280-380\text{нм}}$, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$	$\Theta_{k280-420\text{нм}}$, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$	$\Theta_{k280-480\text{нм}}$, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$	$I_{A(\tau)280-380\text{нм}}$, $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$
1	2	3	4	5	6
Нетермолизованная ВВН					
1	220-240	15,01	15,30	15,58	0,33252
2	240-260	17,86	18,08	18,25	0,34026
3	260-280	22,27	22,56	22,82	0,29530
4	280-300	26,20	26,66	27,09	0,21994
5	300-320	32,43	33,39	34,01	0,06291
6	320-340	40,50	42,28	42,89	0,00877

Продолжение таблицы 3.18

1	2	3	4	5	6
7	340-360	47,65	19,41	69,17	0,00074
8	360-380	52,11	12,85	60,42	0,00013
9	380-400	56,82	64,17	65,89	0,00002
Термолизованная ВВН					
10	220-240	5,74	106,30	164,70	0,57572
11	240-260	12,26	92,41	150,38	0,44254
12	260-280	17,35	17,43	17,49	0,42909
13	280-300	19,11	84,23	144,28	0,38288
14	300-320	22,06	74,87	74,87	0,28495
15	320-340	28,31	29,41	30,14	0,09247
16	340-360	31,16	48,09	105,07	0,07658
17	360-380	36,17	37,81	94,46	0,03412
18	380-400	40,89	42,84	43,26	0,01468

Как следует из данных таблицы дескриптор ИСО, определенный по коэффициенту поглощения в УФ-области спектра, возрастает с ростом температуры начала кипения. Для дескриптора ИАКП, рассчитанного по коэффициенту пропускания в УФ-области спектра, наблюдается уменьшение величины с повышением температуры начала кипения, и для высококипящих фракций его значения являются минимальными, что не противоречит представлению о спектрах многокомпонентных углеводородных систем. Величина поглощения в спектрах углеводородных систем уменьшается по мере продвижения от УФ области к красной области спектра. Поэтому ИАКП является ниспадающей мультипликативной функцией. В отличие от мультикативного дескриптора, ИАКП, ИСО является аддитивной функцией, т.е. является суммой полос спектров. Поэтому ИСО возрастает по мере продвижения спектра в красную область.

Нахождение связи дескрипторов с температурами начала и конца кипения, а также структурно-химическими особенностями фракций являются дальнейшей задачей исследования.

3.4.2 Исследование взаимосвязи фракционного состава высоковязких нефтей и спектроскопических дескрипторов

Для ВВН Ашальчинского и Астраханского месторождения и продуктов их термоллиза исследована связь ИСО с характеристиками фракционного состава - температурой начала и конца кипения и средней молекулярной массой. Обработка экспериментальных данных показывает, что выражения (3.13), (3.14) для этого вида сырья имеют линейный вид:

$$T_{\text{нк}} = d_1 \cdot \theta_{\text{к } 280-380} + d_2, \quad (3.13)$$

$$T_{\text{кк}} = d_3 \cdot \theta_{\text{к } 280-380} + d_4, \quad (3.14)$$

где $T_{\text{нк}}$, $T_{\text{кк}}$ – температура начала и конца кипения, °С;

$\theta_{\text{к}}$ – интегральная сила осциллятора, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$;

d_1, d_2, d_3, d_4 – эмпирические коэффициенты для данного класса нефтей, значения и размерность которых приведены в Таблице 3.20.

В Таблице 3.19 приведена оценка валидности расчетов температуры начала кипения фракций Ашальчинской и Астраханской ВВН.

Таблица 3.19 – Сопоставление адекватности расчетов температуры начала кипения фракций Ашальчинской и Астраханской ВВН

П/П	Диапазон кипения фракций, °С	Температура начала кипения, °С		Отклонение	
		Стандартный метод	По ИСО 280-380 нм (4)	Абсолютное, °С	Относительное, %
фракции Ашальчинской ВВН					
1	280-300	280	283,7	3,7	1,34
2	300-320	300	294,3	5,7	1,92
3	320-340	320	318,5	1,5	0,47
4	340-360	340	329,7	10,3	3,02
5	360-380	360	348,8	11,2	3,10
6	380-400	380	369,0	11,0	2,88
фракции Астраханской ВВН					
7	220-240	220	213,4	6,6	3,02
8	240-260	240	246,3	6,3	2,63
9	260-280	260	272,0	12,0	4,63
10	280-300	280	280,9	0,9	0,33
11	300-320	300	295,8	4,2	1,39
12	320-340	320	327,4	7,4	2,31
13	340-360	340	341,8	1,8	0,53
14	360-380	360	367,1	7,1	1,98
15	380-400	380	391,0	11,0	2,90
Среднее значение				6,7	2,2

Таблица 3.20 – Статистические параметры зависимости (3.13), (3.14) для фракций Ашальчинской и Астраханской ВВН

Физико-химические параметры	Значения постоянных коэффициентов		Коэффициент корреляции R	Среднее отклонение	
	$d_1, d_3, 10^7 \text{ кг} \cdot \text{°С} / \text{м}^3$	$d_2, d_4, \text{°С}$		абс.	отн., %
Температура начала кипения, °С	3,84	168,77	0,98	9,51	3,76
Температура конца кипения, °С	3,55	200,00	0,99	5,93	1,98

Таким образом, по статистическим данным, зависимости (3.10) и (3.11) можно применять для прогнозирования температуры начала и конца кипения фракций ВВН. Это подтверждается значительными коэффициентами корреляции – 0,98 для температуры начала кипения и 0,99 для температуры конца кипения, и допустимой средним абсолютным отклонением – 9,51 °С для температуры начала кипения и 5,93 °С для температуры конца кипения и средним относительным отклонением – 3,76 и 1,98 соответственно.

Установлена связь температур начала и конца кипения с ИСО для Ашальчинской и Астраханской нефти, которая имеет вид (3.15):

$$T_i = a_0 + a_3 \cdot \theta_k + a_2 \cdot \theta_k^2 + a_1 \cdot \theta_k^3, \quad (3.15)$$

где T_i – температура начала или конца кипения фракций, °С;

θ_k – ИСО в диапазоне 280-420 нм, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$;

a_0, a_1, a_2, a_3 – эмпирические коэффициенты для данного класса нефтей, значения и размерности которых приведены в Таблице 3.21.

Таблица 3.21 – Статистические параметры зависимости (3.15)

Коэффициенты зависимостей (2) и (3)		Коэффициент корреляции, R	Среднее отклонение	
			Абс., °С	Отн., %
Температура начала кипения				
$a_0, ^\circ\text{C}$	94,775	0,97	11,24	3,90
$a_1, 10^{21} \cdot \text{кг}^3/\text{м}^9 \cdot ^\circ\text{C}$	0,0009			
$a_2, 10^{14} \cdot \text{кг}^2/\text{м}^6 \cdot ^\circ\text{C}$	-0,2076			
$a_3, 10^7 \cdot \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$	13,295			
Температура конца кипения				
$a_0, ^\circ\text{C}$	114,770	0,97	11,24	3,64
$a_1, 10^{21} \cdot \text{кг}^3/\text{м}^9 \cdot ^\circ\text{C}$	0,0009			
$a_2, 10^{14} \cdot \text{кг}^2/\text{м}^6 \cdot ^\circ\text{C}$	-0,2076			
$a_3, 10^7 \cdot \text{кг}/(\text{м}^3 \cdot ^\circ\text{C})$	13,295			

Полученная зависимость (3.15) между температурами кипения фракций и ИСО, определенной по коэффициенту поглощения в спектральном

диапазоне 280-420 нм, имеет высокий коэффициент корреляции – 0,97. Абсолютная ошибка составляет 11,24 °С, относительная ошибка для температуры начала кипения – 3,90%, для температуры конца кипения – 3,64 соответственно.

Итак, полученные зависимости могут быть применены для оценки температуры начала и конца кипения нефтяных фракций.

3.4.3 Исследования связи фракционного состава и ИАКП для образцов Ашальчинской и Астраханской ВВН

Для фракций ВВН Ашальчинского и Астраханского месторождения и продуктов их термоллиза исследована связь ИАКП (3.16) и фракционного состава – температура начала и конца кипения (3.17) – (3.18):

$$I_{A(\tau)280-380 \text{ нм}} = \int_{n_2}^{n_1} \int_{380}^{280} \tau(\lambda) \cdot \tau(\lambda + \Delta\lambda) d\lambda dn, \quad (3.16)$$

$$T_{\text{нк}} = \alpha_0 + \alpha_1 \cdot A_c(\tau)_{280-380 \text{ нм}}, \quad (3.17)$$

$$T_{\text{кк}} = \beta_0 + \beta_1 \cdot A_c(\tau)_{280-380 \text{ нм}}, \quad (3.18)$$

где $I_{A(\tau)}$ – ИАКП, рассчитанный по коэффициенту пропускания (τ) (280-380 нм). Учитывая безразмерность коэффициента пропускания, размерность дескриптора ИАКП, в этом случае, в нм.

$T_{\text{нк}}, T_{\text{кк}}$ – температура начала и конца кипения, °С;

$\alpha_0, \beta_0, \alpha_1, \beta_1$ – эмпирические коэффициенты, которые имеют размерность °С и °С /нм, соответственно.

Обработка экспериментальных данных показывает, что выражения (3.11), (3.12) для этого вида сырья имеет линейный вид (Рисунок 3.9 и 3.10).

Сопоставление расчетов по найденным зависимостям (3.17), (3.18) со стандартным приведено в Таблице 3.23 и 3.24. Результаты статистической обработки данных приведены в Таблице 3.22.

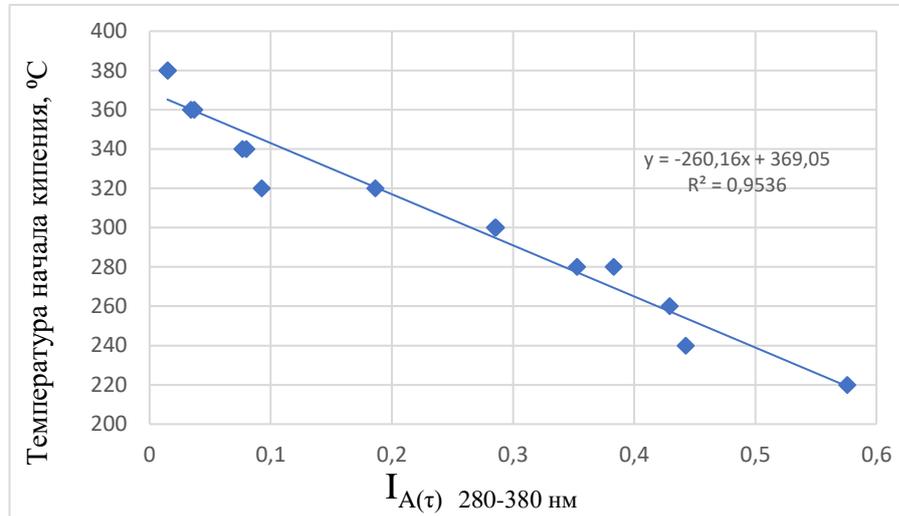


Рисунок 3.9 – Зависимость температуры начала кипения от ИАКП, рассчитанной по спектрам в УФ диапазоне 280-380 нм, для фракций нетермолизованной Ашальчинской и Астраханской ВВН

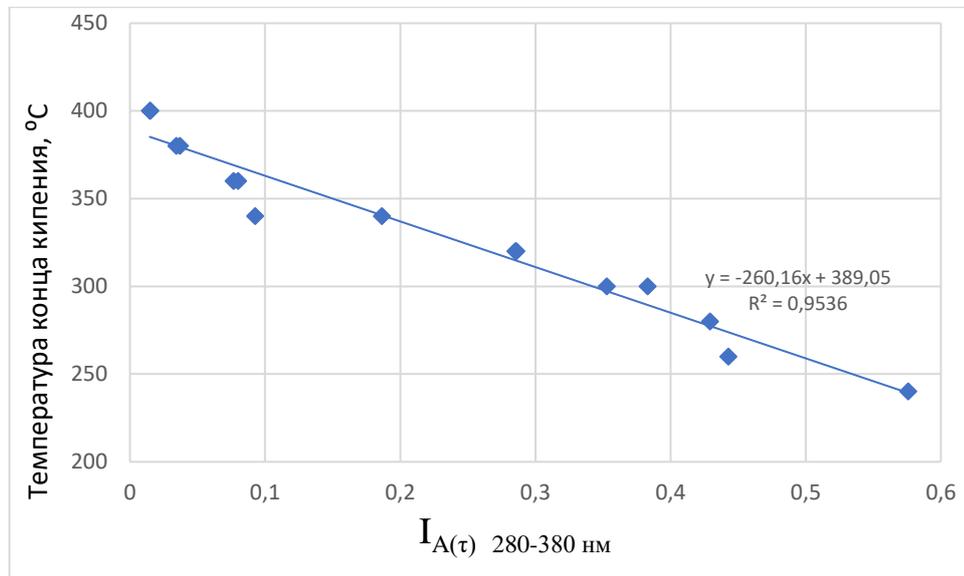


Рисунок 3.10 – Зависимость температуры конца кипения от ИАКП, рассчитанной по спектрам в УФ диапазоне 280-380 нм, для фракций нетермолизованной Ашальчинской и Астраханской ВВН

Таблица 3.22 – Статистические характеристики линейных зависимостей (3.17), (3.18)

Структурно-химические параметры	Значения коэффициентов		Коэффициент корреляции, R	Средние отклонения	
	$\alpha_0, \beta_0,$ °C	$\alpha_1, \beta_1,$ $10^9 \text{ м} \cdot \text{°C}$		абс., % масс.	отн. %
Температура начала кипения, °C	369,0453	-260,1572	0,98	7,61	2,43
Температура конца кипения, °C	389,0453	-260,157	0,98	7,61	2,28

Таблица 3.23 – Сопоставление адекватности расчетов температуры начала кипения фракций Ашальчинской и Астраханской нефти

п/п	Диапазон кипения фракций, °C	Температура начала кипения, °C		Средние отклонения	
		по ASTM D 2892-18	По $I_{A(T)}$ 280-380 нм	Абс., °C	Отн., %
1	2	3	4	5	6
фракции Ашальчинской ВВН					
1	280-300	280	277	2,69	0,96
2	300-320	300	295	5,30	1,77
3	320-340	320	321	0,60	0,19
4	340-360	340	348	8,29	2,44
5	360-380	360	359	0,52	0,14
6	380-400	380	365	14,83	3,90
фракции Астраханской ВВН					
7	220-240	220	219	0,73	0,33
8	240-260	240	254	13,92	5,80

Продолжение таблицы 3.23

1	2	3	4	5	6
9	260-280	260	257	2,58	0,99
10	280-300	280	269	10,56	3,77
11	300-320	300	295	5,09	1,70
12	320-340	320	345	24,99	7,81
13	340-360	340	349	9,12	2,68
14	360-380	360	360	0,17	0,05
15	380-400	380	365	14,77	3,89
Среднее значение				7,61	2,43

Таблица 3.24 – Сопоставление адекватности расчетов температуры конца кипения фракций Ашальчинской и Астраханской нефти

п/п	Диапазон кипения фракций, °С	Температура конца кипения, °С		Средние отклонения	
		по ASTM D 2892-18	По I _{A(t)} 280-380 нм	Абс., °С	Отн., %
1	2	3	4	5	6
фракции Ашальчинской ВВН					
1	280-300	300	297	2,69	0,90
2	300-320	320	315	5,30	1,66
3	320-340	340	341	0,60	0,18
4	340-360	360	368	8,29	2,30
5	360-380	380	379	0,52	0,14
6	380-400	400	385	14,83	3,71
фракции Астраханской ВВН					
7	220-240	240	239	0,73	0,31
8	240-260	260	274	13,92	5,35
9	260-280	280	277	2,58	0,92

Продолжение таблицы 3.24

1	2	3	4	5	6
10	280-300	300	289	10,56	3,52
11	300-320	320	315	5,09	1,59
12	320-340	340	365	24,99	7,35
13	340-360	360	369	9,12	2,53
14	360-380	380	380	0,17	0,04
15	380-400	400	385	14,77	3,69
Среднее значение				7,61	2,28

Согласно полученным данным, коэффициент корреляции найденных закономерностей находится в пределах 0,98. Абсолютное отклонение – 7,61 °С, относительное отклонение для температуры начала кипения составляет 2,43%, а для температуры конца кипения – 2,28%. Из этого следует, что найденные зависимости адекватно отражают связь спектрального дескриптора ИАКП и температуры начала и конца кипения фракций Ашальчинской и Астраханской нефти и могут быть применены для оценки фракционного состава ВВН.

3.4.4 Исследования связи фракционного состава и дескриптора батохромного сдвига для образцов Кубинской нефти

Для высоковязкой и высокосернистой нефти месторождения Варадеро (Куба) с применением дескриптора батохромного сдвига $\Delta\lambda_R$ установлена закономерность связи этой характеристики с температурами начала и конца кипения:

$$T_i = d_{0i} + d_{1i} \cdot \theta_k + d_{2i} \cdot \Delta\lambda_R, \quad (3.19)$$

T_i – температура начала или конца кипения фракций, °С;

θ_k – ИСО, определенное в диапазоне 280-420 нм, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$;

d_{0i} , d_{1i} , d_{2i} – эмпирические коэффициенты для данного класса нефтей, значения и размерность которых приведены в таблице 3.26;

$\Delta\lambda_R$ – ИБС, 10^{-9} м или нм.

Таблица 3.25– Данные по спектроскопическим дескрипторам фракций ВВН месторождения Варадеро (Куба)

Диапазон кипения фракции, °С	ИСО в спектральном диапазоне 280-420 нм $\theta_k_{280-420 \text{ нм}}, 10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$	Батохромный сдвиг λ_R , 10^{-9} м
180-200	1,88	325
200-220	4,74	327
220-240	12,04	332
240-260	18,27	338
260-280	21,37	340
280-300	23,04	360
300-320	29,65	390
320-340	38,30	400
380-400	155,93	413
400-420	191,36	430
420-440	204,13	430
440-460	212,57	430
460-480	393,36	430
480-500	378,28	430

Таблица 3.26 – Статистические параметры зависимости (3.19) для фракций ВВН месторождения Варадеро (Куба)

ФХС T_i , °С	d_{0i} , °С	d_{1i} , $10^7 \cdot \text{кг} \cdot$ $\text{С} / \text{м}^3$	d_{2i} , $10^9 \cdot$ $^\circ\text{С}/\text{м}$	Коэффициент корреляции, R	Ср.отн. отклонение, %
Температура начала кипения,	-268,75	1,461	0,292	0,99	3,39
Температура конца кипения, °С	-248,75	1,461	0,292	0,99	3,88

Из таблицы следует, что эмпирическая зависимость (3.19), связывающая температуру кипения и ИСО, имеет адекватный характер и может быть использована для приближенной оценки температуры начала и конца кипения дистиллятов средних и высококипящих фракций Кубинской нефти.

3.5 Исследование взаимосвязи структурно-химического состава высоковязких нефтей и спектроскопических дескрипторов

В работе исследованы взаимосвязи между структурно-химическими параметрами и спектральными дескрипторами спектров в УФ и видимой области для фракций Ашальчинской и Астраханской ВВН.

Определены структурные характеристики дистиллятных фракций из различных ВВН и продуктов их термолиза с применением метода «n-d-M». В процессе работы выполнено исследование структурно-группового состава фракций, выкипающих в пределах 220-400°C, с применением метода «n-d-M». Результаты представлены в Таблицах 3.27 и 3.28.

Таблица 3.27 – Результаты исследования фракций Ашальчинской нефти методом «n-d-M»

Диапазон кипения фракций, °С	Нетермолизованная нефть				
	Молекулярная масса, моль	Коэффициент преломления n_D^{20}	Количество ароматических структур C_A , % масс.	Количество нафтеновых структур C_H , % масс.	Количество парафиновых структур C_n , % масс.
1	2	3	4	5	6
220-240	180	1,463	6,6	47,6	45,8
240-260	195	1,471	9,6	42,7	47,7
260-280	212	1,480	13,4	36,0	50,6
280-300	231	1,486	15,8	32,2	52,0

Продолжение таблицы 3.27

1	2	3	4	5	6
300-320	250	1,493	17,0	29,9	53,1
320-340	271	1,502	19,7	26,3	54,0
340-360	294	1,509	22,2	21,9	55,9
360-380	317	1,515	22,5	22,6	54,9
380-400	343	1,519	23,4	27,1	49,5
Продукт термоллиза					
220-240	180	1,467	13,1	38,4	48,5
240-260	195	1,477	15,0	36,6	48,4
260-280	211	1,489	20,1	29,1	50,8
280-300	229	1,497	21,7	27,8	50,5
300-320	250	1,502	22,1	25,4	52,5
320-340	269	1,512	26,2	20,3	53,5
340-360	290	1,522	28,6	18,8	52,6
360-380	314	1,532	34,0	9,7	56,3
380-400	339	1,537	35,8	6,4	57,8

Таблица 3.28 – Результаты исследования фракций Астраханской нефти методом «n-d-M»

Диапазон кипения фракций, °С	Нетермоллизованная нефть				
	Молекулярная масса, моль	Коэффициент преломления n_D^{20}	Количество ароматических структур C_A , % масс.	Коли- чество нафтеновых структур C_H , % масс.	Коли- чество парафино- вых структур C_n , % масс.
1	2	3	4	5	6
220-240	180	1,461	3,0	55,8	41,1
240-260	196	1,467	6,2	49,9	43,9
260-280	213	1,473	8,6	44,8	46,6
280-300	232	1,479	10,5	41,6	48,0
300-320	252	1,485	12,2	38,6	49,2

Продолжение таблицы 3.28

1	2	3	4	5	6
320-340	273	1,490	12,3	40,2	47,4
340-360	296	1,496	14,7	35,5	49,8
360-380	321	1,500	15,1	34,6	50,3
380-400	348	1,505	16,6	32,6	50,8
Продукт термолиза					
220-240	180	1,463	10,7	42,5	46,8
240-260	196	1,470	12,9	38,3	48,9
260-280	213	1,477	15,0	35,1	49,9
280-300	231	1,485	16,8	33,8	49,4
300-320	252	1,489	17,0	32,5	50,5
320-340	273	1,497	19,7	29,2	51,1
340-360	296	1,508	25,9	18,4	55,7
360-380	320	1,513	26,3	18,3	55,4
380-400	345	1,517	26,8	17,9	51,1

Из данных Таблиц 3.27 и 3.28 следует, что при термолизе дистиллятных фракций продукта термолиза образцов ВВН Ашальчинского месторождения повышают степень ароматичности (C_A), которая составляет 13,1-35,8, для образцов же Астраханской нефти составляет от 10,7% масс. до 26,8% масс., по сравнению с нетермолизированными ВВН, значения степени ароматичности для которых составляет 6,6-23,4% масс. для Ашальчинской ВВН и 3,0-16,6% масс. для Астраханской ВВН. Число нафтеновых структур во фракциях термолизированных ВВН уменьшается по сравнению с их содержанием во фракциях исходных ВВН.

В исследование [163] установлено, что при термолизе метастабильных соединений высокосернистой нефти деструкции подвергаются сульфиды, которые имеют минимальные значения энергии химической связи.

В ходе экспериментов для фракций Ашальчинской нефти установлены линейные закономерности, связывающие ИСО со структурно-групповыми

характеристиками – количество парафинового, нафтенового и ароматического углерода в бензольных кольцах [164] (Рисунок 3.11, 3.12):

$$C_A = b_{11} \cdot \theta + b_{12}, \quad (3.20)$$

$$C_H = b_{21} \cdot \theta + b_{22}, \quad (3.21)$$

где C_i – структурные параметры, характеризующие количества ароматических или нафтеновых групп, % масс.;

b_{11} и b_{21} – эмпирические коэффициенты, имеющие размерность $\cdot\% \text{ масс.} \cdot 10^7 \cdot \text{кг} / \text{м}^3$;

b_{12} и b_{22} – эмпирические коэффициенты, имеющие размерность в % масс.

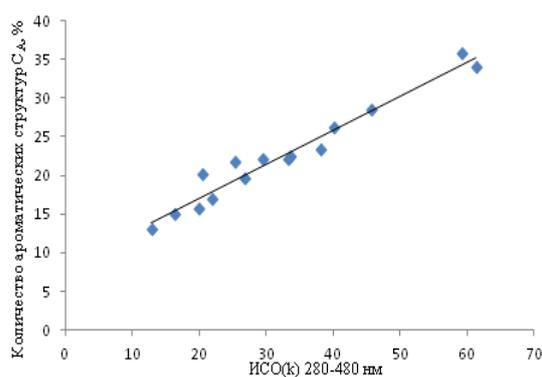


Рисунок 3.11 – Зависимость количества ароматических структур от ИСО, рассчитанной по спектрам в диапазоне 280-480 нм

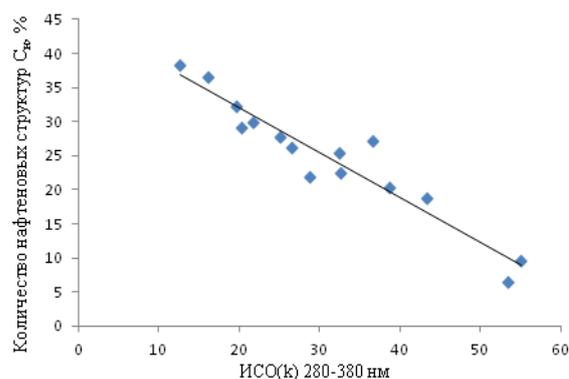


Рисунок 3.12 – Зависимость количества нафтеновых структур от ИСО, рассчитанной по спектрам в диапазоне 280-380 нм

Кроме этого, установлены зависимости между количеством структур в нефтяных фракциях и интегральными спектральными дескрипторами (ИСО и ИАКП), рассчитанными в УФ области:

$$C_A = b_{10} + b_{11} \cdot \theta + b_{12} \cdot I_A, \quad (3.22)$$

$$C_H = b_{20} + b_{21} \cdot \theta + b_{22} \cdot I_A, \quad (3.23)$$

$$C_{II} = 100 - (C_A + C_H), \quad (3.24)$$

где C_A , C_H , C_{II} – количество ароматических, нафтеновых и парафиновых структур, % масс.;

θ_k – ИСО, рассчитанная по коэффициенту поглощения в диапазоне 280-380 нм, $10^{-7} \cdot \text{м}^3/\text{кг}$;

$I_{A(k)}$ – ИАКП, рассчитанный по коэффициенту поглощения в диапазоне 280-380 нм, $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$;

b_{10} , b_{20} – эмпирические коэффициенты, имеющие размерность, % масс.;

b_{11} , b_{21} – эмпирические коэффициенты, имеющие размерность, % масс. $\cdot 10^7 \cdot \text{кг}/\text{м}^3$;

b_{12} , b_{22} – эмпирические коэффициенты, имеющие размерность, % масс. $\cdot 10^5 \cdot \text{кг}^2/\text{м}^5$;

В Таблице 3.29 и 3.30 приведены значения и размерности коэффициентов зависимостей (3.22) - (3.24) для доли аренов, нафтенов и насыщенных углеводородов.

Таблица 3.29 – Статистические характеристики зависимостей (3.22) - (3.24) для Ашальчинской ВВН

Структурные параметры, C_i	Значения коэффициентов			Коэффициент корреляции,	Средн. Откл.	
	b_{i0} , % масс.	b_{i1} , $10^7 \cdot \text{кг}/\text{м}^3 \cdot \% \text{ масс.}$	b_{i2} , $10^5 \cdot \text{кг}^2/\text{м}^5 \cdot \% \text{ масс.}$		Абс., % масс.	Отн., %
1	2	3	4	5	6	7
Количество ароматических структур, % масс	7,52	0,475	8,852	0,98	0,92	4,46

Продолжение таблицы 3.29

1	2	3	4	5	6	7
Количество нафтеновых структур, % масс.	44,504	-0,637	-12,82	0,98	1,32	5,52
Количество парафиновых структур, % масс.	-	-	-	-	1,38	2,62

Таблица 3.30 – Статистические характеристики зависимостей (3.22) - (3.24) для Астраханской ВВН

Структурные параметры, C_i	Значения коэффициентов			Коэффициент корреляции	Среднее откл.	
	b_{i0} , % масс.	b_{i1} , $10^7 \cdot \text{кг}/\text{м}^3 \cdot \% \text{ масс.}$	b_{i2} , $10^5 \cdot \text{кг}^2/\text{м}^5 \cdot \% \text{ масс.}$		Абс., % масс.	Отн., %
Количество ароматических структур, % масс	1,688	0,447	21,36	0,96	1,5	12,31
Количество нафтеновых структур, % масс.	56,329	-0,697	-36,15	0,96	2,53	7,83
Количество парафиновых структур, % масс.	-	-	-	-	1,30	2,67

Обработка данных методом наименьших квадратов показывает, что среднее абсолютное отклонение количества ароматических структур для Ашальчинской ВВН составляет 0,92 %масс., для Астраханской ВВН – 1,5 %масс. Среднее относительное отклонение – 4,46 % для Ашальчинской ВВН и 12,31 % для Астраханской ВВН.

Среднее абсолютное отклонение определения количества нафтеновых структур составляет 1,32 % масс. для Ашальчинской ВВН и 2,53 % масс. для

Астраханской ВВН соответственно. Коэффициенты корреляции для зависимостей количества ароматических и нафтеновых структур для Ашальчинской ВВН – 0.98, а Астраханской ВВН – 0.96 соответственно. Средние абсолютные отклонения для определения парафиновых структур для Ашальчинской ВВН составляет 1,38 % масс., для Астраханской ВВН – 1,30 % масс.

Сопоставляя данные рефрактометрии (Таблица 3.7, 3.8, 3.10, 3.11) и данные ЭПР (Таблица 3.14), можно отметить, что термолиз ВВН сопровождается ростом концентрации ПМЦ, что соответствует современным представлениям о гомолитическом расщеплении слабых углеродных связей в процессе термолиза при температуре свыше 400 °С, который сопровождается появлением трициклической ароматики в высококипящих фракциях. Это явление можно объяснить гомолитическим распадом молекул асфальтенов, которые содержат конденсированные нафтено-ароматические структуры с ослабленной С-С связями между нафтено-ароматическими ядрами. Данное предположение не противоречит представлениям о существовании в молекулах асфальтенов структур типа архипелаг [166-168].

Выводы по главе 3

1. Для оценки ФХС углеводородного сырья впервые предложено использовать дескрипторный подход с использованием дескриптора интегрального автокорреляционного параметра, а также дескриптора батохромного сдвига. Показана эффективность применения этих дескрипторов, а также стандартного показателя преломления n_D^{20} и молярной рефракции для оценки ФХС обычных и термолизированных дистиллятов ВВН.
2. Показано, что дескрипторы, полученные рефрактометрией, позволяют прогнозировать вязкость, молярную массу дистиллятов ВВН.
3. Установлено, что интегральные спектроскопические дескрипторы позволяют прогнозировать температуры начала и конца кипения дистиллятов ВВН. Для Ашальчинской и Астраханской ВВН средняя абсолютная ошибка

определения по ИСО (280-380 нм) температуры начала и конца кипения составляет 9,51 °С и 5,93 °С соответственно. Средние относительные отклонения – 3,76% и 1,98%, а коэффициент корреляции – 0,98 и 0,99 соответственно. Коэффициент корреляции для зависимости характеристик фракционного состава от дескриптора ИАКП составляет 0,98, абсолютное отклонение – 7,61 °С.

Обнаружена зависимость характеристик фракционного состава нефти Варадеро (Куба) от ИСО в диапазоне 280-420 нм и дескриптора батохромного сдвига. Коэффициенты корреляции составляют 0,99 и 0,98, средние относительные отклонения – 3,39% и 3,88% соответственно

4. Установлены закономерности, связывающие ИСД со структурно-химическими характеристиками дистиллятов ВВН, такими, как количества ароматических структур, содержание нафтеновых и парафиновых углеводородных структур по дескрипторам ИСО и ИАКП в УФ области спектра. Среднее абсолютное отклонение оценки количества ароматических структур для Ашальчинской ВВН составляет 0,92% масс., для Астраханской ВВН – 1,5% масс. Средние абсолютные отклонения для оценки количества нафтеновых структур не превышают для Ашальчинской ВВН 1,32% масс. и 2,53% масс. для Астраханской ВВН. Средние абсолютные отклонения для оценки количества парафиновых структур для Ашальчинской ВВН составляет 1,38% масс., для Астраханской ВВН – 1,30% масс.

5. Установлены адекватные нелинейные зависимости между кинематической вязкостью дистиллятов ВВН и молярным коэффициентом рефракции. Кроме того, обнаружены линейные зависимости средней молекулярной массы дистиллятов ВВН от показателя преломления n_D^{20} . Доказано существование зависимости температуры начала кипения дистиллятов термолизированных и исходных ВВН от молярной рефракции.

6. Установленные взаимосвязи ИАКП с совокупностью ФХС углеводородного сырья статистически обоснованы и могут быть использованы при подготовке и первичной переработки нефти.

ГЛАВА 4 ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОКИПАЮЩИХ ДИСТИЛЛЯТОВ, НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ И АСФАЛЬТЕНОВ С ИНТЕГРАЛЬНЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМ ДЕСКРИПТОРОМ

Проблема исследования ФХС нефтяных остатков прямогонного и вторичного происхождения, а также изучения свойств их основных групповых компонентов смол и асфальтенов в последние годы приобретает особую актуальность. Это обусловлено необходимостью решения проблемы глубокой переработки нефти за счет использования различных нефтяных остатков и высококипящих дистиллятов в качестве сырья для производства кокса в процессах замедленного коксования. Кроме того, нефтяные остатки являются сырьем для производства битумов и различных пеков.

В качестве ФХС, характеризующих высококипящие нефтяные фракции и остатки, нами рассмотрены: коксуемость по Конрадсону, относительная плотность и такие трудно и длительно определяемые свойства как среднечисловая молекулярная масса (по данным криоскопии в нафталине), энергия когезии нефтяных дисперсных систем (НДС), определяемая по закону Арениуса через энергию активации вязкого течения. Кроме того, рассмотрены средние энергии ионизации и сродства к электрону соединений нефтяных дисперсных систем, калиброванных по интегральной силе осциллятора.

4.1 Исследование взаимосвязи физико-химических свойств прямогонных нефтяных остатков по спектроскопическим дескрипторам

Рассмотрена взаимосвязь, упомянутых выше, ФХС с ИАКП для мазутов, гудронов, асфальтов пропановой деасфальтизации и остаточных битумов. В Таблице 4.1 приведены отдельные ФХС объектов исследования.

Таблица 4.1 – ФХС остаточных битумов и прямогонных остатков

Прямогонные остатки	T _p по КИШ, °C	Молекулярная масса, а.м.е.	Коксуемость по Конрадсону, % масс.	Энергия когезии, кДж/моль
Остаточные битумы				
1	2	3	4	5
Остаточный западносибирской нефти	43	706	15,1	33,4
Компаудированный (образец 1)	41	700	16,4	33,6
Компаудированный (образец 2)	33	717	15,8	36,2
Компаудированный (образец 3)	41	911	23,1	50,0
Компаудированный (образец 4)	39	796	16,8	38,3
Компаудированный (образец 5)	34	910	20,8	43,6
Арланской нефти	48	597	14,1	26,5
Суторинской нефти	42	927	22,1	46,5
Западносибирской нефти (образец 1)	45	761	17,3	40,1
Западносибирской нефти (образец 2)	47	885	21,5	44,6
Мазуты				
Западносибирской нефти	-	601	13,4	24,4
Иракской нефти (образец 1)	-	605	12,8	25,5
Иракской нефти (образец 2)	-	599	13,3	25,8
Иракской нефти (образец 3)	-	487	8,4	14,2
Иракской нефти (образец 4)	-	478	7,9	14,0
Котуртепинской нефти	-	421	5,1	7,7
Атырауского НПЗ (Казахстан)	-	532	8,7	15,7

Продолжение таблицы 4.1

1	2	3	4	5
Карачаганакского конденсата (Казахстан)	-	361	2,4	1,5
Новоуфимского НПЗ	-	459	7,6	12,7
Туркменбашинского НПЗ (Туркмения)	-	374	3,3	3,5
Гудрон				
Новобакинского НПЗ (Айзербайджан)	-	645	14,2	27,4
Туркменбашинского НПЗ (Туркмения)	-	480	9	15,3
Новоуфимского НПЗ	-	563	13,5	25,1
Новоуфимского НПЗ	-	624	14,6	28,6

Спектры прямогонных остатков приведены в Приложении 2. Обработка спектров прямогонных остатков проводилась по методике, описанной в главе 2. Проведенные исследования указывают на существование общей закономерности (Рисунки 4.1 – 4.3), характерной для ряда ФХС остатков:

$$Z = \gamma_0 + \gamma_1 \cdot I_{A(k) 280-780 \text{ нм}}, \quad (4.1)$$

где Z – ФХС: средняя молекулярная масса, коксуемость по Конрадсону, % масс, или энергия когезии, кДж/моль;

$I_{A(k)280-780\text{нм}}$ – дескриптор ИАКП, рассчитанный по коэффициенту поглощения в диапазоне 280-780 нм, $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$;

γ_0, γ_1 – эмпирические коэффициенты зависимости, которые зависят от свойства данного класса веществ, размерность свойства, $(10^5 \cdot \text{кг}^2 \cdot \text{размерность свойства}) / \text{м}^5$.

На Рисунках 4.1-4.3 приведены зависимости ФХС: средней молекулярной массы, коксуемости по Конрадсону и энергии когезии от ИАКП, рассчитанного в диапазоне 280-780 нм для прямоугольных остатков.

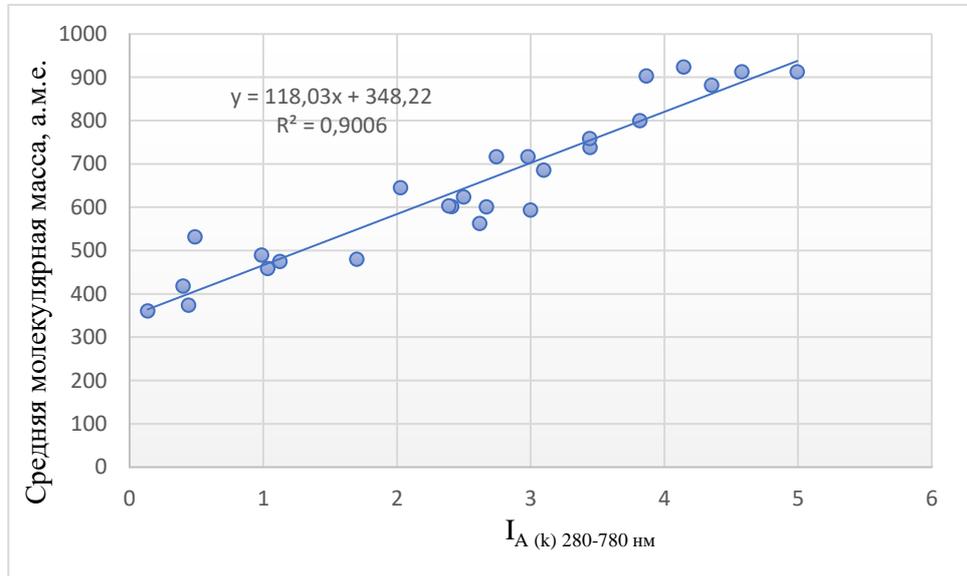


Рисунок 4.1 – Зависимость средней молекулярной массы от ИАКП для нефтяных остатков и остаточных битумов

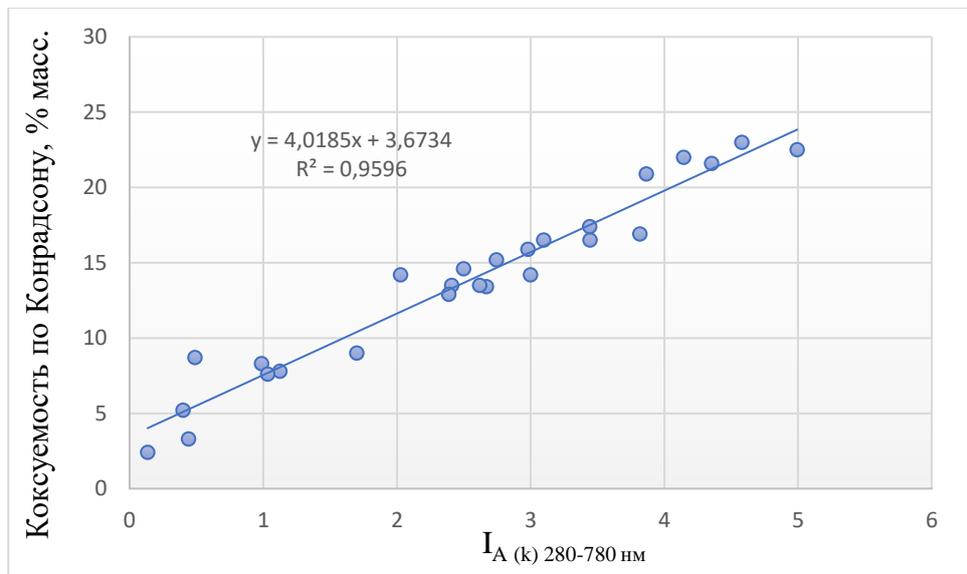


Рисунок 4.2 – Зависимость коксуемости по Конрадсону от ИАКП для прямоугольных нефтяных остатков и остаточных битумов

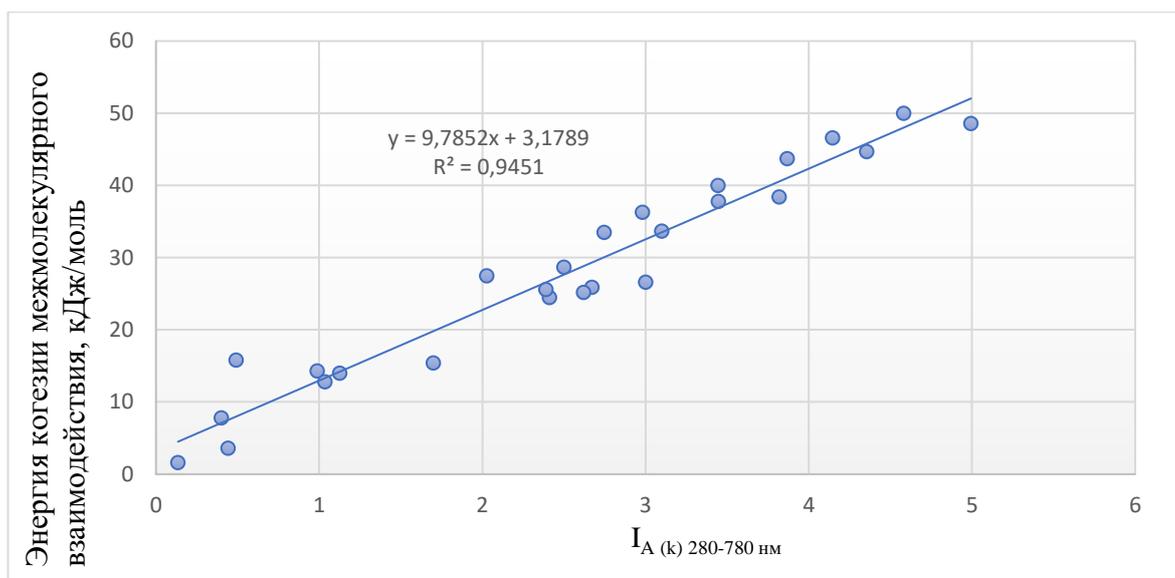


Рисунок 4.3 – Зависимость энергии когезии от ИАКП для прямогонных нефтяных остатков и остаточных битумов

Как следует из рисунков, зависимости имеют линейный характер. Результаты статистической обработки данных приведена в Таблице 4.2.

Таблица 4.2 Статистические характеристики зависимости (4.1)

ФХС	Коэффициенты зависимости (4.1)		Коэффициент корреляции, R	Отклонение	
	γ_0 , размерность ФХС	γ_1 , ($10^5 \cdot \text{кг}^2 \cdot$ Размерность ФХС) / м^5		Абс., в ед. изм. ФХС	Отн., %
Средняя молекулярная масса, а.м.е.	348,22	118,03	0,95	35	5,69
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	3,47	4,08	0,97	0,89	10,00
Энергия когезии, кДж/моль	3,1789	9,7852	0,97	2,32	17,94

Из данных Таблицы 4.2 следует, что для исследуемых по зависимостям (4.1) ФХС наблюдаются высокие значения коэффициентов линейной

корреляции и сравнительно небольшие средние отклонения расчетов от экспериментов. Это дает возможность надежной оценки свойств нефтяных остатков.

Таким образом, существует возможность приближенной оценки ФХС прямогонных остатков, таких, как остаточные битумы, гудроны, мазуты и смеси на их основе, например, котельные топлива.

4.2 Исследование взаимосвязи физико-химических свойств крекинг-остатков и малосернистых газойлей по спектроскопическим дескрипторам

Дистиллятные крекинг-остатки и малосернистые газойли являются сырьем для производства нефтяного игольчатого кокса, который широко используется для производства графитированных электродов сталелитейной и алюминиевой промышленности, поэтому прогнозирования их ФХС имеет важное значение для процесса коксования.

Рассмотрена взаимосвязь ФХС, полученных в работе [170], для остатков первичной переработки, а также для изученных нами малосернистых газойлей и дистиллятных крекинг-остатков с ИАКП. В Таблице 4.3 приведены ФХС объектов исследования.

Спектры остатков и дистиллятных крекинг-остатков и малосернистых газойлей приведены в Приложении 3.

Результаты обработки данных по ФХС и ИАКП (определенная в диапазоне 280-780 нм) методом наименьших квадратов приведены на Рисунках 4.4-4.7.

Таблица 4.3 – ФХС термообработанных остатков, дистиллятных крекинг-остатков и малосернистых газойлей

УВС	Относительная плотность	Средняя молекулярная масса, а.м.е.	Коксуемость по Конрадсону, % масс.	Энергия когезии, кДж/моль
1	2	3	4	5
Смеси				
ДКО ЗСН* и ГКН** (1:1)	0,963	491	10,5	22,1
ДКО ЗСН* и ГКН** (1:4)	0,953	494	10,6	19,2
ДКО ЗСН* и ГКО (2:3)	0,957	508	11,2	20,4
Гидроочищенных дистиллятных фракций ЗСН	0,986	573	16,3	31,1
КО*** ЗСН и ТГКК**** (9:1)	0,951	531	9,8	17,9
КО ЗСН и ТГКК (19:1)	0,942	487	7,8	13,4
КО и легкого газойля (19:1)	0,948	530	10,4	18,9
КО варьеганской нефти	0,940	455	7,3	11,6
Остатки				
Гидроочистки дистиллятной фракции ЗСН	1,037	759	26,1	50,5
Малосернистый дистиллят туркменской нефти	0,984	584	16,4	30,5
Гидроочищенный дистиллят ЗСН	0,977	533	14,3	26,3
Гидроочищенный дистиллят термокрекинга ЗСН	0,985	614	21,2	43,7
Гидроочищенный дистиллят термокрекинга ЗСН	1,009	728	20,7	41,2
Вакуумный газойль ЗСН	0,942	428	6,6	10,3

Продолжение таблицы 4.3

1	2	3	4	5
Термокрекинга смеси исходного и гидроочищенного дистиллята ЗСН	0,971	521	13,5	24,6
Термокрекинга гидроочищенных экстрактов ЗСН	0,991	583	17,4	34,0
Термокрекинга экстрактов ЗСН	1,002	810	21,4	40,8
Термокрекинга гидроочищенных экстрактов ЗСН	0,978	542	14,8	27,8
Гидроочищенный дистиллят и ЗСН	0,968	532	14,0	25,6

*ДКО ЗСН- дистиллятного крекинг-остатка западносибирской нефти

**ГКН - гудрона котуртепинской нефти

***КО – крекинг остатка

****ТГКК – тяжелый газойль кат. крекинга

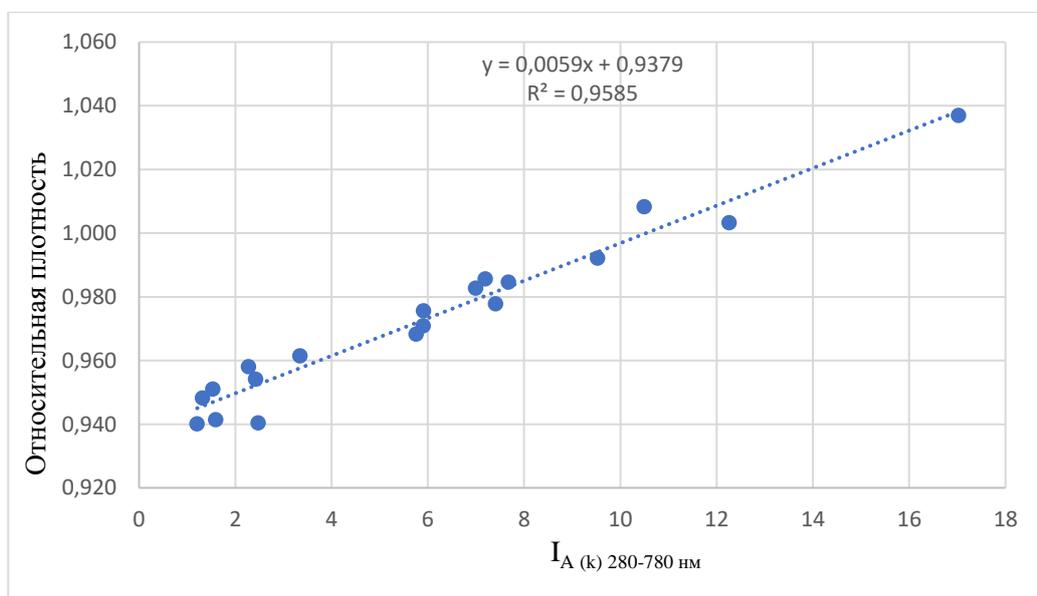


Рисунок 4.4 – Зависимость относительной плотности остатков и малосернистых газойлей и смесей от ИАКП

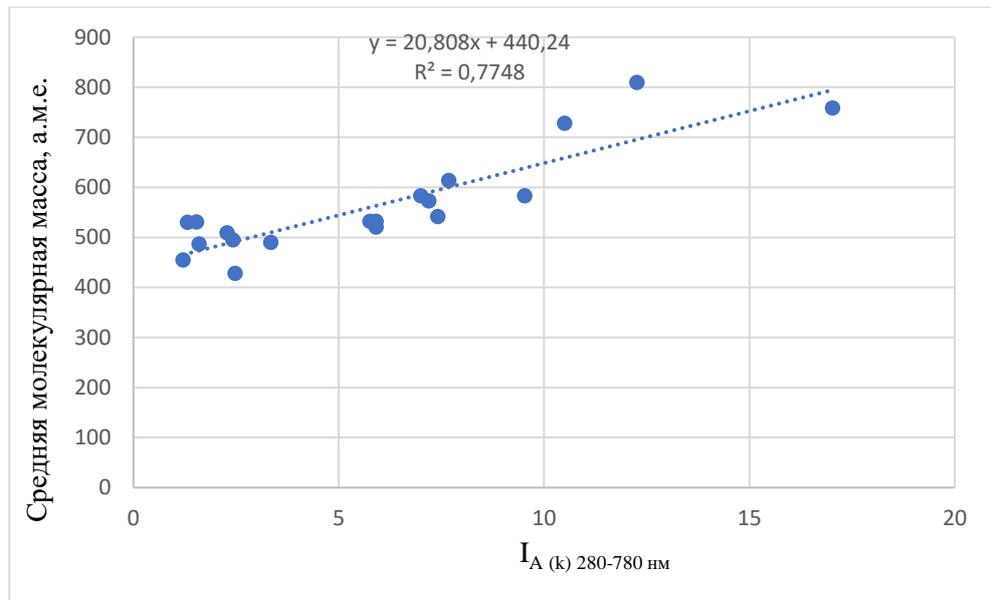


Рисунок 4.5 – Зависимость средней молекулярной массы остатков, малосернистых газойлей и смесей от ИАКП

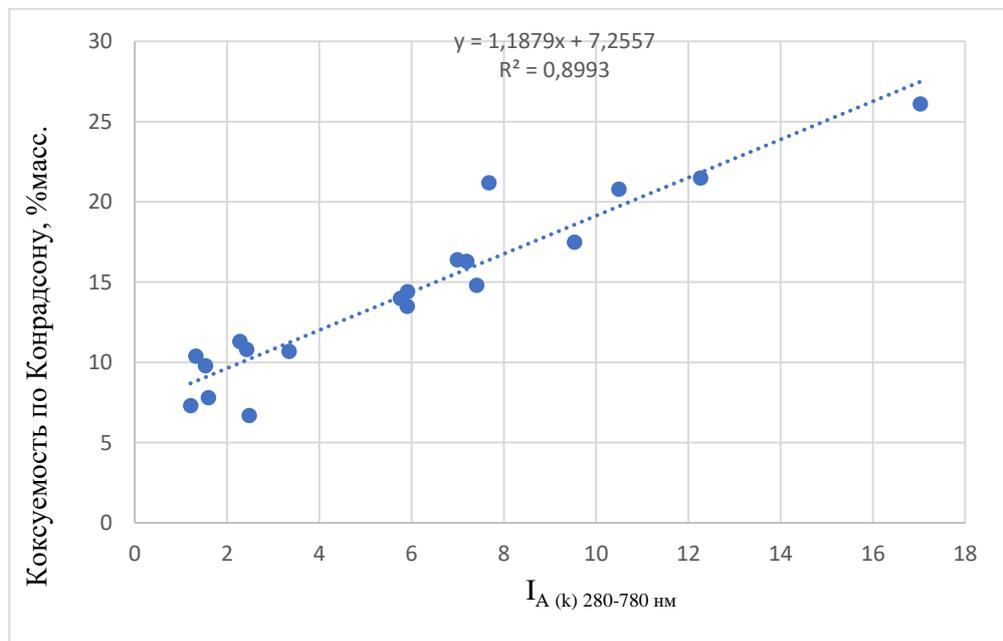


Рисунок 4.6 – Зависимость коксуемости по Конрадсону остатков, малосернистых газойлей и смесей от ИАКП

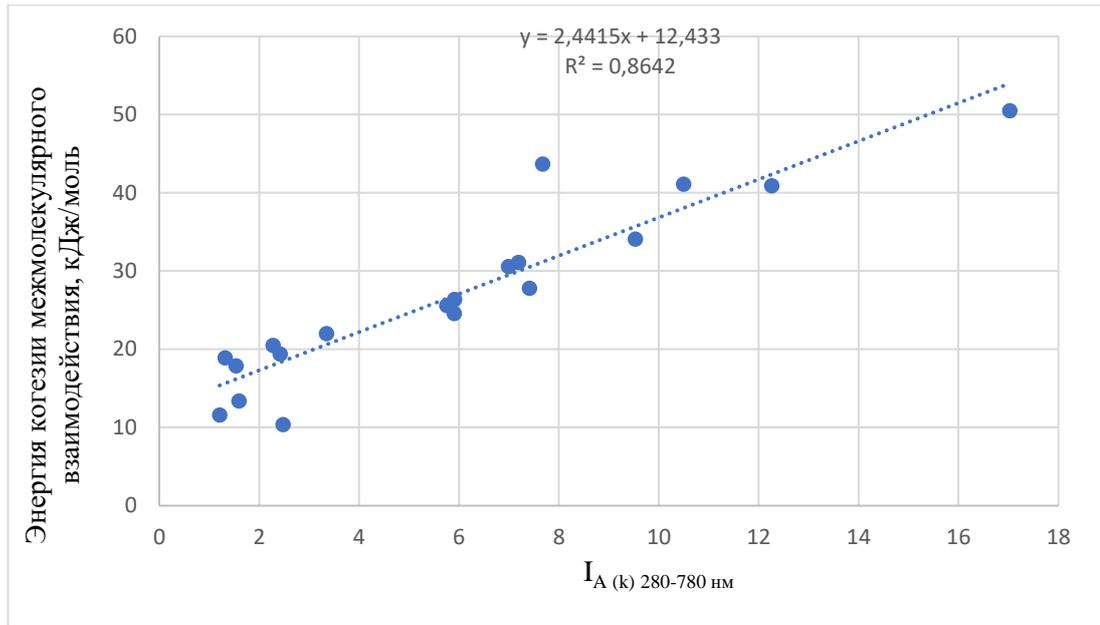


Рисунок 4.7 – Зависимость энергии когезии остатков, малосернистых газойлей и смесей от ИАКП

Как следует из Рисунка 4.4 – 4.7, закономерности имеют общий для рассматриваемых ФХС линейный характер:

$$Z = B_{11} + B_{12} \cdot I_A (280-780\text{нм}) , \quad (4.2)$$

где Z – ФХС: относительная плотность, коксуюемость по Конрадсону, % масс., средняя молярная масса, а.м.е., энергия когезии, кДж/моль;

B_{11}, B_{12} – эмпирические коэффициенты для остатков процесса термокрекинга и их смесей, которые зависят от свойства (Таблица 4.9).

В Таблицах 4.4-4.7 приведены данные прогноза свойств по тестовым выборкам для остатков разной природы, используя указанные выше зависимости. Соответствующие спектры и ФХС были выбраны из базы данных [159].

Таблица 4.4 - Прогноз относительной плотности крекинг-остатков

НДС	$I_{A(k)280-780}$ нм, $10^5 \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$	Относительная плотность		Абсолютное отклонение, а.м.е.
		По ИСО	По ИАКП	
Остаток гидроочищенного дистиллята ЗСН	9,174	0,9823	0,9920	0,0097
Остаток термокрекинга экстрактов ЗСН	10,006	0,9916	0,9969	0,0053
Остаток гидроочищенного дистиллята ЗСН с пилотной установки	5,759	0,9683	0,9718	0,0035
Углеродный остаток бурого угля после пиролиза	0,364	0,9342	0,9400	0,0058
Ср.значение				0,0061

Таблица 4.5 - Прогноз средней молекулярной массы крекинг-остатков

НДС	$I_{A(k)280-780}$ нм, $10^5 \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$	Средняя молекулярная масса, а.м.е.		Абсолютное отклонение, а.м.е.
		По ИСО	По ИАКП	
Остаток гидроочищенного дистиллята ЗСН с пилотной установки	5,759	532	560	28
Остаток после пиролиза бурого угля	0,364	449	448	1
Углеводородный остаток бурого угля после пиролиза (образец 1)	0,471	367	450	83
Ср.значение				28

Таблица 4.6 - Прогноз коксуемости по Конрадсону крекинг-остатков

НДС	$I_{A(k)280-780}$ нм, $10^{-5} \text{ м}^5/\text{кг}^2$	Коксуемость по Конрадсону, % масс.		Абсолютное отклонение, а.м.е.
		По ИСО	По ИАКП	
Крекинг остаток	2,553	13,1	10,3	3
Остаток гидроочищенного дистиллята ЗСН (проба 2)	9,174	15,7	18,2	2
Остаток термокрекинга экстрактов ЗСН	10,006	16,6	19,1	3
Остаток гидроочищенного дистиллята ЗСН с пилотной установки	5,759	14	14,1	0
Углеводородный остаток бурого угля после пиролиза (образец 1)	0,364	6,8	7,7	1
Углеводородный остаток после пиролиза бурого угля (образец 2)	0,471	4,2	7,8	4
Ср.значение				2

Таблица 4.7 - Прогноз энергии когезии крекинг-остатков

НДС	$I_{A(k)280-780}$ нм, $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$	Энергия когезии, кДж/моль		Абсолют. отклонение, а.м.е.
		По ИСО	По ИАКП	
1	2	3	4	5
Крекинг остаток	2,553	13,1	10,3	3
Остаток гидроочищенного дистиллята ЗСН	9,174	15,7	18,2	2
Остаток термокрекинга экстрактов ЗСН	10,006	16,6	19,1	3
Остаток гидроочищенного дистиллята ЗСН с пилотной установки	5,759	14,0	14,1	0

Продолжение таблицы 4.7

1	2	3	4	5
Углеводородный остаток бурого угля после пиролиза (образец 1)	0,364	6,8	7,7	1
Углеводородный остаток после пиролиза бурого угля (образец 2)	0,471	4,2	7,8	4
Ср.значение				2

Полученные данные свидетельствуют об адекватности прогноза свойств крекинг-остатков из углеводородного сырья. Средние абсолютные отклонения расчетов от экспериментов составляют для относительной плотности- 0,00061, для средней молекулярной массы – 35 а.м.е., для коксуемости по Конрадсону – 2 % масс., для энергии когезии– 4 кДж/моль соответственно.

В Таблице 4.8 приведены результаты статистической обработки данных.

Таблица 4.8 – Статистические параметры зависимости (4.2)

ФХС	Коэффициенты зависимости (4.2)		Коэффициент корреляции R	Среднее абсолютное отклонение
	B_{11} , размерность ФХС	B_{12} , ($10^5 \cdot \text{кг}^2/\text{м}^5$)·размерность ФХС		
Относительная плотность	0,0059	0,9379	0,98	0,0061
Средняя молекулярная масса, а.м.е.	20,8081	440,2366	0,88	35
Коксуемость по конрадсону, % масс.	1,1879	7,2557	0,95	2

Средние абсолютные отклонения расчета от эксперимента для относительной плотности составляет 0,0061, для коксуемости не превышает 2

% масс., для молярной массы – не более 35 а.м.е., для энергии когезии – не более 4 кДж/моль.

Таким образом, существует возможность приближенной оценки ФХС по спектроскопическому дескриптору ИАКП для крекинг-остатков из углеводородного сырья. Поскольку дистиллятные малосернистые крекинг-остатки являются сырьем для получения игольчатого кокса, то установленные зависимости могут быть использованы для прогноза потенциального выхода игольчатого кокса из дистиллятного сырья.

4.3 Исследование взаимосвязи концентрации парамагнитных центров с автокорреляционным оптическим дескриптором

Оценка концентрации парамагнитных центров (ПМЦ), которая является важной характеристикой НДС, достигается с применением техники ЭПР, которая не всегда доступна в лабораториях. Поэтому для оценки концентрации ПМЦ важно рассмотреть зависимость этого свойства от оптических дескрипторов.

Методом ЭПР исследованы образцы кунгурской нефти и продукты ее вакуумной перегонки, полученные на лабораторной установке. Образцы имеют температуры кипения от 380 °С до 500 °С. Кроме того, изучен гудрон с температурой кипения >500 °С. Для соответствующих образцов на спектрометре ESP-300 фирмы Bruker получены спектры свободных углеродных радикалов ЭПР (Рисунок 4.8, 4.9). Исследование спектров ванадиловых комплексов, которые наблюдаются во фракциях свыше 400 °С, не входило в задачу исследований.

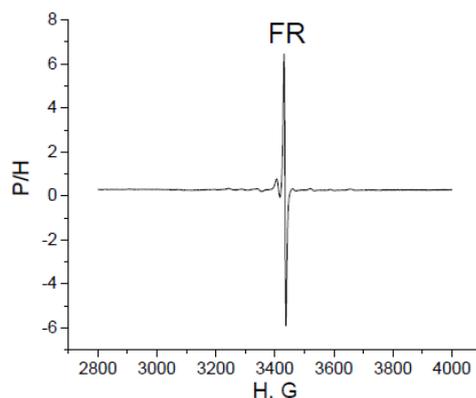
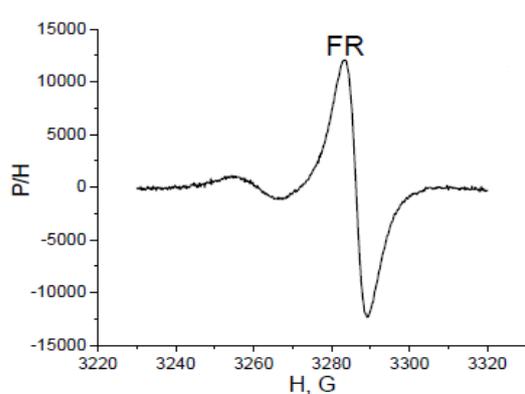


Рисунок 4.8 – Первая производная линии поглощения кунгурской нефти:
полная развертка линии свободного радикала, FR



a)

b)

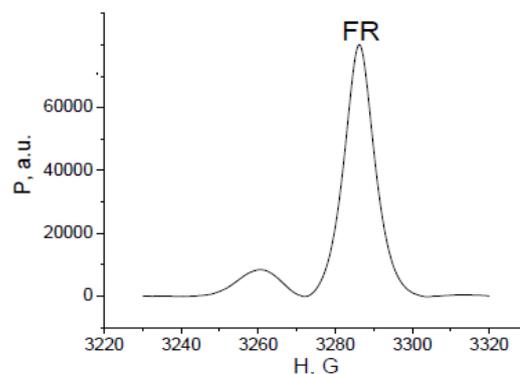
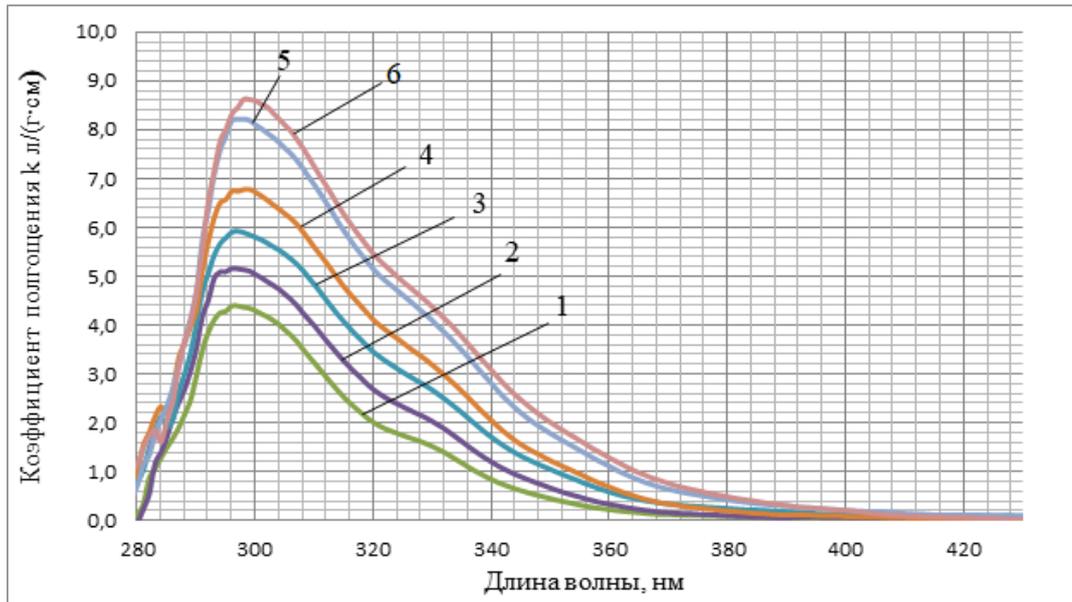
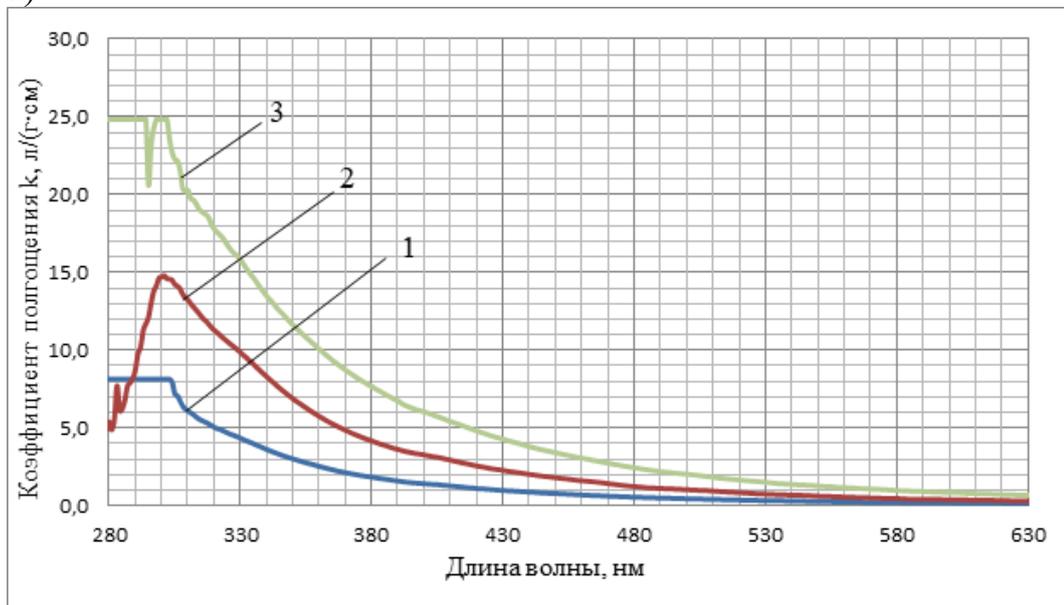


Рисунок 4.9 – Первая производная линии поглощения (a) и линия
поглощения (b) гудрона с $T_{кип} > 500\text{ °C}$

Выбор фракций с температурами кипения свыше 400 °C обусловлен тем, что концентрация ПМЦ в низкокипящих фракциях выходит за границы чувствительности аппаратуры, калиброванной по эталону Cu-DETC ($4,8 \cdot 10^{16}$ спин/г). Интенсивность линии свободных радикалов увеличивается с увеличением температуры кипения фракции, что соответствует представлению о роли свободных радикалов в структуре НДС [8]. На Рисунке 4.10 приведены оптические спектры соответствующих фракций.



а)



б)

а) фракций Кунгурской нефти с различным интервалом кипения: 1 – 380-400 °С; 2 – 400-420 °С; 3 – 420-440 °С; 4 – 440-460 °С; 5 – 460-480 °С; 6 – 480-500 °С

б) 1- образца кунгурской нефть; 2 – мазута Кунгурской нефти с температурой кипения >360 °С; 3 – гудрона Кунгурской нефти с температурой кипения < 500 °С.

Рисунок 4.10 – Электронные спектры поглощения

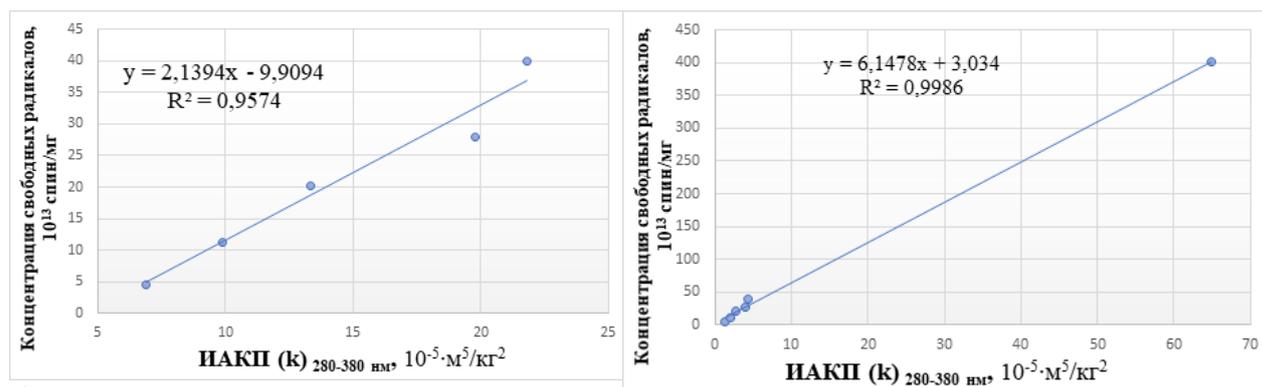
По приведенным спектрам был определен спектроскопический дескриптор – ИАКП ($I_{A(k)}$) в диапазоне 280-380 нм.

Результаты исследований приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Данные по оптической спектроскопии и ЭПР для фракций Кунгурской нефти

п/п	Образец	ИАКП $I_{A(k)280-380 \text{ нм}}$	По данным ЭПР	
			Интенсивность, у.е.	Концентрация свободных радикалов, 10^{13} спин/мг
1	Гудрон, $>500^{\circ}\text{C}$	300,1	88,6	402,0
2	Фракция $480-500^{\circ}\text{C}$	21,8	4,2	40,0
3	Фракция $460-480^{\circ}\text{C}$	19,8	3,3	27,9
4	Фракция $440-460^{\circ}\text{C}$	13,4	3,3	20,2
5	Фракция $420-440^{\circ}\text{C}$	9,9	1,9	11,3
6	Фракция $400-420^{\circ}\text{C}$	6,9	1,0	4,6

Из приведенных ЭПР- и электронных спектров следует, что с ростом концентрации ПМЦ увеличивается величина оптического поглощения (Рисунок 4.11). По всей вероятности, это обусловлено интенсивным поглощением стабильных свободных радикалов, в которых неспаренные электроны включены в систему π -электронного сопряжения.



а)

б)

а) без учета гудрона,

б) с учетом гудрона

Рисунок 4.11 - Зависимость для высококипящих фракций Кунгурской нефти ПМЦ от ИАКП (280-380 нм)

Таким образом, установлена связь между спектроскопическим дескриптором ИАКП и концентрацией парамагнитных центров. Полученные результаты хорошо согласуются с исследованиями, полученными для других дескрипторов: средними коэффициентами поглощения [117], цветовыми характеристиками [48, 103] и интегральными силами осциллятора [49]. В вышеупомянутых работах зависимости были получены для нефтяных остатков, а углеводородные фракции практически не рассматривались. В данном исследовании проведены результаты для фракций с температурами кипения 400 °С – 500 °С. Поэтому данный дескриптор может быть использован для прогноза концентрации ПМЦ нефтяного сырья по электронным абсорбционным спектрам поглощения в ближнем УФ диапазоне.

4.4 Исследование структурных параметров асфальтосмолистых веществ

На основе асфальтенов предложены различные электронные устройства, например, фотопреобразователи энергии и молекулярные транзисторы [171-174].

Ранее была установлена принадлежность асфальтенов к классу широкополосных аморфных полупроводников [118]. Поэтому в последние годы усилилось внимание к исследованию электронных характеристик донорно-акцепторных свойств нефтяных асфальтенов, которые характеризуются средними потенциалами ионизации (ПИ) и средствами к электрону (СЭ).

Нами были исследованы образцы нефтяных асфальтенов и смол нефтей различных месторождений. Ряд ФХС образцов, выделенных из образцов нефтей и нефтяных остатков по сольвентной методике, приведены в Таблице 4.10.

Таблица 4.10 – ФХС асфальтосмолистых веществ

п/ п	АСВ	Коксуемость по Конрадсону, % масс.	Криоско- пическая молеку- лярная масса, а.м.е.	Энергия когезии кДж/моль (по оптическим спектрам)
1	2	3	4	5
Асфальтены				
1	Гудрона ЗСН образец1	82,11	2879	186,79
2	Гудрона ЗСН образец2	87,13	3086	210,61
3	Гудрона ЗСН, осажденные гексаном*	90,43	3125	214,17
4	Гудрона ЗСН, осажденные гептаном*	90,18	3118	213,58
5	Гудрона ЗСН, осажденные пентаном*	84,23	2648	189,79
6	Гудрона ЗСН, осажденные гексаном*	91,10	3030	208,66
7	Гудрона ЗСН, осажденные гептаном*	92,20	2927	213,58
8	Гудрона ЗСН, осажденные петр.эфиром с бензолом*	87,10	2736	202,19
9	Гудрона ЗСН, осажденные петр.эфиром без бензола*	88,21	2734	208,53
10	Гудрона ЗСН, осажденные петр.эфиром с бензолом*	87,10	2651	194,02
11	Гудрона ЗСН, осажденные петр.эфир без бензола*	84,61	2394	188,93
12	Остатка висбрекинга гудрона ЗСН, осажденные гексаном*	92,61	3280	211,51
13	Остатка висбрекинга гудрона ЗСН, осажденные гептаном*	93,29	3059	207,04
14	Остатка висбрекинга гудрона ЗСН, осажденные петр.эфиром*	84,70	2733	191,89
15	Остатка каткрекинга гудрона ЗСН	87,81	2658	191,28

Продолжение таблицы 4.10

1	2	3	4	5
16	Нефти Приобского м.р. образец 1	64,04	2464	153,12
17	Нефти Приобского м.р. образец 2	68,85	2277	139,81
18	Нефти Приобского м.р. образец 3	68,34	2670	156,91
19	Нефти Арланского м.р.	75,64	1926	190,32
20	Нефти м.р. Северный Балык	58,26	1471	88,52
21	Нефти м.р. Малый Балык	56,69	981	37,88
22	Нефти м.р. Даниловское	61,78	1513	73,87
Смолы				
23	Нефти Даниловское м.р. образец 1	9,40	545	21,35
24	Нефти Даниловское м.р. образец 2	9,71	551	22,25
25	Нефти Даниловское м.р. образец 3	9,43	562	21,28
26	Нефти м.р. Киенгоп образец 1	27,70	782	54,88
27	Нефти м.р. Киенгоп образец 2	29,48	711	43,80
28	Нефти м.р. Киенгоп образец 3	31,26	1059	74,20
29	Нефти м.р. Арланское	19,74	732	44,42
30	Нефти м.р. Малый Балык м-е	14,01	684	29,70
31	Нефти Омбинского м.р.	7,53	664	15,54

* выделены к.т.н. Дезорцевым С.В. и к.т.н. Петровым А.М.

Как следует из Таблицы 4.10, величины средней молекулярной массы образцов, определенные криоскопией в нафталине, лежат в интервале от 664 а.м.е. до 3125 а.м.е., что согласуется с данными полевой хромато-масс-спектрологии (MALDI) [21]. Коксуемость по Конрадсону, которая связана со степенью ароматичности образцов асфальтенов и смол, находится в диапазоне 31,26 % масс. до 93,29 % масс. Диапазон значений средней ИАКП, определенный по коэффициенту поглощения в диапазоне 600-780 нм, находится в пределах от $0,983 \cdot 10^{-10} \text{ м}^5/\text{кг}^2$ до $26,62 \cdot 10^{-10} \text{ м}^5/\text{кг}^2$.

ПИ и СЭ асфальтенов и смол определяли через логарифмическую молярную ИСО, которую рассчитывали по формулам, впервые предложенным в работе [175]

$$IP = \alpha_1^\lambda + \alpha_2^\lambda \theta_{lg}^\lambda \quad (4.3)$$

$$EA = \beta_1^\lambda + \beta_2^\lambda \theta_{lg}^\lambda \quad (4.4)$$

где IP, EA – средние ПИ и СЭ, эВ; θ_{lg}^λ – логарифмическая ИСО, нм; $\alpha_1^\lambda, \alpha_2^\lambda, \beta_1^\lambda, \beta_2^\lambda$ – эмпирические коэффициенты, зависящие от типа орбитали, постоянные для близких по химической природе соединений.

Найденные зависимости (4.3), (4.4) находятся в соответствии с ранее обнаруженными закономерностями, связывающими средние ПИ и ИСО для различных углеводородов ароматического ряда, гетеросоединений и др. [96, 117, 119, 175]. Применение ранее известных закономерностей к асфальтенам показывает, что диапазон изменения ПИ (по ИСО) лежит в диапазоне от 5,69 эВ до 6,64 эВ, СЭ – от 1,18 эВ до 1,79 эВ [88, 117, 118, 177]. Число ароматических колец подтверждают данные ЭФС асфальтенов, согласно которым ПИ в диапазоне 6,1, 7,2 эВ, СЭ – 1,4..1,91 эВ. Такие значения ПИ и СЭ характерны для полициклических ароматических молекул, содержащих 4-6 конденсированных бензольных колец [175].

Для ряда асфальтенов и смол в Таблице 4.11 приведены ИАКП, которые были рассчитаны по спектрам (Приложение 4). Средние ПИ и СЭ асфальтенов были рассчитаны по ИСО.

Таблица 4.11 – Донорно-акцепторные характеристики АСВ

п/ п	АСВ	ИАКП $I_{A(k)600-780}$ нм	По ИСО	
			ПИ, эВ	СЭ, эВ
1	2	3	4	5
Асфальтены				
1	Гудрона ЗСН образец1	0,046	6,16	1,50
2	Гудрона ЗСН образец2	0,029	6,32	1,40
3	Гудроны ЗСН, осажденные гексаном* (образец 1)	0,943	5,76	1,76
4	Гудрона ЗСН, осажденные гептаном* (образец 2)	0,775	5,70	1,79
5	Гудрона ЗСН, осажденные пентаном* (образец 3)	0,013	6,33	1,39
6	Гудрона ЗСН, осажденные гексаном* (образец 4)	0,732	5,70	1,79
7	Гудрона ЗСН, осажденные гептаном* (образец 5)	0,770	5,70	1,79
8	Гудрона ЗСН, осажденные петр.эфиром с бензолом* (образец 1)	0,518	5,77	1,75
9	Гудрона ЗСН, осажденные петр.эфиром без бензола* (образец 2)	0,683	5,72	1,78
10	Гудрона ЗСН, осажденные петр.эфиром с бензолом* (образец 3)	0,641	5,72	1,78
11	Гудрона ЗСН, осажденные петр.эфир без бензола* (образец 4)	0,565	5,75	1,76
12	Остатка висбрекинга гудрона ЗСН, осажденные гексаном* (образец 1)	0,544	5,75	1,76
13	Остатка висбрекинга гудрона ЗСН, осажденные гептаном* (образец 2)	0,525	5,76	1,75
14	Остатка висбрекинга гудрона ЗСН, осажденные петр.эфиром* (образец 3)	0,423	5,79	1,73
15	Остатка каткрекинга гудрона ЗСН	0,496	5,76	1,76

Продолжение таблицы 4.11

1	2	3	4	5
16	Нефти Приобского м.р. образец 1	0,722	5,69	1,80
17	Нефти Приобского м.р. образец 2	0,620	5,72	1,78
18	Нефти Приобского м.р. образец 3	0,449	5,76	1,75
19	Нефти Арланского м.р.	0,411	5,81	1,72
20	Нефти м.р. Северный Балык	0,295	5,85	1,70
21	Нефти м.р. Малый Балык	0,490	5,80	1,73
22	Нефти м.р. Даниловское	0,193	5,91	1,65
Смолы				
23	Нефти Даниловское м.р. образец 1	0,113	6,03	1,58
24	Нефти Даниловское м.р. образец 2	0,038	6,23	1,45
25	Нефти Даниловское м.р. образец 3	0,139	6,03	1,58
26	Нефти м.р. Киенгоп образец 1	0,003	6,52	1,27
27	Нефти м.р. Киенгоп образец 2	0,003	6,52	1,27
28	Нефти м.р. Киенгоп образец 3	0,003	6,65	1,18
29	Нефти м.р. Арланское	0,018	6,28	1,42
30	Нефти м.р. Малый Балык м-е	0,005	6,46	1,31
31	Нефти Омбинского м.р.	0,001	6,64	1,19

Обработкой данных Таблицы 4.11 обнаружены зависимости (Рисунок 4.12 и 4.13), которые связывают средние ПИ и СЭ нефтяных асфальтенов и смол со спектральным параметром ИАКП. Эти зависимости нелинейны и имеют степенной вид:

$$Z = b_0 \cdot I_A^{b_1}, \quad (4.5)$$

Z –средний ПИ или СЭ, эВ;

b_0 , b_1 – эмпирические коэффициенты, значения которых приведены в Таблице 4.12;

I_A – ИАКП, рассчитанная в диапазоне 600-780 нм.

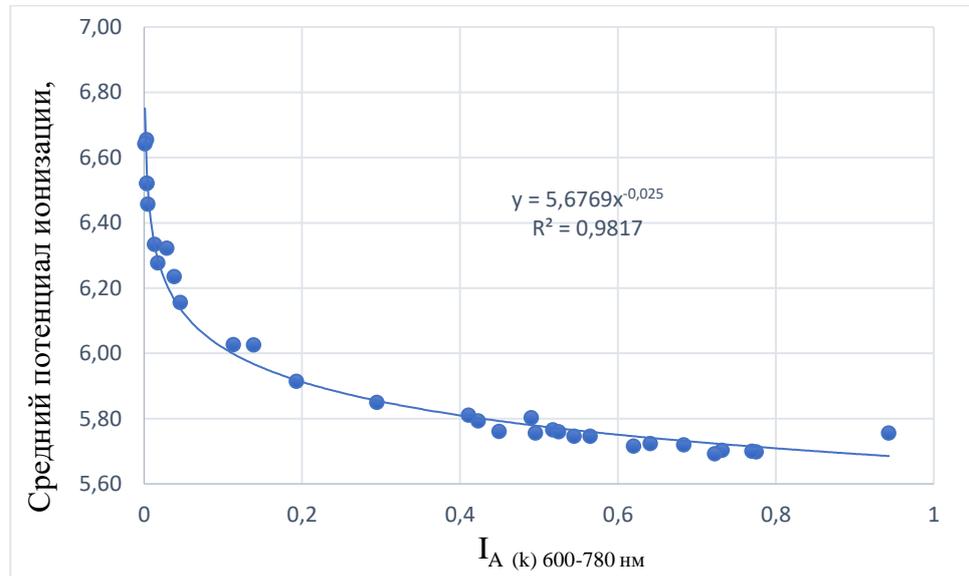


Рисунок 4.12 – Зависимость для нефтяных асфальтенов и смол усредненного по составу ПИ от ИАКП (600-780 нм)

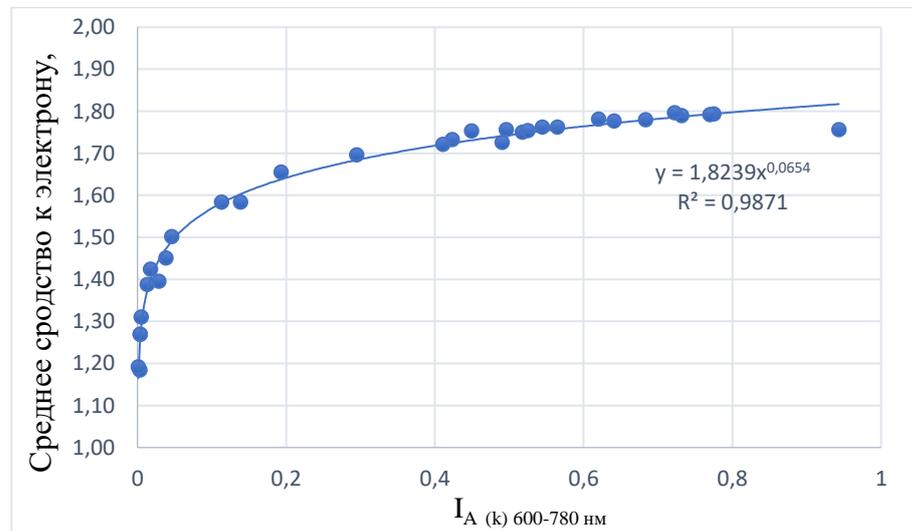


Рисунок 4.13 – Зависимость усредненного по составу сродства к электрону нефтяных асфальтенов и смол от ИАКП (600-780 нм)

Результаты статистической обработки данных зависимости (4.5) приведены в Таблице 4.12.

Таблица 4.12 – Статистические характеристики зависимости (4.5)

ФХС	Коэффициенты зависимости		Коэффициент корреляции, R	Отклонения	
	b_0 , $10^5 \cdot \text{эВ} \cdot \text{м}^{-5} \cdot \text{кг}^2$	b_1 , безразм.		Абс., ед.из. ФХС	Отн., %
Средний ПИ, эВ	5,6769	-0,025	0,99	0,030	0,50
Среднее СЭ, эВ	1,8239	0,0654	0,99	0,016	1,07

Из полученных результатов видно, что коэффициенты корреляции имеют высокие значения: для оценки средних значений ПИ и СЭ они равны 0,99. Средние абсолютные отклонения расчета от эксперимента для ПИ составляют 0,030 эВ, для СЭ – 0,016 эВ соответственно.

Изучен образец асфальтенов гудрона ЗСН. Выделение асфальтенов проводилось по элюэнтной методике (Глава 2). Среднечисловая молекулярная масса определялась по спектрам поглощения. Элементный состав асфальтенов исследовался на аппарате «Спектроскан Макс G» (Таблица 4.13).

Таблица 4.13 Элементный состав экспериментального образца и модельных фрагментов асфальтенов гудрона ЗСН.

Образец	C	H	S	N	O	Другие элементы	Среднемолекулярная формула
Эксперимент	80,41	7,45	3,11	1,83	4,19	2,90	$C_{49}H_{58}S_1O_2N_1$
Гипотетический фрагмент	81,22	8,01	4,42	1,93	4,42	нет	$C_{51}H_{58}S_1O_2N_1$

Для идентификации структуры асфальтенов на аппарате Shimadzu IR Affinity-1S исследованы ИК спектры. Результаты анализа приведены в Таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Анализ ИК спектров асфальтенов товарной ЗСН

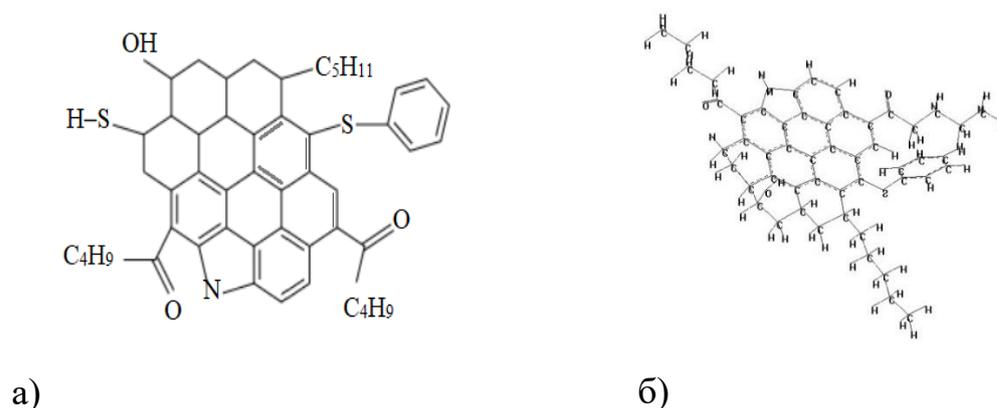
Группы атомов	Характеристические частоты поглощения в ИК области
насыщенные углеводороды	3000 см^{-1} -2845 см^{-1}
конденсированная ароматика	900 см^{-1} -650 см^{-1}
алкильных цепочки	730 см^{-1} , 1460 см^{-1} , 2923 см^{-1} , 1380 см^{-1} , 2960 см^{-1}
-CH ₂	1460 см^{-1} 2920 см^{-1}
-CH ₃	1380 см^{-1}
ароматические С=C связи бензольных колец	1600 см^{-1} , 1607 см^{-1}
пики интенсивности С–Н связи ароматических колец	3050 см^{-1}
ароматические С–Н связи	870 см^{-1} , 810 см^{-1} и 745 см^{-1}
карбонильные и эфирные группы COOH; COOR	1697 см^{-1} , 1710 см^{-1} , 1730 см^{-1}
азотистые соединения	1330 см^{-1} , 1280 см^{-1} , 3480 см^{-1}
пиррольное кольцо	3408 см^{-1} , 3460 см^{-1}
гидроксильные группы -ОН	3210 см^{-1}
меркаптаны -SH	2565 см^{-1} , 800 см^{-1}
сульфиды - C-S	670 см^{-1}

По данным Таблицы 4.14, интенсивные полосы при частотах 1600 см^{-1} означают существование конденсированных ароматических структур. Интенсивные полосы поглощения при 1460 см^{-1} , 2853 см^{-1} , 2923 см^{-1} , 1380 см^{-1} и 2960 см^{-1} характерны для алкильных цепочек, связанных с бензольными кольцами. Согласно имеющимся сведениям, длина таких цепочек включает 1-5 атомов углерода [87]. Интенсивное поглощение на частотах 1697 см^{-1} и 1730 см^{-1} свидетельствует о присутствии карбонильных и эфирных групп.

Полосы поглощения при 1330 см^{-1} и 1280 см^{-1} свидетельствует о наличии азотистых соединений и пиррольного кольца (полоса при 3408 см^{-1}). Кроме того, присутствуют гидроксилы OH, характеристические частоты которых 3203 см^{-1} , и полосы, характерные для сульфидов (570 см^{-1}) и тиолов (2565 см^{-1}).

ПИ асфальтенов исследовался по зависимостям ПИ от ИАКП. Результаты эксперимента приведены в Таблице 4.15. Отношение $(C/H)_{\text{мол}}$, гипотетической структуры, равной 10,14, при молярной массе 780. Найденное значение экспериментального ПИ, составляющее 5,5 эВ, обеспечивают структуры, состоящие из 5 и более ароматических колец. Следует отметить, что полученные результаты не противоречат экспериментальным данным других исследователей по изучению структуры асфальтенов различных нефтей методами полевой хромато-масс-спектрометрии -MALDI, ЯМР ^{13}C , FTIR и атомно-силовой микроскопии высокой разрешающей способности [21-23, 179, 180].

На основе данных химического анализа и спектроскопии построен усредненный гипотетический фрагмент молекулы асфальто-смолистых соединений «континентального типа» (Рисунок 4.14).



- а) исходный фрагмент асфальто-смолистых соединений,
 б) полученный с учетом оптимизации геометрии

Рисунок 4.14 –Гипотетическая усредненная структура молекулярного фрагмента смол и асфальтенов*

*расчеты проведены совместно с к.т.н. Шутковой С.А.

Таблица 4.15 Экспериментальные и расчетные характеристики асфальтенов

Асфальтены	Молек. масса	С/Н	ПИ эВ	Число безольных колец без колец в ядрах
эксперимент	780	10,63	5,51	6-7
гипотетический фрагмент	724	10,14	5,20	6

Квантово-химический расчёт ПИ модельного фрагмента асфальтенов (Рисунок 4.16) проведен методом 6-31G ** с использованием программы пакета GAUSSIAN. Результаты расчета показывают, что значение фрагмента ПИ равно 5,20 эВ [178]. В результате оптимизации геометрии получена сложная молекулярная структура (Рисунок 4.17). Эта молекулярная модель подтверждает некоторую непланарность ядра асфальтенов, образованного конденсированными нафтено-ароматическими кольцами [177, 181]. Эта непланарность, по-видимому, затрудняет стеклинг асфальтенов и их самоорганизацию в упорядоченные структуры.

Полученные результаты подтверждают выводы о том, что ПИ и СЭ находятся в диапазонах, достаточных для переноса электрона от донора к акцептору, которые соответствуют широкополосным аморфным органическим полупроводникам [88].

Таким образом, по дескрипторам ИАКП можно прогнозировать донорно-акцепторные свойства асфальтосмолистых веществ.

Преимуществом определения ПИ и СЭ асфальтосмолистых веществ по дескриптору ИАКП является возможность непосредственного определения этих параметров без предварительного определения молярной массы, что существенно сокращает время оценки донорно-акцепторных свойств нефтяных асфальтенов. На этой основе может быть разработан экспресс-метод не только асфальтенов и смол, но и других групповых компонентов нефти, таких, как полициклические ароматические углеводороды.

Выводы по главе 4

1. Установлены закономерности, связывающие среднечисловую молекулярную массу, калиброванную по криоскопии в нафталине, и оптические характеристики прямогонных нефтяных остатков, асфальтосмолистых веществ и остатков термолиза для нефтей различного происхождения, включая высокосернистые, малосернистые, парафинистые и высоковязкие нефти.

2. Для указанных выше объектов установлена взаимосвязь интегрального спектроскопического дескриптора (ИАКП) с коксуемостью по Конрадсону, относительной плотностью нефтяных остатков. Указанные характеристики служат мерой термической стабильности нефтяных остатков и высококипящих фракций, поэтому найденные зависимости дают возможность оценки этих характеристик.

3. Для прямогонных остатков и остатков термолиза, а также нефтяных асфальтенов предложена количественная оценка энергии сложных структурных единиц через логарифм произведения средней молекулярной массы и энергии когезии.

4. Предложены способы оценки донорно-акцепторных свойств структурообразующих компонентов нефтяных остатков – асфальтенов по интегральному спектроскопическому дескриптору (ИАКП). Преимуществом определения ПИ и СЭ нефтяных асфальтенов по данному дескриптору является возможность непосредственного определения этих параметров без предварительного определения молярной массы, что существенно сокращает время оценки донорно-акцепторных свойств нефтяных асфальтенов. Результаты подтверждаются исследованием модельных фрагментов асфальтенов. На этой основе может быть разработан экспресс-метод не только асфальтосмолистых веществ, но и других групповых компонентов нефти, таких, как полициклические ароматические углеводороды.

ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КАЧЕСТВА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ПО ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИМ И ОПТИЧЕСКИМ ДЕСКРИПТОРАМ

В данной главе рассмотрены практические аспекты прогнозирования отдельных качественных характеристик нефтяного сырья с использованием физико-химических и оптических дескрипторов. В качестве оптических дескрипторов рассмотрены показатель преломления n_D^{20} и интегральный автокорреляционный параметр спектра. Учитывая, что информация о количестве серы в нефтяных фракциях актуальна для процессов переработки сернистых, высокосернистых нефтей, в работе проведена оценка прогнозирования количества серы в дистиллятах высокосернистых и малосернистых ВВН. Приведены оценки возможностей идентификации углеводородного сырья и его групповых компонентов по интегральным спектральным дескрипторами. Показано возможное место предложенных методов прогнозирования качества сырья в системе автоматизированного контроля нефтеперерабатывающего производства.

5.1 Прогнозирование концентрации серы и температуры начала кипения дистиллятов высоковязких нефтей по ИАКП

Целью данной части работы является математическая модель, связывающая количество серы с температурой начала кипения фракций и оптическими дескрипторами. Так как физико-химические закономерности, связывающие количество серы и указанные ФХС ВВН, неизвестны из-за сложности многокомпонентной системы, то используем оптические дескрипторы, не требующие детальной информации о составе и структуре компонентов. Исходные данные по количеству серы, коэффициентам преломления, температурам начала кипения фракций ВВН приведены в

Таблице 5.1. Задача решается методом «черного ящика» с применением многофакторного регрессионного анализа.

Таблица 5.1 – Количество серы и оптические характеристики фракций нетермолизированных и термолизированных ВВН

Интервал температур кипения фракций, °С		C _S , %	x ₁	x ₂	x ₁ · x ₂	x ₁ ²	x ₂ ²
1		2	3	4	5	6	7
Ашальчинская ВВН (C _S > 1 % масс.)							
Нетермолизованная	240-260	1,990	240	1,471	353,04	57600	2,16
	260-280	2,550	260	1,480	384,8	67600	2,19
	280-300	2,750	280	1,486	416,08	78400	2,21
	300-320	2,870	300	1,493	447,9	90000	2,23
	320-340	3,250	320	1,502	480,64	102400	2,26
	340-360	3,510	340	1,509	513,06	115600	2,28
	380-400	3,680	380	1,519	577,22	144400	2,31
Термолизированная	240-260	2,090	240	1,477	354,48	57600	2,18
	260-280	2,830	260	1,489	387,14	67600	2,22
	300-320	3,150	300	1,502	450,6	90000	2,26
	320-340	3,200	320	1,512	483,84	102400	2,29
	340-360	3,640	340	1,522	517,48	115600	2,32
	360-380	3,860	360	1,532	551,52	129600	2,35
	380-400	3,670	380	1,537	584,06	144400	2,36
Астраханская ВВН (C _S < 1 % масс.)							
Нетермолизо- ванная	220-240	0,4	220	1,461	321,4	48400	2,13
	260-280	0,69	260	1,473	383,0	67600	2,17
	280-300	0,75	280	1,479	414,1	78400	2,19
	320-340	0,9	320	1,49	476,8	102400	2,22

Продолжение Таблицы 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8
	340-360	0,91	340	1,496	508,6	115600	2,24
	360-380	0,86	360	1,5	540,0	129600	2,25
	380-400	0,84	380	1,505	571,9	144400	2,27
Термолизи-рованная	220-240	0,42	220	1,463	321,9	48400	2,14
	240-260	0,47	240	1,47	352,8	57600	2,16
	280-300	0,58	280	1,485	415,8	78400	2,21
	300-320	0,51	300	1,489	446,7	90000	2,22
	340-360	0,53	340	1,508	512,7	115600	2,27
	360-380	0,5	360	1,513	544,7	129600	2,29
	380-400	0,51	380	1,517	576,5	144400	2,30

* где C_S – концентрация серы, % масс.; $x_1 = T_{нк}$ – температура начала кипения, $^{\circ}C$;
 $x_2 = n_D^{20}$ – коэффициент преломления при $20^{\circ}C$.

В предлагаемой нами модели допускается нелинейность изменения фракционного состава и оптических свойств с увеличением количества серы в многокомпонентной смеси. Обработка данных методом наименьших квадратов показывает выполнение следующего уравнения регрессии для фракций Ашальчинской исходной и термолизованной ВВН:

$$C_S = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + a_4 \cdot x_1^2 + a_5 \cdot x_2^2, \quad (5.1)$$

где C_S – концентрация серы, %; x_1 – переменная, равная температуре начала кипения $T_{нк}$, $^{\circ}C$;

x_2 – переменная, равная показателю преломления при $20^{\circ}C$ n_D^{20} ;

$a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5$ – коэффициенты регрессионной зависимости для данной нефти.

В Таблице 5.2 приведены коэффициенты модели (5.1), полученные для сернистой Ашальчинской ВВН, с концентрацией серы во фракциях $>1\%$, и малосернистой Астраханской ВВН, с концентрацией $>1\%$ масс.

Таблица 5.2 Коэффициенты регрессионной модели (5.1)

Условие	a_0 , % масс.	a_1 , % масс./ $^{\circ}\text{C}$	a_2 , % масс.	a_3 , % масс./ $^{\circ}\text{C}$	a_4 , % масс./ $(^{\circ}\text{C})^2$	a_5 , % масс.	R^2	R	ΔC_s , % масс.	ε , %
$C_s > 1$	3845,9	2,52	- 5651,2	-1,80	$3,10 \cdot 10^{-4}$	2071,4	0,90	0,95	0,07	2,79
$C_s < 1$	2913,5	1,14	- 4112,0	-0,789	$7,11 \cdot 10^{-5}$	1449,1	0,98	0,99	0,04	6,88

* где ε – относительная ошибка, %.

Коэффициент детерминации для сернистой нефти $R^2=0,98$, а корреляция для данной модели составляет 0,99. Для малосернистой нефти коэффициент детерминации $R^2=0,90$, а корреляции – 0,95 соответственно. Среднее расхождение расчета и эксперимента, характеризуемая абсолютным отклонением, составляет 0,07% масс. для Ашальчинской ВВН и 0,04% масс. для Астраханской ВВН соответственно.

На Рисунке 5.1 и 5.2 приведены соответствия прогнозируемого и экспериментального значения содержания серы во фракциях.

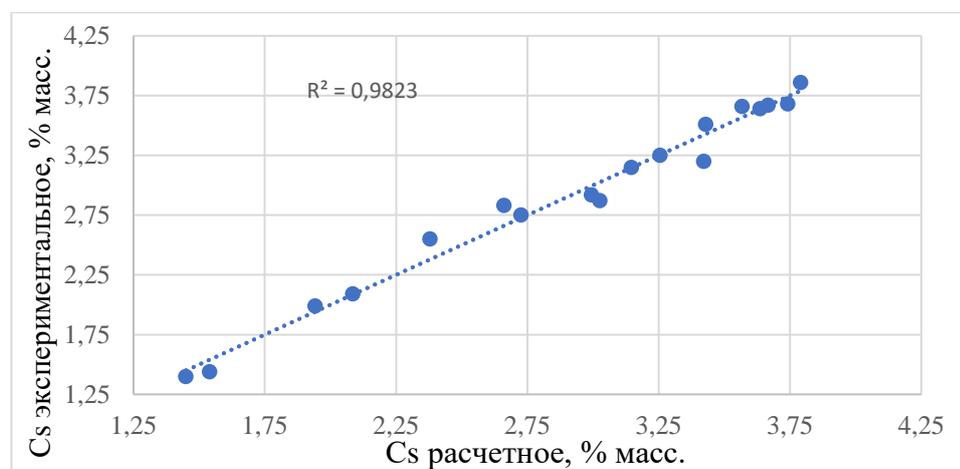


Рисунок 5.1 – Соответствие расчетного и экспериментального значения количества серы для Ашальчинской ВВН

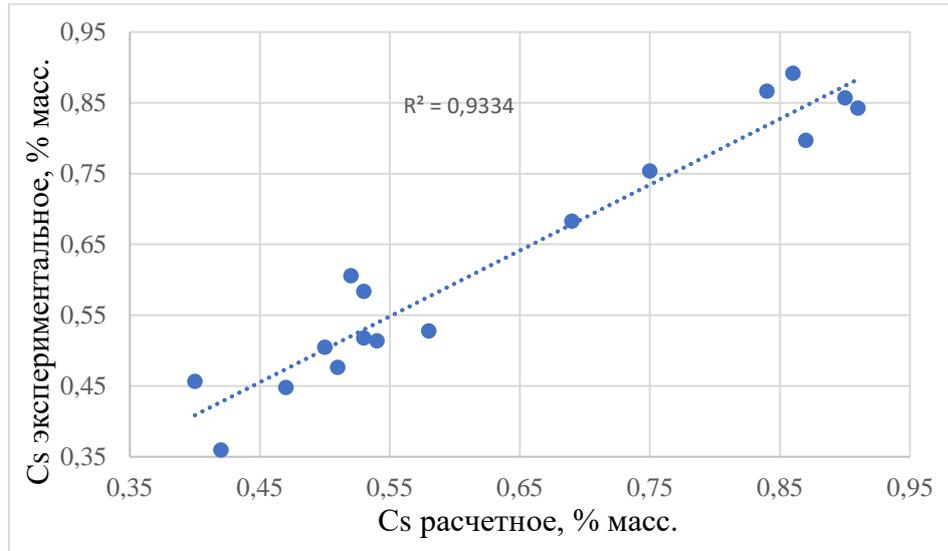


Рисунок 5.2 – Соответствие расчетного и экспериментального значения количества серы для Астраханской ВВН

Из Рисунка 5.1 и 5.2 отчетливо видно, что для Ашальчинской ВВН с высоким содержанием серы наблюдается высокая соответствие эксперимента расчетным данным, что свидетельствует об адекватности модели. Для малосернистой Астраханской ВВН результат несколько хуже, вероятно, это связано с более высокой ошибкой экспериментального определения малого количества серы.

На Рисунке 5.3 и 5.4 приведены трехмерные модели для зависимости (5.1) по определению серы для фракций сернистой и малосернистой ВВН.

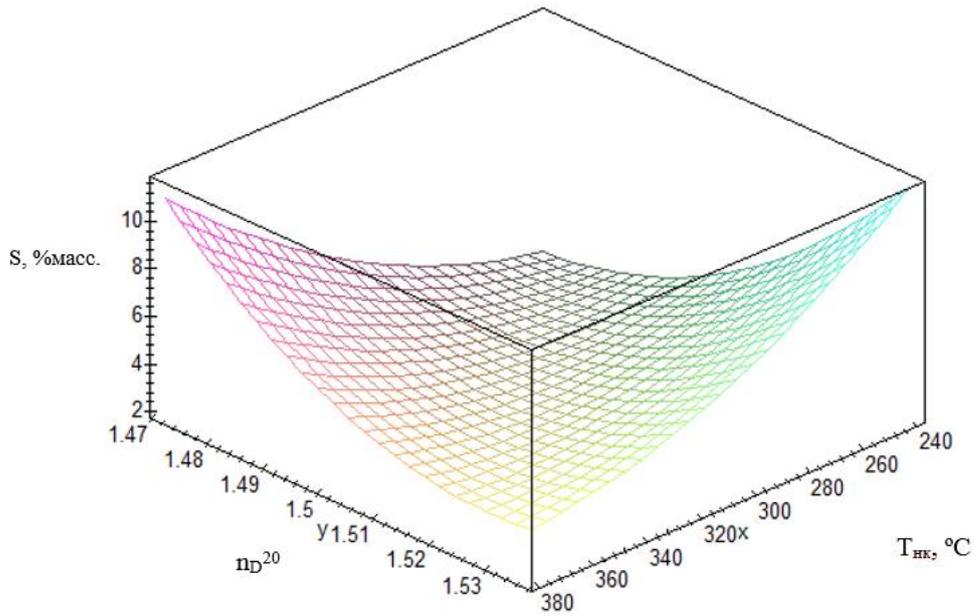


Рисунок 5.3 – Взаимосвязь концентрации серы с температурой начала кипения и показателем преломления для фракций Ашалчинской ВВН (при $C_s > 1$) (5.1)

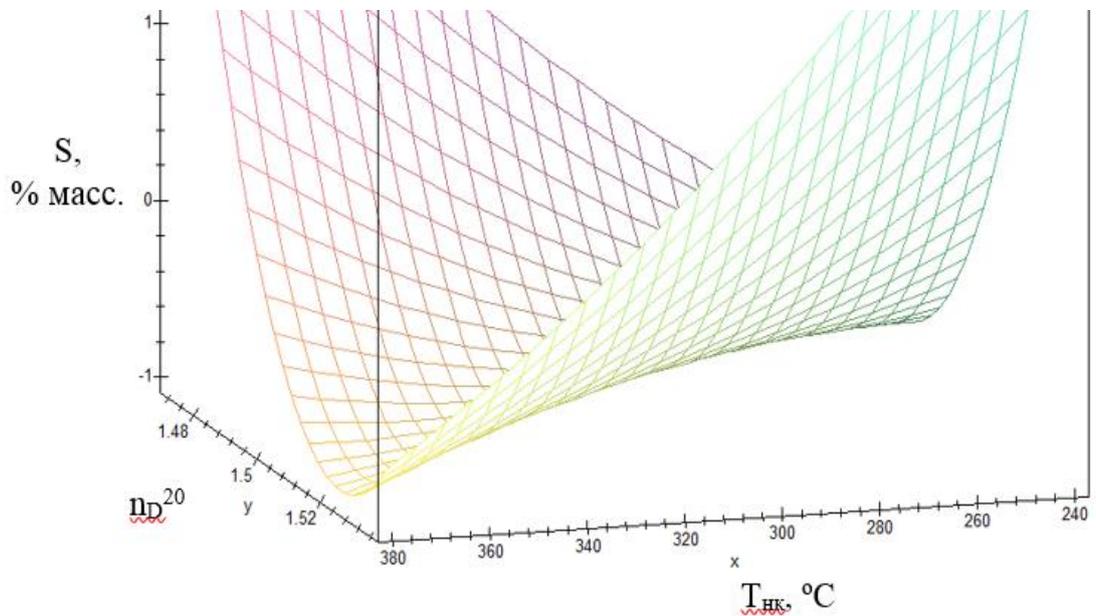


Рисунок 5.4 – Взаимосвязь концентрации серы с температурой начала кипения и показателем преломления для фракций Астраханской ВВН (при $C_s < 1$) (5.1)

В Таблице 5.3. приведены результаты прогноза по указанным выше моделям для тестовой выборки, не входящей в исходные данные.

Таблица 5.3 - Таблица соответствия эксперимента и прогноза по регрессионной модели для тестовой выборки ВВН

ВВН	Фракций, °С	n_D^{20}	C _S , % масс.		отклонение	
			Прогноз	Эксп.	Абс., % масс.	Отн., %
Исходная Ашальчинская	220-240	1,463	1,45	1,40	0,05	0,49
	360-380	1,515	3,57	3,66	0,09	2,53
Термолизован- ная Ашальчинская	220-240	1,467	1,54	1,44	0,10	6,92
	280-300	1,532	2,99	2,92	0,07	2,53
Исходная Астраханская	240-260	1,467	0,58	0,53	0,05	10,15
	300-320	1,485	0,80	0,87	0,07	8,36
Термолизован- ная Астраханская	260-280	1,477	0,51	0,54	0,03	4,79
	320-340	1,497	0,61	0,52	0,09	16,50
Среднее значение:					0,07	6,53

Как следует из Таблицы 5.3, средняя абсолютная ошибка прогноза по обоим моделям для тестовой выборки не превышает 0,07% масс., а относительная ошибка – 6,53%.

Аналогичная математическая модель, связывающая количество серы с температурой начала кипения фракций и с ИАКП, описана для фракций Кунгурской нефти. Исходные данные для фракций Кунгурской нефти приведены в Таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Исходные данные для математической модели зависимости содержания серы от температуры начала кипения и интегрального параметра автокорреляционного параметра.

Диапазон кипения фракций, °С	C _S , %	x ₁	x ₂	x ₁ · x ₂	x ₁ ²	x ₂ ²
Ашальчинская ВВН (C _S > 1 % масс.)						
380-390	1,72	380	0,582	220,9871	144400	0,338195
390-400	1,77	390	0,730	284,7000	152100	0,5329
400-410	1,77	400	0,902	360,8513	160000	0,813836
410-420	1,82	410	1,100	451,0000	168100	1,21
420-430	1,82	420	1,374	577,1984	176400	1,888651
430-440	1,87	430	1,590	683,7000	184900	2,5281
440-450	1,87	440	1,877	825,6907	193600	3,521514
450-460	1,92	450	2,220	999,0000	202500	4,9284
460-470	1,91	460	2,939	1351,7538	211600	8,635341
470-480	1,98	470	3,120	1466,4000	220900	9,7344
480-490	1,99	480	3,329	1597,9229	230400	11,08228
490-500	2,05	490	4,310	2111,9000	240100	18,5761
500-510	2,08	500	4,820	2410,0000	250000	23,2324
510-520	2,12	510	5,880	2998,8000	260100	34,5744

* где C_S – концентрация серы, % масс.; x₁=T_{нк} – температура начала кипения, °С;
x₂=I_A – интегральный спектральный автокорреляционный параметр, 10⁻⁵·м⁵/кг².

В предлагаемой модели делается допущение нелинейности изменения фракционного состава и оптических свойств с увеличением количества серы в многокомпонентной смеси. Обработкой экспериментальных данных получено уравнение регрессии для фракций Кунгурской нефти:

$$C_S = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \beta_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + \beta_4 \cdot x_1^2 + \beta_5 \cdot x_2^2, \quad (5.2)$$

где C_S – концентрация серы, % масс.;

x_1 – переменная, равная температуре начала кипения $T_{нк}$, °С;

x_2 – переменная, равная значению ИАКП I_A , определенному в диапазоне 300-760 нм, $10^{-5} \cdot м^5 / κз^2$;

$\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4, \beta_5$ – коэффициенты регрессионной зависимости для данной нефти.

В Таблице 5.5 приведены значения и размерности коэффициентов модели, полученные для Кунгурской нефти.

Таблица 5.5 Коэффициенты регрессионной модели (5.2)

β_0 , % масс.	β_1 , °С ⁻¹ ·% масс.	β_2 , $10^5 \cdot κз^2 / м^5 \cdot \% \text{ масс.}$	β_3 , °С ⁻¹ · $10^5 \cdot κз^2 / м^5 \cdot \% \text{ масс.}$	β_4 , °С ⁻² ·% масс.	β_5 , $10^{10} \cdot κз^4 / м^{10} \cdot \% \text{ масс.}$	R ²	R	ΔC_s , % масс.	ϵ , %
-4,33601	0,028819	-0,87039	0,002108	$-3,4 \cdot 10^{-5}$	-0,02134	0,99	0,995	0,01	0,59

Коэффициент детерминации для Кунгурской нефти $R^2=0,99$, а корреляция для данной модели составляет 0,995. Среднее относительное отклонение расчета от эксперимента составляет 0,59%. Среднее расхождение расчета и эксперимента, характеризуемое абсолютным отклонением, составляет 0,01% масс.

На Рисунке 5.5 приведено соответствие прогнозируемого и экспериментального значения содержания серы во фракциях.

Из Рисунка 5.5 показано высокое соответствие эксперимента расчетным данным содержания серы для Кунгурской нефти, что свидетельствует об адекватности модели.

На Рисунке 5.6 приведена трехмерная модель для зависимости (5.2) по определению серы для фракций Кунгурской нефти.

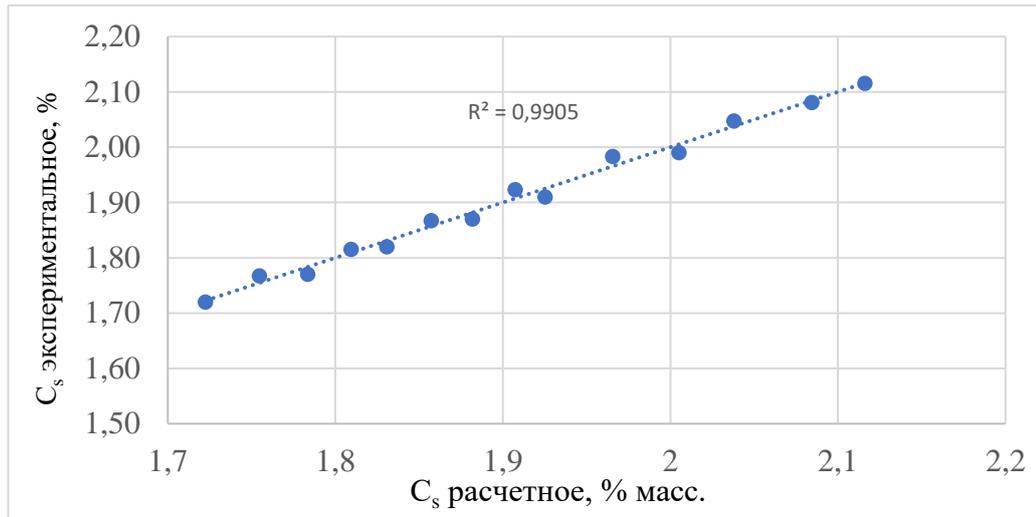


Рисунок 5.5 – Соответствие расчетного и экспериментального значения количества серы для Кунгурской нефти

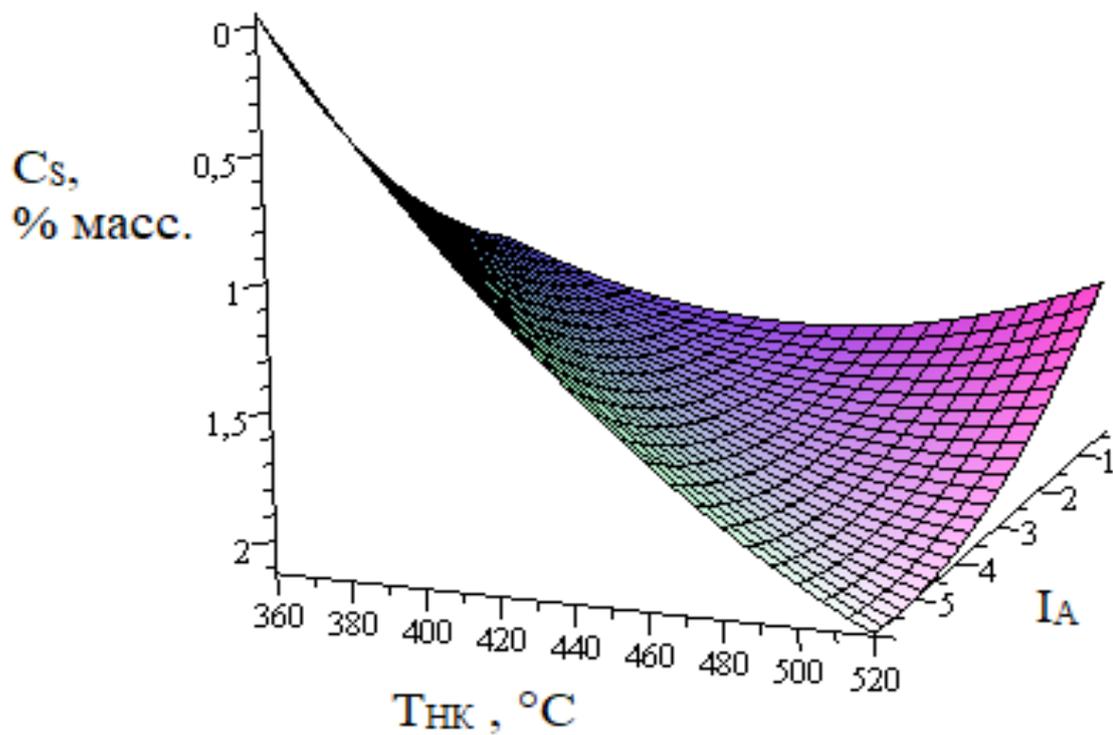


Рисунок 5.6 Трехмерное изображение модели (5.2) для Кунгурской нефти

В Таблице 5.6 приведены результаты прогноза по указанным выше моделям для тестовой выборки, не входящей в исходные данные.

Таблица 5.6 - Таблица соответствия эксперимента и прогноза по регрессионной модели для тестовой выборки

Фракции Кунгурской нефти	ИАКП, 10^{-5} $\cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$	C_s , % масс.		Отклонение
		Прогноз	Эксп.	Абс., % масс.
360-380	0,41	1,633	1,73	0,10
370-390	0,49	1,680	1,69	0,01
385-400	0,66	1,738	1,74	0,00
405-420	0,998	1,797	1,78	0,02
425-440	1,451	1,846	1,83	0,02
Среднее значение:				0,04

Как следует из Таблицы 5.6, средняя абсолютная ошибка прогноза по модели для тестовой выборки не превышает 0,04 % масс.

Таким образом, двухфакторные нелинейные регрессионные модели, основанные на сочетании оптических и физико-химических дескрипторов, дают адекватные результаты. В рассматриваемом случае модели построены с учетом оптического дескриптора - n_D^{20} , ИАКП и физико-химического дескриптора – T_{HK} , и обеспечивают удовлетворительные результаты прогноза содержания количества серы во фракциях нефтей. Полученные модели могут быть использованы непосредственно в нефтепромысловых лабораториях и на НПЗ для контроля качества нефтей при подготовке к транспортировке и первичной переработке.

5.2 Прогноз выхода игольчатого кокса из дистиллятных остатков термокрекинга и малосернистых газойлевых фракций по спектроскопическим дескрипторам

Целью данного раздела является исследование возможности прогноза выхода игольчатого кокса по оптическому дескриптору ИАКП. Такие оценки

имеют значения, так как игольчатый кокс является сырьем для производства графитированных электродов в металлургии.

Ранее была предложена методика определения выхода игольчатого кокса, разработанная Слуцкой С.М. и Кузьминой З.Ф., согласно которой выход игольчатого кокса прогнозировали по разности коэффициентов поглощения при длинах волн 400 и 435 нм [121].

Недостком является то, что методика имеет зависимости, откалиброванные на старых видах сырья, которые в последние годы не используется на НПЗ в связи с освоением новых нефтей и изменением технологии переработки.

Эксперименты по получению образцов игольчатого кокса были проведены на пилотной установке лаборатории перспективных углеродных материалов УГНТУ под руководством зав. лабораторией, к.т.н., Запорина В.П. Установка представляет собой куб емкостью 1 литр. Сырьем коксования являлись дистиллятные крекинг-остатки и малосернистые тяжелые газойли.

Данные по выходам кокса в кубе приведены в Таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Выход кокса в кубе и оптический дескриптор (ИАКП) для крекинг-остатков и их смесей

Сырье коксования	Экспериментальный выход кокса W_p , % масс.	$I_{A(k) 280-780 \text{ нм}}$, $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$
1	2	3
Дистиллятный крекинг-остаток ЗСН (образец 1)	21,73	3,34
Дистиллятный крекинг-остаток ЗСН (образец 2)	16,56	2,42
Дистиллятный крекинг-остаток ЗСН (образец 3)	18,74	2,28
Смесь термообработанных гидроочищенных дистиллятных фракций западносибирской нефти	29,52	7,19

Продолжение таблицы 5.7

1	2	3
Смесь крекинг остатка ЗСН и тяжелого газойля каталитического крекинга - 9:1	15,94	1,53
Смесь крекинг остатка ЗСН и тяжелого газойля каталитического крекинга - 10:1	13,10	1,59
Крекинг остаток смеси гидроочищенных тяжелых газойлей	13,63	1,21
Остаток гидроочистки дистиллятной фракции ЗСН	48,06	17,03
Остаток малосернистой дистиллятной фракции туркменской нефти	26,62	6,99
Остаток термогидроочищенной дистиллятной фракции ЗСН	25,74	5,91
Остаток термокрекинга гидроочищенной дистиллятной фракции ЗСН (образец 1)	26,87	7,68
Остаток термокрекинга гидроочищенной дистиллятной фракции ЗСН (образец 2)	39,36	10,50
Остаток термокрекинга гидроочищенного вакуумного газойля ЗСН (образец 3)	14,01	2,48
Остаток термокрекинга смеси исходной и гидроочищенной дистиллятной фракции ЗСН	23,60	5,91
Остаток термокрекинга тяжелых гидроочищенных экстрактов ЗСН	31,16	9,53
Остаток термокрекинга экстрактов ЗСН	32,30	12,26
Остаток термокрекинга тяжелых гидроочищенных экстрактов ЗСН	26,24	7,41
Остаток термогидроочищенной дистиллятной фракции ЗСН	20,82	5,76

Обработкой соответствующих спектров остатков (Таблица 5.7) получена зависимость между выходом игольчатого кокса и дескриптором ИАКП. Соответствующая линейная зависимость (Рисунок 5.7) имеет вид:

$$Z = a_{11} \cdot I_{A(k) 280-780 \text{ нм}} + a_{01}, \quad (5.3)$$

где Z - выход игольчатого кокса, % масс;

$I_{A(k)280-780\text{нм}}$ – ИАКП, рассчитанный по коэффициенту поглощения в спектральной области 280-780 нм, $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$;

a_{01} , a_{11} – коэффициенты зависимости: $a_{11} = 2,1194 \cdot 10^5 \text{ (кг}^2 \cdot \% \text{ масс)}/\text{м}^5$,
 $a_{01} = 11,531 \text{ \% масс}$.

Высокие значений коэффициента корреляции указывает на возможность прогнозирования выхода кокса из крекинг-остатков на основе зависимости (5.3). В Таблице 5.8 приведены оценки выхода игольчатого кокса по тестовой выборке из 8 нефтяных остатков.

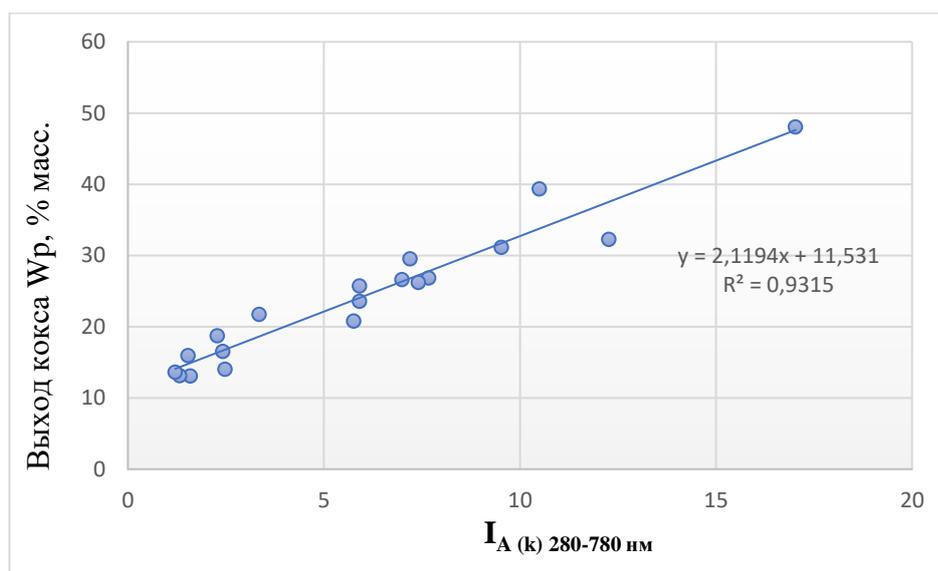


Рисунок 5.7 – Зависимость выхода игольчатого кокса от дескриптора ИАКП для дистиллятных крекинг-остатков и термообработанных ароматических смесей

Таблица 5.8 – Прогноз выхода игольчатого кокса из остаточного сырья

УВС	$I_{A(k)280-780}$ нм, $10^{-5} \cdot \text{м}^5/\text{кг}^2$	Выход игольчатого кокса, % масс.		Абсолютное отклонение, % масс.
		эксперимент	По ИАКП	
Крекинг остаток	2,553	19,10	16,94	2,16
Остаток термогидроочищенной дистилятной фракции ЗСН	9,174	27,88	30,97	3,09
Остаток тяжелого газойля малосернистой дистилятной фракции ЗСН	4,342	16,28	20,73	4,45
Остаток термокрекинга экстрактов ЗСН	10,006	31,92	32,74	0,82
Остаток термогидроочищенной дистилятной фракции ЗСН	5,759	20,82	23,74	2,91
Тяжелая смола пиролиза (образец 1)	0,364	10,10	12,30	2,20
Тяжелая смола пиролиза (образец 2)	0,471	7,96	12,53	4,57
Тяжелая смола пиролиза (образец 3)	0,272	7,83	12,11	4,27
Ср.значение				3,06

Полученные зависимости позволяют прогнозировать выход игольчатого кокса из малосернистых дистилятных крекинг-остатков и ароматизированных дистилятов, и их смесей.

На основе результатов исследований зависимости внедрены в лабораторную практику для определения ФХС сырья коксования и оценки выхода и качества игольчатого кокса по оптическим характеристикам сырья (Приложение 7). Разработанные методики использованы при выполнении договора №ОНЗ-19/08000/01223/Р/03 между ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и Центром промышленных инноваций ПАО «Газпром», «Газпромнефть-Омский НПЗ» по

теме: «Разработка методики оценки пригодности сырья для получения игольчатого кокса марки Super Premium».

5.3 Исследование возможности идентификации углеводородного сырья по интегральным спектроскопическим дескрипторам

Проблема идентификации различного углеводородного сырья имеет значение не только в технологии разработки месторождений и нефтепереработки, но и в экологическом мониторинге окружающей среды. Рассмотрим вопрос об использовании спектроскопических дескрипторов оптического поглощения для идентификации близких по составу нефтей одного месторождения и товарных нефтей.

Ранее было установлено (Глава 1), что интенсивность поглощения в нефтях и нефтеподобных системах аппроксимируется функцией вида:

$$f(\lambda) = A \cdot e^{-B\lambda}, \quad (5.4)$$

где $f(\lambda)$ – плотность функции распределения интенсивности;

λ – длина волны в нм;

A и B – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы вещества.

Поэтому поглощение света будем рассматривать как случайный процесс, в котором одномерная плотность функции распределения интенсивности поглощения имеет вид равномерного распределения:

$$f(\lambda) = \begin{cases} 0, & \text{при } \lambda \notin [\lambda_0; \lambda_n] \\ \frac{1}{\lambda_n - \lambda_0}, & \text{при } \lambda \in [\lambda_0; \lambda_n]. \end{cases} \quad (5.5)$$

где λ_0, λ_n – начало и конец интервала регистрации оптических спектров поглощения;

$f(\lambda)$ – спектральная плотность поглощения в оптической области.

Характеристики (5.5) и (5.6) зависят только от λ_0, λ_n – начальных и конечных длин волн при регистрации спектров. Это значит, что процесс поглощения света стационарный и эргодический в широком смысле.

Поскольку процесс (5.5) непрерывный, то математическое ожидание (среднее значение функции) и дисперсия (среднее квадрата отклонения от среднего) на заданном интервале определяются по известным зависимостям следующим образом:

$$\mu(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\lambda)f(\lambda)d\lambda \quad , \quad (5.6)$$

$$D(\lambda) = \int_{-\infty}^{\infty} F^2(\lambda)f(\lambda)d\lambda - \mu^2(\lambda) \quad , \quad (5.7)$$

$$A_{\text{cor}} = \lim_{\lambda_n \rightarrow \infty} \frac{1}{\lambda_n - \lambda_0} \int_{\lambda_0}^{\lambda_n} [F(\lambda)] \cdot [F(\lambda + \Delta\lambda)] d\lambda - \mu^2(\lambda) \quad (5.8)$$

где $F(\lambda)$ – функции распределения интенсивности поглощения;

A_{cor} – автокорреляционная функция, определенная аналитически;

$f(\lambda)$ – плотность распределения случайного процесса;

$\mu(\lambda)$ – математическое ожидание случайного процесса;

$D(\lambda)$ – дисперсия случайного процесса.

Конкретизируем параметры идентификации. Для нахождения этих параметров по экспериментальным данным через коэффициент поглощения использована плотность функции распределения, которая, как следует из (5.5), имеет вид:

$$k(\lambda) = ae^{-b\lambda}, \quad (5.9)$$

где $k(\lambda)$ – плотность функции распределения коэффициентов поглощения, л/(г·см);

a и b – эмпирические коэффициенты, зависящие от природы углеводородной системы.

Тогда соответствующие характеристики спектра представляются следующим образом:

$$I_A = \frac{a^2}{\lambda_n - \lambda_0} \int_{\lambda_0}^{\lambda_n} e^{-b\lambda} e^{-b(\lambda + \Delta\lambda)} d\lambda = \frac{a^2}{-2b(\lambda_n - \lambda_0)} e^{-b\Delta\lambda} (e^{-2b\lambda_n} - e^{-2b\lambda_0}), \quad (5.10)$$

где I_A – ИАКП, определенная аналитически через функцию плотности коэффициентов поглощения.

Аналогично вычисляем математическое ожидание и дисперсию:

$$\mu(\lambda) = \frac{1}{\lambda_n - \lambda_0} \int_{\lambda_0}^{\lambda_n} ae^{-b\lambda} d\lambda = \frac{a}{-b(\lambda_n - \lambda_0)} (e^{-b\lambda_n} - e^{-b\lambda_0}) \quad (5.11)$$

$$D(\lambda) = \frac{a^2}{\lambda_n - \lambda_0} \int_{\lambda_0}^{\lambda_n} e^{-2b\lambda} d\lambda - \mu^2(\lambda) = \frac{a^2}{-2b(\lambda_n - \lambda_0)} (e^{-2b\lambda_n} - e^{-2b\lambda_0}) - \frac{a^2}{b^2(\lambda_n - \lambda_0)^2} (e^{-b\lambda_n} - e^{-b\lambda_0})^2 = -\frac{a^2}{b(\lambda_n - \lambda_0)} (e^{-b\lambda_n} - e^{-b\lambda_0}) \left(\frac{1}{2} (e^{-b\lambda_n} + e^{-b\lambda_0}) + \frac{1}{b(\lambda_n - \lambda_0)} (e^{-b\lambda_n} - e^{-b\lambda_0}) \right) \quad (5.12),$$

где $\mu(\lambda)$ – математическое ожидание, определенная аналитически через функцию плотности коэффициентов поглощения, л/(г·см);

$D(\lambda)$ – дисперсия, определенная аналитически через функцию плотности коэффициентов поглощения, л/(г·см).

Таким образом, интегральные параметры АКФ и связанные с ней физические величины для углеводородных системы могут быть определены в явном аналитическом виде.

Для идентификации объектов по параметрам спектра углеводородных систем предложено использовать следующие характеристики: математическое ожидание $\mu(\lambda)$, дисперсия случайного процесса $D(\lambda)$, ИАКП (I_A). Кроме того, в качестве параметра идентификации рассмотрено отношение математического ожидания к ИАКП.

Применим эти параметры к идентификации нефтей месторождения Южный Сургут и Южный Балык.

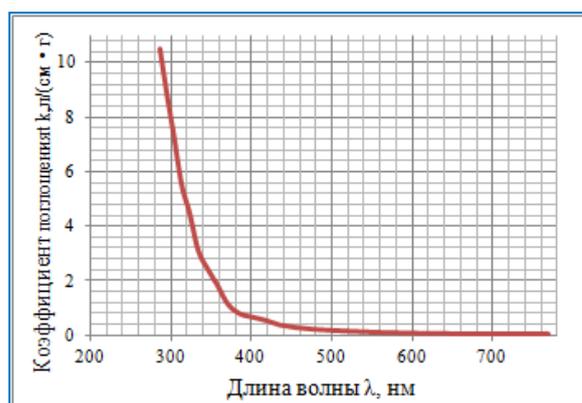


Рисунок 5.8 Электронный спектр поглощения нефти месторождения Юж. Сургут, скважина 1

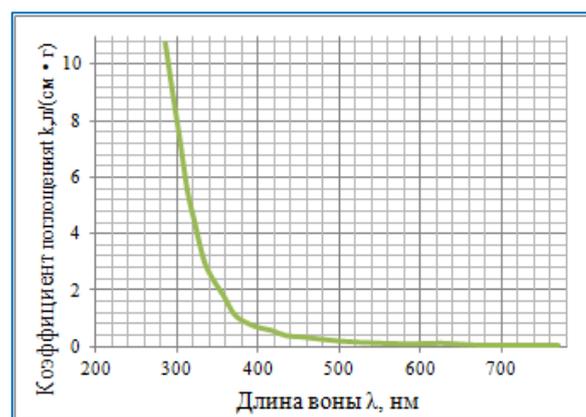


Рисунок 5.9 Электронный спектр поглощения нефти месторождения Юж. Сургут, скважина 2

Из Рисунке 5.8 и 5.9 видно, что спектры образцов нефтей, отобранных с разных скважин, практически идентичны друг другу и визуально не различаются. По спектрам нефтей рассчитаем вышеперечисленные параметры идентификации (Таблица 5.9). Кроме того, в таблице приведены экспериментально определенные плотности и средние молекулярные массы нефтей, которые также мало различаются и имеют близкие значения для нефтей разных скважин. Это сходство обусловлено тем, что изучаемые поверхностные нефти сформированы из исходных углеводородов в близких

геофизических условиях, а имеющиеся различия обусловлены геологическими особенностями, технологиями разработки и реагентами, применяемыми для повышения нефтеотдачи. Методика идентификации приведена в Приложение 5.

Значения плотности и молярной массы, определенные традиционными методами, показывают, что образцы близки по химической природе.

Таблице 5.9 Значения спектральных параметров идентификации и экспериментально определенных ФХС пластовых и товарных нефтей

Месторождение	№ скважины	$\mu(\lambda)$	I_A	$\frac{\mu(\lambda)}{I_A}$	ρ	M
1	2	3	4	5	6	7
Южный Сургут	1	0,434	0,173	2,51	0,9289	421
	2	0,331	0,112	2,96	0,9278	407
	3	0,310	0,099	3,13	0,9272	419
	4	0,295	0,090	3,28	0,9271	410
	5	0,405	0,151	2,68	0,9298	425
	6	0,235	0,063	3,73	0,9243	392
	7	0,268	0,074	3,62	0,9264	408
	8	0,279	0,080	3,49	0,9247	401
	9	0,287	0,084	3,42	0,9262	399
	10	0,259	0,069	3,75	0,9242	399
Южный Балык	1	0,194	0,042	4,62	0,9228	389
	2	0,220	0,055	4,00	0,9225	384
	3	0,205	0,048	4,27	0,9222	384
	4	0,285	0,083	3,43	0,9259	403
	5	0,291	0,087	3,34	0,9237	394
	6	0,206	0,048	4,29	0,9237	386
	7	0,367	0,124	2,96	0,9311	447
	8	0,184	0,038	4,84	0,9224	387
	9	0,289	0,086	3,36	0,9236	394
	10	0,300	0,092	3,26	0,9237	393

Продолжение таблицы 5.9

1	2	3	4	5	6	7
Товарные нефти	1	0,429	0,128	3,35	0,9393	459
	2	0,293	0,032	9,16	0,9269	432
	3	0,390	0,106	3,68	0,9412	480
	4	0,297	0,052	5,71	0,9307	470
	5	0,365	0,093	3,92	0,9324	428
	6	0,331	0,077	4,30	0,9389	459
	7	0,380	0,101	3,76	0,9356	449
	8	0,327	0,086	3,80	0,9324	430

Как следует из Таблицы 5.9, спектроскопические параметры позволяют уловить небольшие различия в таких близких по физико-химической природе образцах. Образцы №3, №4 и №9, №10 месторождения Южный Сургут и №2, №3, №5, №6, №9 и №10 месторождения Южный Балык отличаются автокорреляционными параметрами спектров поглощения.

Как следует из таблицы 5.9, параметр ИАКП и отношение математического ожидания сигнала спектра к ИАКП обеспечивают наиболее точное различие образцов, поэтому нефти одного месторождения с разных скважин хорошо по ним идентифицируются. В работе [183] приведенные результаты обоснованы с применением факторного анализа.

Кроме того, в таблице 5.10 приведены результаты идентификации товарных нефтей, которые представляют собой смеси нефтей, поступающих с различных месторождений. Товарные нефти уфимской группы НПЗ представляют собой смеси Башкирской и Западно-Сибирской нефтей. Составы на нефтебазах постоянно изменяются. В таблице 5.10 приведены образцы товарных нефтей, отобранных с различных резервуарных парков. Как видно, что из таблицы изменение их свойств соответствует изменению спектроскопических дескрипторов. Преимущество идентификации товарных нефтей по спектраскопическим дескрипторам заключается в коротком времени анализа по сравнению с методами определения совокупности ФХС.

На основании индивидуальности рассматриваемых параметров, предложена методика идентификации углеводородных систем (в частности, для близких по природе нефтей и нефтепродуктов), которая может быть применена в промышленной экологии НПЗ для идентификации загрязнения окружающей среды топливными и промышленными отходами.

Методика идентификации поверхностных и товарных нефтей по интегральным автокорреляционным характеристикам электронных спектров поглощения принята к использованию в ООО «Уфимский научно-технический центр» (Приложение 6).

5.4 Технологические рекомендации по оптическому контролю качества углеводородного сырья в условиях НПЗ

Оперативный контроль качества углеводородного сырья, начиная с товарного парка НПЗ, установок ЭЛОУ АВТ и установок вторичной переработки нефти, является актуальной задачей производства, т.к. позволяет корректировать режимные работы установок и обеспечивать заданное качество нефтепродуктов. Для решения этой задачи подходят разработанные экспресс-методики, описанные в Главах 3-5, а также в ранее приведенных работах.

Под экспресс-методиками понимают способы аналитического контроля качества сырья и нефтепродуктов, которые позволяют получать совокупность данных о свойствах - показателях качества с заданной точностью за меньший промежуток времени по сравнению с известными методиками [15].

Нами, с использованием неизвестных ранее закономерностей связи оптических дескрипторов и ФХС (глава 3), разработаны способы оценки ФХС углеводородных систем, в том числе товарных нефтей, высококипящих нефтяных фракций и нефтяных остатков прямогонного и вторичного происхождения. Установленные закономерности дают возможность определять такие важные для технологии свойства, как температуры начала и

конца кипения, средняя температура кипения, коксуемость по Конрадсону, количество ароматических структур, количество нафтеновых и алифатических структур, среднечисловая молярную массу, а также свойства, характеризующие реакционную способность сырья.

Обобщенная схема спектроскопической методики изображена на Рисунке 5.10. Для ускорения обработки данных спектры и оптические показатели были оцифрованы. Разработана соответствующее программное обеспечение, которое включает базу данных и программы обработки информации на ЭВМ. Это дает возможность автоматизировать разработанные методики и существенно уменьшить время определения совокупности ФХС углеводородного сырья в условиях НПЗ до нескольких минут (Приложение 8).

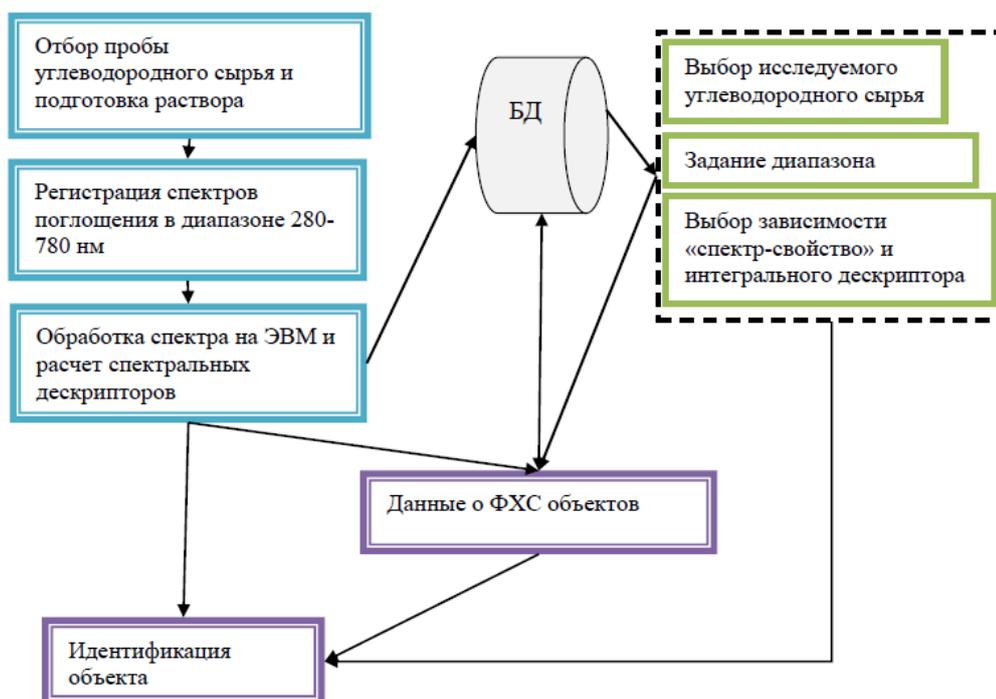


Рисунок 5.10 – Методика оценки ФХС углеводородного сырья

Среднее отклонение оценки ФХС по предлагаемой методике от значений, известных из других экспериментов, составляет 0,50-11%.

Применение методик предусматривает контроль свойств по оптическим дескрипторам, включая не только исследования образцов в лаборатории, но и

непосредственно на установках НПЗ с использованием автоматического отбора проб в поточных линиях сырья и продуктов переработки.

Прогноз ФХС нефти, нефтяных дистиллятов и продуктов первичной, вторичной переработки может быть осуществлен с применением методик оптического и спектроскопического контроля (Рисунок 5.11), а также описанных ранее методик с получением фотоизображений [109]. Отличительной чертой методик является возможность их использования в автоматических системах контроля качества продукции и управления производством (Рисунок 5.12).



Рисунок 5.11 – Схема прогноза ФХС углеводородного сырья по оптическим дескрипторам в условиях заводской лаборатории

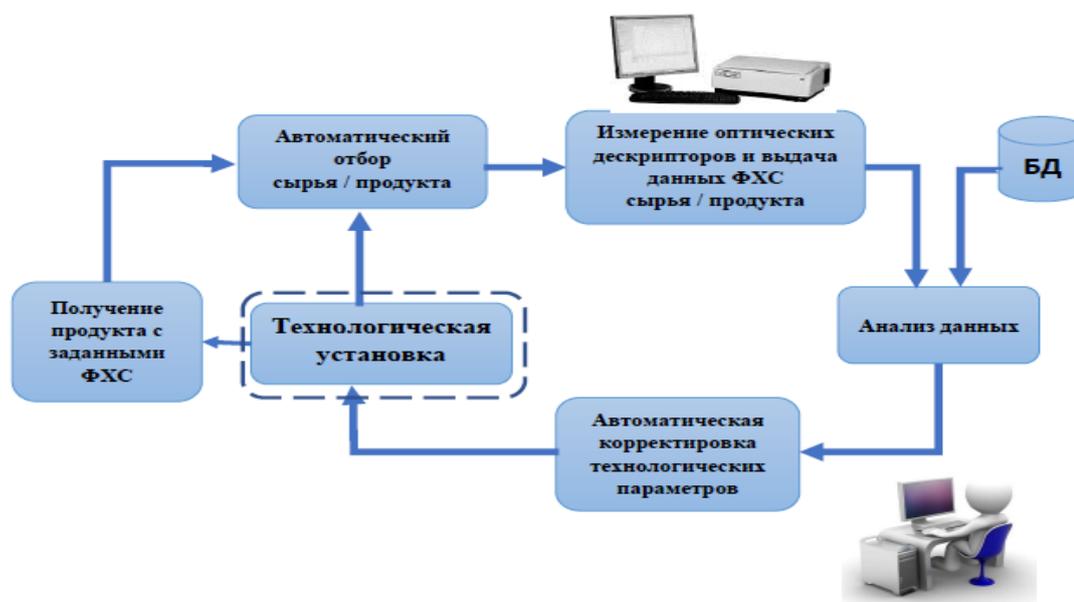


Рисунок 5.12– Использование закономерностей «спектр-свойства» в системе автоматического контроля качества сырья и нефтепродуктов на НПЗ

Это связано с экспрессностью методик. Так время контроля ФХС с автоматическим отбором проб составит не более 1 часа, а методика контроля ФХС по фотоизображению составит не более 1 минуты, поэтому информация об изменениях качества сырья с помощью датчиков может быть передана в соответствующие контрольные лаборатории, а также в АСУ ТП. На Рисунке 5.13 приведена схема применения соответствующих методик на НПЗ топливного или нефтехимического профиля.

Преимущество предложенных методик контроля состоит в автоматизации, т.к. дескрипторные закономерности связи оптических и физико-химических характеристик сырья и продуктов могут быть легко оцифрованы и использованы в микроконтроллерах. Методики предполагают использование БД по текущему состоянию качества нефтей и нефтепродуктов, которые имеют сетевую структуру и связаны с центральным сервером. Внедрение методик позволит активно выявлять нарушения режимных параметров рабочей установки и тем самым способствовать повышению качества продукции.

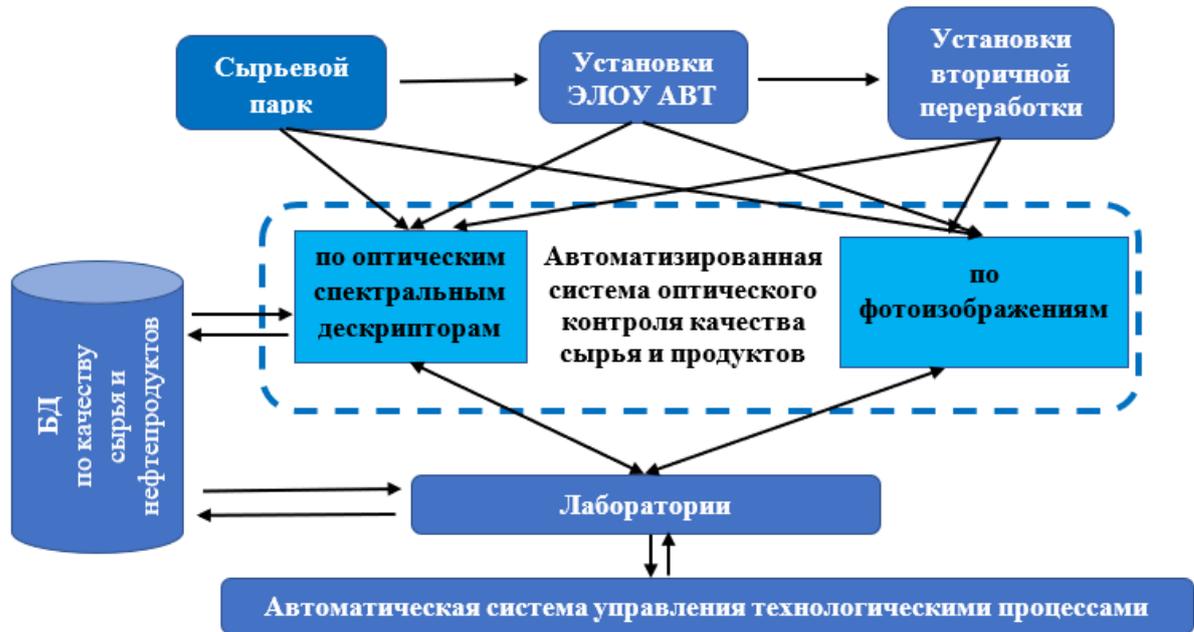


Рисунок 5.13 Оптический контроль качества сырья и нефтепродуктов на НПЗ в АСУ ТП

Основные результаты по теме диссертационной работы изложены в публикациях [181-208].

Выводы по главе 5

1. Разработаны модели, связывающие количество серы во фракциях ВВН с оптическими характеристиками (показатель преломления, ИАКП) и физико-химические характеристики (температура начала кипения). Данные модели могут быть использованы для прогноза серы во фракциях, содержащих серу от 0,5% масс. до 3,9% масс.

2. Показана возможность прогнозирования выхода игольчатого кокса из дистиллятных крекинг-остатков по спектральному дескриптору, которое позволяет оценить коксогенную способность сырья и их смесей.

3. Показана возможность идентификации нефтяного сырья, близкого по природе, на основе разделения нефтей по интегральному автокорреляционному параметру спектра. Подходы к идентификации могут

быть использованы в системе контроля качества сырья на нефтепромыслах и промышленной экологии.

4. Разработана соответствующая база данных, которая позволяет систематизировать данные о качестве углеводородного сырья по оптической информации о показателях преломления и сигналах оптических спектров.

5. Предложено использование закономерностей связей «спектр-свойства» в системе контроля качества углеводородного сырья на НПЗ, которые могут быть имплементированы в систему АСУ ТП.

6. Разработанные методики использованы для контроля качества сырья коксования при выполнении договора с ПАО «Газпром нефть» и АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ» по разработке игольчатого кокса марки Super Premium № ОНЗ-19/08000/01223/P/03.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые для прогноза ФХС углеводородного сырья совместно с рефрактометрией предложено использовать интегральные спектроскопические дескрипторы, определенные по широкому сигналу спектров оптического поглощения (интегральный автокорреляционный параметр-ИАКП, интегральный батохромный сдвиг).

2. Для дистиллятов Ашальчинской, Астраханской и Кубинской ВВН установлены закономерности взаимосвязи ФХС (молекулярной массы, температуры начала кипения) с рефрактометрическими и спектрометрическими дескрипторами. Адекватность зависимостей подтверждают соответствующие коэффициенты корреляции, находящиеся в диапазоне 0,97 – 0,99.

3. Для дистиллятов Ашальчинской и Астраханской ВВН установлены зависимости количества ароматических, нафтеновых, парафиновых групповых углеводородных структур от спектроскопических дескрипторов. Валидность зависимостей обоснована коэффициентами корреляции $R=0,96-0,98$ и средними абсолютными отклонениями 0,92-2,53% масс.

4. Для нефтяных остатков и асфальто-смолистых веществ обнаружена связь автокорреляционных спектроскопических дескрипторов с совокупностью ФХС. Так, для зависимости автокорреляционных спектроскопических дескрипторов от коксуемости по Конрадсону коэффициент корреляции (R) равен 0,95, от средней молекулярной массы $R=0,88-0,90$, от энергии когезии $R=0,93-0,97$, от концентрации парамагнитных центров $R=0,98-1,00$ и донорно-акцепторных свойств асфальто-смолистых веществ $R=0,99$. Установленные закономерности могут быть применены для оценок качества сырья в лабораторных и производственных условиях.

5. Для прогноза количества серы в дистиллятах высоковязких сернистых и малосернистых нефтей показана эффективность применения нелинейных двухфакторных дескрипторных моделей, включающих температуры начала

кипения, а также оптические дескрипторы (коэффициенты преломления n_D^{20} и ИАКП). Адекватность прогноза по относительному отклонению находится в пределах от 0,04% до 6,88%.

6. Показана возможность прогноза выхода игольчатого кокса при коксовании на пилотной установке различных по природе малосернистых дистиллятных крекинг-остатков и их смесей по дескриптору ИАКП. Достоверность прогноза подтверждается коэффициентом корреляции 0,93 и абсолютным отклонением, не превышающим 0,82- 4,45% масс. Предложенные методики использованы для контроля качества сырья коксования при выполнении договора № ОНЗ-19/08000/01223/Р/03 с ПАО «Газпром нефть» и АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-ОНПЗ» по разработке игольчатого кокса марки Super Premium.

7. Предложена методика идентификации близких по природе нефтей по автокорреляционным характеристикам сигнала оптических спектров. Методика принята к внедрению в ООО «Уфимский научно-технический центр» для контроля разработки нефтяных месторождений.

8. Установленные в ходе исследования закономерности и соответствующая база данных рекомендованы для применения в системе оптического контроля качества углеводородного сырья на НПЗ, которая может быть имплементирована в АСУ ТП.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

- АСВ- асфальтосмолистые вещества
АСУ ТП – автоматическая система управления технологическим процессом
ВВН- высоковязкая нефть
ИАКП – интегральный автокорреляционный параметр спектра
ИБС – интегральный батохромный сдвиг
ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия
ИСД – интегральный спектральный дескриптор
ИСО – интегральная сила осциллятора
НДС – нефтяные дисперсные системы
НПЗ – нефтеперерабатывающий завод
ПАУ – полициклические ароматические углеводороды
ПИ – потенциал ионизации
ПМЦ –концентрация парамагнитных центров
СЭ – сродство к электрону
ФХС – физико-химические свойства
ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
ЭЛОУ АВТ - электрообессоливающая установка, атмосферно-вакуумная трубчатка
ЭФС –электронная феноменологическая спектроскопия
ЯМР – ядерный магнитный резонанс
MALDI – Matrix-assisted laser desorption ionization
FTIR – Fouer transform infrared radiation

Список литературы

1. Shukla, A. K. Analytical Characterization Methods for Crude Oil and Related Products/ A. K. Shukla. John Wiley & Sons, Ltd. – 2018. – 296 p.
2. Федорова, Н.И. ЯМР-спектроскопия каменных углей Кузбасса / Н.И. Федорова, С.Ю. Лырщиков, З.Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т. 24. – С. 393-397.
3. Кушнарев, Д.Ф. Определение путей переработки природного углеводородного сырья методом ЯМР-спектроскопии / Д.Ф. Кушнарев, Т.В. Афонина, А.А. Агеенко, Л.Г. Тренева // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 8. – С. 30-32.
4. Калабин, Г.А. Новое полуэмпирическое соотношение для определения "ароматичности" нефти и нефтепродуктов на основе спектров ЯМР ^1H / Г.А. Калабин, Б.Р. Садыков, Д.Ф. Кушнарев // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2014. – № 8. – С. 1774-1774.
5. Кемалов, Р.А. Изучение строения сложной структурной единицы высоковязкой нефти Зюзеевского месторождения с помощью структурно-динамического анализа на основе ЯМР-релаксометрии и реологических исследований / Р.А. Кемалов, А.Ф. Кемалов, Д.З. Валиев // Neftyanoe khozyaystvo. – 2013. – № 2. – С. 63-66.
6. International Patent WO 2016/111963 A1. Characterization of Crude Oil by NMR Spectroscopy/ Koseoglu O.R. / patentee Applicant Saudi Arabian Oil Company; priority date 5.01.2015, publ.14.07.2016.
7. Гафуров, М.Р. Орлинский Исследование органических самоорганизованных наносистем на примере асфальтенов нефти методами высокочастотного ЭПР/ДЭЯР / М.Р. Гафуров, И.Н. Грачева, Г.В. Мамин, Ю.М. Ганеева, Т.Н. Юсупова, С.Б. Орлинский // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88. – № 11. – С. 1900-1907.

8. Унгер, Ф.Г. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов // Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева. – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.
9. Унгер, Ф.Г. Наносистемы, дисперсные системы, квантовая механика, спиновая химия / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Цыро, Л.Н. Андреева. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. – 259 с.
10. Mark, H. 2020 Review of New Spectroscopic Instrumentation/ H.Mark, M. Bradley // Spectroscopy: solutions for materials analysis. – 2020. – V. 35. – № 5. – P. 36-53.
11. Wang, S. Feasibility study on prediction of gasoline octane number using NIR spectroscopy combined with manifold learning and neural network / S. Wang, S. Liu, J. Zhang, X. Che, Z. Wang, D. Kong // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – V. 228. – P. 117836.
12. Смирнов, М.Б. Закономерности распределения основных структурно-групповых параметров состава нефтей Лено-Тунгусского бассейна по данным ЯМР ¹H / М.Б. Смирнов, Н.А.Ванюкова // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59. – № 2. – С. 129-135.
13. Daly, Sh.R. Predict Fuel Research Octane Number Using Fourier-transform infrared absorption spectra of neat / Sh.R. Daly, K.E. Niemeyer, W. J. Cannella, Ch.L. Hagen // Fuel. – 2016. – V.183. – №4. – P. 359-365.
14. Алаторцев, Е.Н. Автоматизация контроля качества на НПЗ и предприятиях нефтепродуктообеспечения [Электронный ресурс] / Алаторцев Е.И. // Сайт ОАО «ВНИИ НП». -2013. Режим доступа: <http://www.vniinp.ru/content/view/233/126/>.
15. Алаторцев, Е.И. Применение методов испытаний в спорных ситуациях / Е.И. Алаторцев, В.А. Иванов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – №8. – С. 20-22.
16. Алаторцев, Е.И. Классификация коллоидных систем на основе данных обращенной хроматографии / Е.И. Алаторцев, В.К. Горбатиков, С.А.

Леонтьева, А.Н. Тимофеева // Технология нефти и газов. – 2011. – № 5. – С. 36-39.

17. Лебедева М.А., Машуков В.И., Головкин А.В. Анализ и переработка тяжелой смолы пиролиза // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – С.633-638.

18. Leonteva, S.A. Chromatographic Method of Determining: oxygenates in commercial gasolines / S.A. Leonteva // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. – 2011. – V. 47. – P. 404–410.

19. Tomina N.N., Solmanov P.S., Maksimov N.M., Moiseev A.V., Pimerzin A.A., Zanozina I.I., Babintseva M.V. Hydrotreating of a vacuum gas oil-heavy coker gas oil mixture // Russian Journal of General Chemistry. – 2018. – Т. 88. – № 9. – С. 1963-1969.

20. Темердашев, З.А. Хроматографическое разделение и определение функциональных присадок в турбинном масле / З.А. Темердашев, Ю.А. Иванова, И.А. Колычев, Е.С. Аверина, А.В. Руденко, И.И. Занозина // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 12. – С. 922-929.

21. Zheng, C. Characterisation of Asphaltenes Extracted from an Indonesian Oil Sand Using NMR, DEPT and MALDI-TOF / C. Zheng, M. Zhu, D. Zhang // Energy Procedia. – 2015. – V. 75. – P. 847-852.

22. Li, K. Further insights into the Structure and Chemistry of the Gilsonite asphaltene from combined theoretical and experimental approach / K. Li, M. Vasiliu, C. McAlpin, Y. Yang, D. Dixon, K. Voorhees and oth. // Fuel. – 2015. – V. 157. – P. 16-20.

23. Schuler, B. Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy / B. Schuler, G. Meyer, D. Pena, O.C. Mullins, L. Gross // Journal Am.Chem.Soc. – 2015. – V.137. – № 31. – P. 9870-9876.

24. Muhemmed, A. Petroleum Science and Technology Petroleum Generation, Accumulation and Prospecting, New York, CRC Press, Boca Raton; London. – 2021. – 382 p.

25. Poveda-Jaramillo, J.-C. The asphaltenes from colombian colorado light crude

- oil / J.-C. Poveda-Jaramillo, D.-R. Molina-Velasco, N.-A. Bohorques-Toledo, M.-H. Torres, A.-L. Emiliano // *CT&F - Ciencia, Tecnología y Futuro*. – 2016. –V. 6. – P. 105 -122.
26. Шмидт, В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов / В. Шмидт. – Москва: Техносфера. – 2007. – С. 189-194.
27. Иоффе, Б.В. Рефрактометрические методы химии. / Б.В. Иоффе Ленинград: Химия. – 1983. – 352 с.
28. Hou, Y. Species Identification and Effects of Aromatic Hydrocarbons on the Fluorescence Spectra of Different Oil Samples in Seawater / Y. Hou, Y. Li, G. Li, M. Xu, Yu. Jia. // *Journal of Spectroscopy*. – 2021. – P. 1-10.
29. Carstea, E. M. In situ fluorescence measurements of dissolved organic matter: a review / E. M. Carstea, C. L. Popa, A. Baker, and J. Bridgeman // *The Science of the Total Environment*. – 2020. – V. 699. – P. 134361.
30. Li, G. Analysis of scattering properties of continuous slow-release slicks on the sea surface based on polarimetric synthetic aperture radar / G. Li, Y. Li, B. Liu, Y. Hou, J. Fan // *ISPRS International Journal of Geo-Information*. – 2018. – V. 7. – № 7. – P. 237.
31. Guo, G. Thermal infrared spectral characteristics of bunker fuel oil to determine oil-film thickness and API / G. Guo, B. Liu, C. Liu // *Journal of Marine Science and Engineering*. – 2020. – V. 8. – № 2. – P. 135.
32. Duran, J. A. The Nature of Asphaltene Aggregate / J. A. Duran, Y. A. Casas, Li Xiang, L. Zhang, H. Zeng, H. W. Yarranton // *Energy Fuels*. – 2019. – V. 33. – № 5. – P. 3694–3710.
33. Gaft M. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials* / M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer. – Springer. – 2015. – 332 p.
34. Alshehawy, A. Photoluminescence Spectroscopy Measurements for Effective Condition Assessment of Transformer Insulating Oil / A. Alshehawy, D. Mansour, M. Ghali, M. Lehtonen, M. Darwish // *Processes*. – 2021. – № 9. P.732.

35. Gil-Rostra J. Photonic sensor systems for the identification of hydrocarbons and crude oils in static and flow conditions / Gil-Rostra J., S. Quintero-Moreno, V. Rico // *Sensors and Actuators: B Chemical*. – 2021. – V. 344. – P. 130265.
36. Almeida, Th. The Influence of Architectural and Spectral Parameters of a Topical Forest Canopy Under Its Reflectance Described by Ibis Model / Th. Almeida, M. Costa, S. Yanagi, Shimabukuro Y. // *Brasillian Journal of Geophysics*. – 2012. – V. 30. – № 4. – P. 495-504.
37. Андреев, А. Н. Оптические измерения / А. Н. Андреев, Е. В. Гаврилов, Г. Г. Ишанин и др. // М.: Университетская книга; Логос, 2012. – 416 с.
38. Gauglitz, G. Handbook of Spectroscopy / G. Gauglitz, D. S. Moore // Wiley, 2014. – 1993 с.
39. Р. Мак-Дональд Цвет в промышленности, [Текст], под ред. Родерика Мак-Дональда; пер. с англ. [2-го изд.] И.В. Пеневой, П.П. Новосельцева под ред. Ф. Ю. Телегина Москва: Логос, 2002. – 579 с.
40. Перевалов, В.П. Химия и технология органических красителей. Цветность соединений. – Москва: Юрайт, 2017. – 347 с.
41. Смагин, В. П. Физические методы исследования в химии / В. П. Смагин; АлтГУ. - [Изд. 2-е, перераб. и доп.]. - Барнаул : Изд-во АлтГУ, 2014. - 342 с.
42. Вилков, Л.В. Физические методы исследования в химии. Резонансные и электронные методы: Учеб. для хим. спец. вузов / Л.В. Вилков, Ю.А. Пентин. – М: МИР, 2003. – 288 с.
43. Драго, Р. Физические методы в химии. Том 1 / Р. Драго – М.: Мир, 1981. – 424 с.
44. Кричевский, Г.Е. Методы исследования в текстильной химии: Справ. под ред. Г.Е. Кричевского / Г.Е. Кричевский, Ю.К. Овчинников, Г.Т. Хачатурова, О.М. Анисимова, А.Г. Новорадовский, Н.В. Лысун, В.Н. Грицан, А.А. Седов, Т.Д. Винокурова, И.Н. Андреева, В.Л. Молоков. – Москва, 1993 – 401 с.
45. Дроханов, А.Н. Компьютерная квалитетрия пищевых и биологических сред / А.Н. Дроханов, Д.А. Киреев, И.Н. Компанец, А.Е. Краснов, С.А.

Михайленко // Оптоэлектронные методы и технологии получения, обработки и визуализации информации, 2012. – № 1. – С. 5-21.

46. Доломатов, М.Ю. Определение свойств нефтей и нефтепродуктов по корреляциям «цвет-свойство» и «спектр-свойство» / М.Ю. Доломатов, В.В. Карташева // Химическая технология. – 2004. – № 2. – С. 12–14.

47. Доломатов, М.Ю. Физико-химические основы новых методов исследования сложных многокомпонентных систем. Перспективы практического применения. – М.: ЦНИТЭНефтихим, 1991. – 72 с.

48. Ярмухаметова, Г.У. Определение физико-химических свойств дорожных, строительных битумов и битуменозных материалов по электронным спектрам поглощения // Строительство. Комунальное хозяйство. Насосы. Трубопроводы – 2008: труды XII Международной научно-технической конференции. – 2008. – Т. 1. – С. 165-171.

49. Шуляковская Д.О. Оценка физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по интегральным показателям поглощения электромагнитного излучения / Д.О. Шуляковская // «Нефтегазопереработка – 2012»: труды Международной научно-практической конференции. - Уфа: Изд. «ГУП ИНХП РБ», 2012. – С. 264-266.

50. Девликамов, В.В. Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений / В.В. Девликамов, И.Л. Мархасин, Г.А. Бабалян. – М.: Недра, 1970. – 160 с.

51. Мархасин, И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта. / И.Л. Мархасин. – Москва: Недра, 1974. – 100 с.

52. Кузьмина, З.Ф. Спектральный метод оценки нагарообразующей способности дизельных топлив. / З.Ф. Кузьмина, М.Ф. Галиакбаров. // Актуальные проблемы нефтехимии: труды 2-го Всесоюзного семинара молодых ученых и специалистов. – Уфа. – 1979. – С. 40-41.

53. Кузьмина, З.Ф. Оптическая плотность как показатель нагарообразующей способности бензинов / З.Ф. Кузьмина, Р.С. Сарманаев,

М.Ф. Галиакбаров и др. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1979. – № 11. – С. 14-15.

54. Патент 3121677 ФРГ, МПК 01п. Способ определения остатка при коксовании углеводородных масел / Н.Д. Коггесхал, М.С. Норрис / заявитель и патентообладатель Carbon Ltd.; заявл. 20.12.63; опубл. 08.08.68, Бюл. № 4.

55. Доломатов, М.Ю. Некоторые физико-химические аспекты прогнозирования свойств многокомпонентных систем в условиях экстремальных воздействий / М.Ю. Доломатов // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. – 1990. – Т. 35. – № 5. – С. 632-638.

56. Доломатов, М.Ю. Физико-химические основы новых методов исследования сложных многокомпонентных систем. Перспективы практического использования / М.Ю. Доломатов. – М.: ЦНИТЭНефтехим, 1991. – 72 с.

57. Доломатов, М.Ю. Применение электронной феноменологической спектроскопии для идентификации и исследования сложных органических систем / М.Ю. Доломатов // Химия и технология топлив и масел – 1995. – № 1. – С. 29-32.

58. Thompson, J. M. Infrared Spectroscopy / J. M. Thompson // Jenny Stanford Publishing, 2018. – 210 p.

59. Marinović, S. Prediction of diesel fuel properties by vibrational spectroscopy using multivariate analysis / S. Marinović, M. Krištović, B. Špehar, V. Rukavina // Journal of Analytical Chemistry. – 2012. – V. 67. – № 12. – P. 939-949.

60. Ландсберг, Г.С. Оптика. - 7-е изд. / Г.С. Ландсберг // М.: Физматлит., 2017. - 852 с.

61. Fioressi, S. E. QSPR study on refractive indices of solvents commonly used in polymer chemistry using flexible molecular descriptors / S. E. Fioressi, D. E. Bacelo, W. P. Cui, L. M. Saavedra, P. R. Duchowicz // SAR QSAR Environ Res. – 2015. – V. 26. – № 6. – P. 499-506.

62. Рыбалкина, Н.А., Хрисониди, В.А. Рефрактометрический метод установления строения молекул и определение количественного состава смеси // *Современные наукоемкие технологии.* – 2014. – № 7. – С.111-112.
63. Ван-Нес, К. Состав масляных фракций нефти и их анализ: перевод с англ / К. Ван-Нес, Х. Ван-Вестен. – М.: Иностранная литература, 1954. – 463 с.
64. Stratiev D., Shishkova I., Dinkov R. Empirical Models to Characterize the Structural and Physiochemical Properties of Vacuum Gas Oils with Different Saturate Contents / D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov // *Resources.* – 2021. – V. 10. – P. 71.
65. ГОСТ Р 58565-2019. Оптика и фотоника. Дифракционная оптика: термины и определения. – СПб.: Изд-во государственного оптического института им. С.И. Вавилова, 2019. – 16 с.
66. Табрисов, И.И. Рефракто-денсиметрический метод контроля автомобильных бензинов на соответствие нормативам Евро-4 и -5 по суммарному содержанию ароматических углеводородов и содержанию кислорода / И.И. Табрисов, Р.Б. Султанова, В.Ф. Николаев // *Вестник Казанского технологического университета.* – 2012. – Т.15. – № 9. – С. 228-232.
67. ГОСТ Республики Беларусь СТБ EN12916-2011. Нефтепродукты. Определение типов ароматических углеводородов в средних дистиллятах. Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с обнаружением по показателю преломления. – Минск: Научно-производственное республиканское унитарное предприятие БелГИСС, 2011. – 13 с.
68. Гуссамов, И.И. Структурно-групповой состав высоковязкой нефти Ашальчинского месторождения/ И.И. Гуссамов, С.М. Петров, Д.А. Ибрагимова, Г.П. Каюкова, Н.Ю. Башкирцев // *Вестник Казанского технологического университета,* 2014. – С. 249-251.
69. George, A. K. Correlation of Refractive Index and Density of Crude Oil and Liquid Hydrocarbon / A. K. George, R. N. Singh // *International Journal of*

Chemical, Environmental & Biological Sciences (IJCEBS). – 2015. – V. 3. – № 5. – P. 2320–4087.

70. Abutaqiya, M. Aromatic Ring Index (ARI): A characterization factor for nonpolar hydrocarbons from molecular weight and refractive index / M. Abutaqiya, A. Alhammadi, C. Sisco, F. Vargas // *Energy Fuels*. – 2021. – V. 35. – P. 1113–1119.

71. Patent 20170166827 US. A1 Rapid estimation of feed potential for base oil formation Filed / patentee ExxonMobil Research and Engenering CO, Est.; priority date: 12.10.2015; publ.: 06.15.2017.

72. Pigliapochi, R. DFT investigation of the effect of spin-orbit coupling on the NMR shifts in paramagnetic solids / R. Pigliapochi, A. J. Pell, I. D. Seymour, C. P. Grey, D. Ceresoli, M. Kaupp // *Hysical review B*. – 2017. – V. 95. – P. 054412.

73. ASTM International. ASTM D 3238-17a. In Calculation of Carbon Distribution and Structural Group Analysis of Petroleum Oils by the n-d-M Method; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2017. – 3 p.

74. Ionita, I. Condensed Matter Optical Spectroscopy. – CRC Press, 2014. – 414 p.

75. Раджабов, Е.А. Методы экспериментальной физики конденсированного состояния. Часть 1. Спектроскопия атомов и молекул в конденсированных средах. – Иркутск: изд-во Иркутского гос. ун-та, 2013. – 100 с.

76. Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. Книга 1: Общие вопросы спектроскопии. – М.: Стериотип, 2020. – 240 с.

77. McHale, J. L. *Molecular Spectroscopy 2nd Edition*. – CRC Press, 2022. – 300 p.

78. Доломатов, М.Ю. Определение природы многокомпонентных смесей по интегральным спектральным характеристикам / М.Ю. Доломатов, Л.А. Доломатова, П.П. Муравьев, З.Ф. Кузьмина // *Журнал аналитической химии*. – 1992. – Т.47. – №8. – С.1300-1303.

79. Доломатов, М.Ю. Метод идентификации спектров многокомпонентных природных и технологических смесей / М.Ю. Доломатов, Л.А. Доломатова,

- З.Ф. Кузьмина // Журнал Прикладной спектроскопии. – 1991. – № 3. – Т. 55. – С. 369-374.
80. Shulyakovskaya, D.O. Simple Characteristics Estimation Methods of Material and Molecule Electronic Structure / Shulyakovskaya D.O., Mukaeva G.R., Jarmuhametova G.U. и др. // Journal of Materials Science and Engineering. – 2012. – V. 2. – № 4. – P. 261-268.
81. Fakher, Sh. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil / Sh. Fakher, M. Ahdaya, M. Elturki, A. Imqam // Journal of Petroleum Exploration and Production Technology. – 2019. – P. 1-18.
82. Сергиенко, С. Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти / С.Р.Сергиенко, Б.А.Таимова, Е.И.Талалаев. — М.: Химия. — 1979. — 541 с.
83. Ахметов, А.Ф. К вопросу изучения металлопорфиринов в нефтях/ А.Ф. Ахметов, Ю.В. Красильникова, О.В. Органюк, Н.К. Ляпина, М.А. Парфенова // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2012. – №5. – С. 336-342.
84. Yamazaki Sh. Metalloporphyrins and related metallomacrocycles as electrocatalysts for use in polymer electrolyte fuel cells and water electrolyzers / Sh. Yamazaki // Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – V. 373. – P.148-166.
85. T. Affendi, Y. Yulizar, I. Investigation of metalloporphyrins in Duri crude oil asphaltene fraction / T. Affendi, Y. Yulizar, I. Kurniawaty and oth. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – V. 763. – № 1. – P. 012017.
86. Cindy-Xing, Y. Separation of petroporphyrins from asphaltenes by chemical modification and selective affinity chromatography / Cindy-Xing Yin, Jeffrey M. Stryker, Murray R. Gray. // Energy & Fuels. – 2009. – V. 23. – P. 2600–2605.
87. Ганеева, Ю.М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю.М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов //Успехи химии. – 2011. –Т. 80. – № 10. – С. 1034–1050.

88. Доломатов, М. Ю. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе / Доломатов М. Ю., Шуткова С. А., Бахтизин Р.З., Доломатова М.М., Латыпов К.Ф., Гильманшина К.А., Бадретдинов Б.Р. // Нефтехимия. 2020. – Т. 60. – № 1. – С. 20-25.
89. Доломатов, М.Ю. Определение природы многокомпонентных смесей по интегральным спектральным характеристикам / М.Ю. Доломатов, Л.А. Доломатова, П.П. Муравьев, З.Ф. Кузьмина // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т. 47. – № 8. – С. 1300-1303.
90. Доломатов, М.Ю. Метод идентификации спектров многокомпонентных природных и технологических смесей / М.Ю. Доломатов, Л.А. Доломатова, З.Ф. Кузьмина // Журнал Прикладной спектроскопии. – 1991. – № 3. – Т. 55. – С. 369-374.
91. Li, W. Tailoring the Electrocatalytic Properties of sp²-Hybridized Carbon Nanomaterials with Molecule Doping / W. Li, W. He, X. Chen, T. Chen, Yu. Wu, Ch. Li, X. Zhang, L. Yu, F. Yang // The European Societe Journal for Catalysis. – 2021. – P.202100684.
92. Ахметов, Б.Р. Особенности оптических спектров поглощения нефтей и нефтяных асфальтенов / Б.Р. Ахметов, И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев // Наука и технология углеводородов. – 2002. – № 3. – С. 25-30.
93. Доломатов, М.Ю. Спектроскопический метод определения средней молекулярной массы / М.Ю. Доломатов, З.Ф. Кузьмина, Л.М. Хашпер // Химия и технология топлив и масел. – 1991. – №7. – С. 34-35.
94. Большакова Т.А. и др. Основы аналитической химии. В 2 т.: учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / под редакцией Ю.А. Золотова. – 5-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», 2012. – 384 с.
95. ISO 10526:2007 CIE standard illuminants for colorimetry, 2007. – 14 p.
96. Калашченко, Н.В. Электронная феноменологическая спектроскопия крови человека в норме и патологии. Теоретические и практические аспекты/ Н.В. Калашченко, М.Ю. Доломатов, С.В. Дезорцев. – М.: Интер, 2010. – 256 с.

97. Мамчев, Г.В. Цветоведение телевизионных систем [Текст]: монография СибГУТИ / Г. В. Мамчев ; ФГОБУ ВПО "СибГУТИ". - Новосибирск : Изд-во СибГУТИ, 2015. - 151 с.
98. ГОСТ 2667-82. Нефтепродукты светлые. Метод определения цвета. – М.: Стандартиз, 1988. – 3 с.
99. ГОСТ 20284-74. Нефтепродукты. Метод определения цвета на колориметре ЦНТ. – Взамен 2667-52 в части определения цвета нефтепродуктов с контрольным стеклом №4. – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2006. – 3 с.
100. ГОСТ 28582-90. (ИСО 2049-72). Нефтепродукты. Метод определения цвета. – введ. 01.07.91. – М.: Издательство стандартов, 1990. Переиз. 09.91 (92-29228). – 6 с.
101. ГОСТ 25337-82. парафины нефтяные. Метод определения цвета на колориметре КНС-2. Группа Б49. М.: Издательство стандартов, 1998. – 5 с.
102. Доломатов, М.Ю. Цветовые характеристики углеводородных нефтехимических систем / М.Ю. Доломатов, О.Т. Кыдыргычова, Л.А. Доломатова, А.Н. Карташева // Журнал прикладной спектроскопии. – 2000. – Т. 67. – № 3. – С. 387-389.
103. Доломатов, М.Ю. Цветовые характеристики нефтехимических систем и их связь с физико-химическими свойствами / М.Ю. Доломатов, О.Т. Кыдыргычова, Л.А. Доломатова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1999. – № 3 – С. 11-15.
104. Доломатов, М.Ю. Определение свойств нефтей и нефтепродуктов по корреляциям «цвет-свойство» и «спектр-свойство» / М.Ю. Доломатов, В.В. Карташева // Химическая технология. – 2004. – № 2. – С. 12–14.
105. Ярмухаметова, Г.У. Контроль свойств высококипящих нефтяных фракций установок АВТ / Г.У. Ярмухаметова // Труды Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2009». - Уфа: Изд. «ГУП ИНХП РБ», 2013. – С.314-315.

106. С.Шуляковская, Д.О. Усовершенствованный метод определения физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по цветовым характеристикам / Д.О. Шуляковская // Труды Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2013». - Уфа: Изд. «ГУП ИНХП РБ», 2013. – С.178-179.
107. Доломатов, М.Ю. Оценка физико-химических свойств углеводородных систем по корреляциям спектр-свойства и цвет-свойства. / М.Ю. Доломатов, Д.О. Шуляковская, Г.У. Ярмухаметова, Г.Р. Мукаева // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – № 3. – С.52-56.
108. Dolomatov, M.Yu. Fenomen of paramagnetic shift of color characteristics in multicomponent hydrocarbon systems. / M.Yu. Dolomatov, G.U. Jarmuhametova, D.O. Shulyakovskaya, V.N. Gordeev // International Journal of Theoretical and Applied Physics. – 2013. – № 1. – P. 37-48.
109. Патент №2013151041 Российская Федерация, Способ определения физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем / Доломатов М.Ю., Шуляковская Д.О., Доломатова М.М. заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Башкирский государственный университет. - № 2015139186; заявл. 14.09.2015; опубл. 22.07.2015. Бюл. № 14.
110. Sharma, A. Understanding Color Management: 2nd Edition / A. Sharma // The Wiley-IS&T Series in Imaging Science and Technology, 2022. – 305 p.
111. Rhyne, Th. Applying Color Theory to Digital Media and Visualization: 1st Edition. – CRC Press, 2016. – 206 p.
112. Leong, Y. UV-Vis Spectroscopy: UV-Vis Spectroscopy: A New Approach for Assessing the Color Index of Transformer Insulating Oil / Y.Leong, P. Ker, M. Jamaludin // Sensors. – 2018. – V. 18. – P. 2175.
113. ASTM D 1500 Standart Test Method for ASTM Color of Petroleum Product (ASTM Color Scale) // Steel founders society of America Steel casting handbook: summary of standart specifications for steel castings, 2009. – P. 547-551.
114. Dolomatov M.Yu. Monography Color detection Chapter New results in the theory and practical application of color [Электронный ресурс] / М.Ю.

Dolomatov. – Электронные данные. – London: IntechOpen, 2019. – Режим доступа: http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.84832_intech_2019.

115. Долломатов, М.Ю. Применение электронной феноменологической спектроскопии для идентификации и исследования сложных органических систем / М.Ю. Долломатов // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 1. – С. 29-32.

116. Долломатов, М.Ю. Применение феноменологической электронной спектроскопии для исследования физико-химических свойств молекулярных систем. Часть 1 / М.Ю. Долломатов, Г.Р. Мукаева // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1995.– № 5. – С. 22-26.

117. Долломатов, М.Ю. Фрагменты теории реального вещества / М.Ю. Долломатов. – М.: Химия, 2005. – 208 с.

118. Долломатов, М.Ю. Физико-химия наночастиц: уч.пособие для вузов / М.Ю. Долломатов, Р.З. Бахтизин, М.М. Долломатова. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Изд-во Юрайт, 2020. – 285 с.

119. Dolomatov, M.Yu. Electron Phenomenological Spectroscopy and its Application in Investigating Complex Substances in Chemistry, Nanotechnology and Medicine / M.Yu. Dolomatov, G.R. Mukaeva, D.O. Shulyakovskaya // Journal of Materials Science and Engineering B. - 2013. - Vol. 3, № 3. - P. 183-199.

120. Долломатов М.Ю., Ковалева Э.А., Латыпов К.Ф. Электронная феноменологическая спектроскопия и её применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине под научной редакцией д.х.н., проф. Долломатова М.Ю. Часть 1 Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц.– Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – 256 с.

121. Патент №864071 СССР, Способ определения выхода кокса из остатка / Кузьмина З.Ф., Слуцкая С.М., Байназаров А.А., Краснова Л.В. / заявитель и патентообладатель Башкирский научно-исследовательский институт по переработке нефти; заявл. 06.01.1977; опуб. 15.09.1981., Бюл. № 34.

122. Доломатов М.Ю. Экспресс-определение относительной плотности нефтяных фракций / М.Ю. Доломатов, Л.М. Хашпер, С.П. Ломакин // Химия и технология топлива и масел. – 1991. – №10. – С. 32-34.
123. Патент №1469391 СССР, МКИ G 01 N 21/27. Способ определения коксуемости нефтепродуктов / Доломатов М.Ю., Кузьмина З.Ф., Ломакин С.П., Слуцкая С.М., Амирова С.И., Варфоломеев Д.Ф. / заявитель и патентообладатель Башкирский научно-исследовательский институт по переработке нефти; заявл. 20.04.87, опуб. 30.03.89., Бюл. № 12.
124. Доломатов, М.Ю. Экспресс-метод определения средней молекулярной массы углеводородных смесей / Доломатов М.Ю., Хашпер Л.М., Кузьмина З.Ф. // Технология и переработка сернистых газовых концентратов и нефтей: тезисы докладов Всероссийской конференции. – Уфа. – 1989. С. 12-15.
125. Патент №17818055 СССР. Определение температуры размягчения тяжелых нефтепродуктов / Доломатова Л.А., Доломатов М.Ю., Минскер К.С. / заявитель и патентообладатель Башкирский государственный университет им. 40-летия Октября; заявл. 23.10.1989 г.; опуб. 07.03.1992., Бюл. № 9.
126. Патент №93033706 Российская Федерация, МПК G01N 21/25. Способ определения динамической вязкости многокомпонентных смесей / Доломатов М.Ю., Хашпер Н.Л. / заявитель и патентообладатель Научно-производственный центр "Стохас"; заявл.01.07.1993 г., опуб. 20.12.1995 г.
127. He, J. The Solvatochromic Materials: A Progress Review / J. He, J. Sh. // Materials Science Forum. – 2018. – V. 914. – P.182-192.
128. Nadurata, V. L. Switching metal complexes via intramolecular electron transfer: connections with solvatochromism / V. L. Nadurata, C. Boskovic // Inorganic Chemistry Frontiers. – 2021. – №7. – P. 1840-1864.
129. Асадов, Х. Г. Разработка информационно-регрессионного метода модельной оценки степени загрязненности почвы нефтепродуктами / Х. Г. Асадов, Р. А. Эминов, Н. З. Мурсалов // Нефтегазовое дело. – 2018. – Т. 16. – № 5. – С. 108-114.
130. Speck-Planche A., Cordeiro M. Review of current chemoinformatic tools for

modeling important aspects of CYPs-mediated drug metabolism. Integrating metabolism data with other biological profiles to enhance drug discovery / A. Speck-Planche, M. Cordeiro // *Curr Drug Metab.* – 2014. – V. 15. – № 4. – P. 429-440.

131. Baskin I.I., Varnek A. Chapter 1. Fragment Descriptors in SAR/QSAR/QSPR Studies, Molecular Similarity Analysis and in Virtual Screening. // In: *Chemoinformatics Approaches to Virtual Screening* / Varnek A., Tropsha A., Ed. – RCS Publishing. - 2008. – P. 1-43.

132. Fayet, G. New QSPR models to predict the flammability of binary liquid mixtures / G. Fayet, P. Rotureau // *Molecular informatics.* – 2019. – V. 38. – № 8-9. – P.1800122.

133. Gantzer, P. Inverse – QSPR for de novo design: a review / P. Gantzer, B. Creton, C. Nnieto-Draghi // *Molecular informatics.* – 2020. – V. 39. – №4. – P.190087.

134. Lagunin, A.A. Rational use of heterogeneous data in quantitative structure-activity relationship (QSAR) modeling of cyclooxygenase/lipoxygenase inhibitors / A.A. Lagunin, P.V. Pogodin, A. Geronikaki, P. Eleftheriou, A.V. Zakharov // *Journal of chemical information and modeling.* – 2019. – Т. 59. – № 2. – С. 713-730.

135. Sheridan, R.P. Interpretation of QSAR models by coloring atoms according to changes in predicted activity: how robust is it? / R.P. Sheridan // *Journal of chemical information and modeling.* – 2019. – Т. 59. – № 4. – С. 1324-1337.

136. Прогнозирование физико-химических свойств компонентов углеводородных систем с применением топологических дескрипторов [Текст]: Монография. Серия «Бутлеровские наследия». Книга 4 / М.Ю. Доломатов, О.С. Коледин, Е.А. Ковалева, Т.М. Аубекеров // под ред. Е.Н. Офицеров. – Казань: Издательство ООО «Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие», 2021. – 164 с.

137. Доломатов, М.Ю. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем / М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, К.Ф. Латыпов, М.М. Доломатова, Г.У.

Ярмухаметова, Н.Х. Паймурзина // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т.57. – №1. – С. 1-14.

138. Доломатов, М.Ю. Оценка донорно-акцепторных свойств молекул полициклических углеводов по интегральным автокорреляционным параметрам оптических спектров / М.Ю. Доломатов, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т.53. – №2. – С. 28-37.

139. Latypov, K.F. Influence of lower energy levels on the first ionization potentials of molecules on the example of oxygen-containing compounds / K.F. Latypov // Canada, Toronto: Canadian Center of Science and Education, Applied Physics Research. – 2012. – V. 4. – P. 152-158.

140. Доломатов, М.Ю. Оценка потенциалов ионизации органических полупроводников по интегральным характеристикам функции распределения спектральной плотности / М.Ю. Доломатов, Н.Х. Паймурзина, Э.А. Ковалева // Журнал инженерной физики. – 2017. – № 3 – С. 53-57.

141. Доломатов, М.Ю. Применение методов статистической радиофизики для оценки потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул по спектрам поглощения электромагнитного излучения в петагерцевой области/ М.Ю. Доломатов, К.Ф. Латыпов // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2017. – Т.22.– №2.– С. 54-60.

142. Дезорцев, С.В. Технология получения полупроводниковых материалов на основе нефтяных асфальтенов / С.В. Дезорцев, М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова // Химическая технология. – 2012. – Т. 13. – № 2. – С. 88-92.

143. Антипенко, В.Р. Взаимосвязь удельного показателя поглощения нефтей, природных битумов и их компонентов в видимой области спектра с параметрами их состава / В.Р. Антипенко, Т.В. Петренко, О.С. Баканова, В.Д. Огородников // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2016. – Т. 326. - № 6. – С. 45-54.

144. Петренко, Т.В. Применение метода спектрометрии для исследования устойчивости нефти Усинского месторождения / Т.В. Петренко, Д.И. Чуйкина,

- Л.И. Стахина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – № 1. – С. 3-8.
145. Тихонов, В.И. Статистическая радиофизика / В.И. Тихонов. – М.: Радио и связь. – 1982. – 625 с.
146. Williams, B. Heavy Hydrocarbons Playing Key Role in Peak-Oil Debate, Future Energy Supply / B. Williams // Oil & Gas Journal. – 2013. – V. 101. – № 29. – P. 20-27.
147. Курилкин, А.В. Прогнозирование спроса на углеродные композиционные материалы в наукоёмких отраслях промышленности / А.В. Курилкин, А.С. Горбачёв // Экономика и предпринимательство. – 2016. – № 2. – С. 436-439.
148. Габбасов, Р.Г. Изучение процессов коксования сернистых остатков, полученных при введении в сырье соединений кальция / Р.Г. Габбасов, Мансуров Т.Ф., Валявин Г.Г., Запорин В.П., Сухов С.В. // Нефтегазопереработка-2013. Труды конференции, посвященной 95-летию со дня рождения Дмитрия Федоровича Варфоломеева. – 2013. – С. 183-184.
149. Камалов, Р.М., Перспективы производства нефтяного изотропного кокса в качестве наполнителя углеродных конструкционных материалов / Р.М. Камалов, М.Р. Юсупов, И.Г. Лапшин, В.П. Запорин // Нефтегазовое дело. – 2018. – № 3. – С. 62-79.
150. Хайрудинов, И. Р. Современное состояние и перспективы развития термических процессов переработки нефтяного сырья / И. Р. Хайрудинов, А. А. Тихонов, В. В. Таушев, Э. Г. Теляшев // Уфа: изд-во ИНХП, «Библиотека нефтепереработчика», 2015. – 288 с.
151. Мухамедзянов, А. Т. Влияние условий термолиза тяжелого газойля каталитического крекинга на групповой состав и содержание мезофазы в нефтяных пеках / А. Т. Мухамедзянов, А. А. Мухамедзянова, А. А. Хайбуллин, Ю. А. Лебедев // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 3. – С. 355-359.
152. Бойцова, А.А. Исследование возможности получения высококачественного нефтяного кокса из тяжелой ярегской нефти / А.А.

Бойцова, Н.К. Кондрашева, В.В. Васильев // *Химия и технология топлив и масел.* – 2016. – V. 598. – № 6. – С. 25-29.

153. Хайрудинов, Р.И. Особенности процесса неглубокого термолиза и разработка технологии подготовки к транспортировке высоковязкой нефти: дисс. канд. тех. Наук. – Уфа. – 2020. – 147 с.

154. Хайрудинов, И.Р. Оценка компонентного состава сложных структурных единиц нефтяных дисперсных систем / И.Р. Хайрудинов, Ф.Г. Унгер, З.И. Сюняев // *Химия и технология топлив и масел.* – 1987. – № 6. – С. 36–39.

155. ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2006. – 6 с.

156. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. – М.: МГУ, 2012. – 55 с.

157. Segneanu, A. Organic Compounds FT-IR Spectroscopy Submitted / A. Segneanu, I. Gozescu, A. Dabici, P. Sfirloaga, Z. Szabadai – Электронные данные. – London: IntechOpen Book Series Reviewed, 2012. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/chapters/37659>.

158. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ RU 2015614029, Российская Федерация. Колориметрический анализ фотоизображений и расчет физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем по корреляциям «цвет — свойства» ColorSplitter / Р.М. Зарипов, М.Ю. Доломатов, Р.С. Манапов, Д.О. Шуляковская; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Уфимский государственный университет экономики и сервиса. – № 2015610877 заявл. 17.02.2015.

159. Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2017620916, Российская Федерация. Базы данных видимых и ультрафиолетовых спектров для многокомпонентных систем с хаосом химического состава / Доломатов М.Ю., Казаков М.А., Журавлева Н.А., Латыпов К.Ф., Ярмухаметова Г.У., Шуляковская Д.О., Манапов Р.С., Паймурзина Н.Х., Арсланов Т.Р., Доломатова М.М., Ковалева Э.А. / заявитель

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный университет экономики и сервиса»; заявл. 20.06.2017; опуб. 15.08.2017.

160. Бараз, В.Р. Корреляционно-регрессионный анализ связи показателей коммерческой деятельности с использованием программы Excel : учебное пособие / В.Р. Бараз. – Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ–УПИ», 2005. – 102 с.

161. Манауре, Д.А. Состав нефти месторождения Варадеро (Куба) по данным ИК и ЯМР спектроскопии / Д.А. Манауре, А.В. Фахреева, А.И. Волошин, В.А. Докичев и др. // Башкирский химический журнал. – 2019. – Т. 26. – № 2. – С. 55-60.

162. Хайрудинов, Р.И. Особенности газообразования при термолизе высокосернистого нефтяного сырья / Р.И. Хайрудинов, М.Ю. Доломатов, Т.И. Сажина, И.Р. Хайрудинов // Мир нефтепродуктов. – 2017. – №11. – С. 4-7.

163. Доломатова, М.М. Взаимосвязь количества ароматических и нафтеновых углеводородов фракций высоковязких нефтей с интегральными характеристиками оптических спектров / М.М. Доломатова, Р.И. Хайрудинов, И.Р. Хайрудинов, М.Ю. Доломатов, З.Ф. Кузьмина// Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 53. – № 1. – С. 46-52.

164. Speight, J. G. The Refinery of the Future / J. G. Speight. – Amsterdam: Elsevier, 2011. – 395 p.

165. Faravelli T., Ranzi E. Mathematical Modelling of Gas-Phase Complex Reaction Systems: Pyrolysis and Combustion / T. Faravelli, E. Ranzi // Elsevier, 2019. – 1034 p.

166. Ancheyta, J. Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing / J. Ancheyta, F. Trejo, M. Rana. – USA: Taylor and Francis Group, LLC, 2009. – 420 p.

167. Эйгенсон, А.С. Избранные труды, Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2012 – 616 с.

168. Эйгенсон, А.С. Закономерности компонентно-фракционного состава и химических характеристик пластовых и резервуарных нефтей / А.С. Эйгенсон, Д.М. Шейх-Али. – Томск: Препринт ИХН СО АН ССР, 1986. – 67с.

169. Шуляковская, Д.О. Изучение свойств нефтяных асфальтенов вариантами метода ЭФС / Д.О. Шуляковская, С.В. Дезорцев, А.В. Петров и др.// Труды Международной научно-практической конференции "Нефтегазопереработка-2013", 2013. – С. 184-186.
170. Patent 9,065,059 US. Asphaltene components as organic electronic materials: / G.A. DiLabio, I. MacKie, H.D. Dettman / patentee Assignee National Research Council Of Canada. – 13/579968; Priority date 03.05.11, Publ. 23.06.15.
171. Patent 8389853 US. Asphaltene based photovoltaic devices / R.R. Chianelli, K. Castillo, V. Gupta, A.M. Qudah, B. Torres, R.E. Abujnah / patentee Assignee Board of Regents, The University Of Texas System, Sandia Corporation. – 12/833488; priority date 10.07.09; publ. 5.03.13.
172. Patent 20130220421 US. Methods and apparatus using asphaltenes in solid-state organic solar cells / M.D. Irwin, R.R. Chianelli, R.D. Maher / patentee Assignee Hunt Energy IQ, LP. – 13/588737; priority date 19.08.2011; publ. 29.08.13.
173. Zheng, C. A preliminary investigation into the characterization of asphaltenes extracted from an oil sand and two vacuum residues from petroleum refining using nuclear magnetic resonance, DEPT and MALDI-TOF / C. Zheng, M. Zhu, W. Zhou, D. Zhang // Journal of Energy Resources Technology. – 2017. – V. 139. – № 3. – P.032905.
174. Доломатов, М.Ю. Способ определения потенциалов ионизации и сродства к электрону атомов и молекул методом электронной спектроскопии / М.Ю. Доломатов, Г.Р. Мукаева // Журнал прикладной спектроскопии. – 1992.– Т. 56. – № 4. – С. 570-574
175. Гурвич, Л.В. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л.В. Гурвич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев – М.: «Наука», 1974. – 351 с.
176. Shutkova, S.A. Structural and Chemical Characteristics of Model Molecular Fragments of Petroleum Resins / S.A. Shutkova, M.Yu. Dolomatov,

M.M. Dolomatova, A.M. Petrov, I.R. Kharudinov // Journal of Structural Chemistry. – 2018. – V. 59. – № 3. – P. 550-554.

177. Доломатов, М.Ю. Исследование структуры наночастиц нефтяных асфальтенов / М.Ю. Доломатов, С.А. Шуткова, С.В. Дезорцев // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. –18. – №3. – С. 1821.

178. Чешкова, Т.В. Структура асфальтенов нефтей различной химической природы / Т.В. Чешкова, В.П. Сергун, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 9. – С. 61-71.

179. Чешкова, Т.В. Состав и строение смолистых компонентов тяжелой нефти месторождение Усинское / Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Н.Н. Герасимов, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 1. – С. 33-40.

180. Шуткова, С.А. Исследование молекулярной структуры нанокластеров нефтяных асфальтенов / Шуткова С.А., Бахтизин Р.З., Доломатова М.М. и др. // Бутлеровские сообщения. – 2018. – Т. 53. – № 2. – С. 38-45.

181. Petrov, A.M. Asphaltenes as new objects for nanoelectronics / A.M. Petrov, R.Z. Bakhtizin, M.M. Dolomatova и др. // IOP Conf.Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 195. – P. 29-32.

182. Dolomatov, M.Yu. Relationship Between Integrated Autocorrelation Parameters of Optical Spectra and Color Characteristics of Multicomponent Hydrocarbon Media / M.Yu. Dolomatov, G.U. Yarmuhametova, M.M. Dolomatova // Journal of Applied Spectroscopy. – 2018. – V. 85. – № 3. – P. 452–456

183. Dolomatov, M.Yu. Identification of Oil in Terms of The Parameters of Its Electron Absorbtion Spectrum / M.Yu. Dolomatov, G.U. Yarmuhametova, M.M. Dolomatova // Journal of Applied Spectroscopy. – 2017. – V. 84. – № 1. – P. 114-119.

184. Доломатова, М.М. Закономерности взаимосвязи физико-химических оптических свойств фракций высоковязких нефтей / М.М. Доломатова, И.Р. Хайрудинов, Р.З. Бахтизин и др. // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 65. –

№ 2. – С. 58-62.

185. Долломатов, М.Ю. Исследование молекулярной и электронной структуры асфальтенов типа «архипелаг» / М.Ю. Долломатов, С.А. Шуткова, М.М. Долломатова // Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т. 65. – № 1. – С. 41-47.

186. Долломатова, М.М. Применение оптических дескрипторов для оценочного прогнозирования количества серы в высоковязких нефтяных фракциях ашальчинского нефтяного месторождения / М.М. Долломатова, Р.И. Хайрудинов, И.Р. Хайрудинов, Э.А. Ковалева// Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 64. – № 11. – С. 96-101.

187. Долломатова, М.М. Прогнозирование физико-химических свойств стохастических многокомпонентных молекулярных систем по спектроскопическим дескрипторам в УФ- и видимой области / М.М. Долломатова, Р.З. Бахтизин // Вестник Башкирского университета. – 2020. – Т. 25. – № 4. – С. 802-807.

188. Долломатова, М.М. О возможности прогнозирования фракционного состава высоковязких нефтей по интегральным характеристикам оптических спектров / М. М. Долломатова, Р. И. Хайрудинов, И. Р. Хайрудинов, Р.С. Манатов, М.Ю. Долломатов // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 60. – № 12. – С. 43-48.

189. Долломатова, М.М. Применение оптических дескрипторов для прогнозирования количества серы в дистиллятах Астраханской высоковязкой нефти/ М.М. Долломатова, Р.И. Хайрудинов, Э.А. Ковалева, И Р. Хайрудинов // Башкирский химический журнал. 2020. – Т.27. – № 4. – С. 31-36.

190. Шуляковская, Д.О. Исследование электропроводящих наноструктур асфальтенов Западно-Сибирской нефти методом электронной феноменологической спектроскопии/ Д.О. Шуляковская, М.М. Долломатова, С.А. Ерёмкина // Электротехнические и информационные комплексы и системы. – 2013. – Т. 9. – № 1. – С. 112-115.

191. Доломатова, М.М. Идентификация многокомпонентных углеводородных загрязнителей окружающей среды/ М.М. Доломатова, Ф.М. Латыпова // Журнал «Уральский экологический сборник». – 2014. – № 2. – С. 62-63.
192. Патент № 2639139 Российская Федерация, МПК G01N21/31. Способ идентификации многокомпонентных углеводородных систем по статистическим параметрам сигнала электронного абсорбционного спектра / Г.У. Ярмухаметова, М.Ю. Доломатов, Р.С. Манапов, М.М. Доломатова. – заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет; заявл.21.10.2016, опубл.19.12.2017. Бюл. № 35.
193. Bakhtzin, R. Z. New definition methods of electron structure for complex matter and nanomaterials / R. Z. Bakhtzin, E.A. Kovaleva, M.M. Dolomatova and oth. // Abstracts of 8 th Annual World Congress of Nano Science & Technology Potsdam, Germany, 2018. – P.336.
194. Latypov, K.F. New methods of defining molecules electronic structure for nanoelectronics and nanophotonics / K.F. Latypov, E.A. Kovaleva, M.M. Dolomatova and oth. // The abstracts of International conference on Nanophotonics and Micro/Nano Optics International Conference Paris, France, 2016. – P.69.
195. Shulyakovskaya, D.O. Application of Electron Phenomenological Spectroscopy in Molecular Electronics and Nanotechnologies / D.O. Shulyakovskaya, K.F. Latypov, M.M. Dolomatova and oth. // The abstracts of 8h international Meeting on Molecular Electronics, Strasbourg, France. – 2015. – P.43.
196. Dezortsev, S.V. Asphaltenes as objects of nanoelectronics / S.V. Dezortsev, R.Z. Bakhtizin M.M. Dolomatova and oth. // The abstracts of TNT, Spain:Sevilla, 2013. – P. 52.
197. Ахметов А.Ф., Изучение физико-химических свойств ванадиловых порфиринов Западно-Сибирской нефти спектроскопическими методами / Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В., Еремина С.А., Доломатова М.М. и др.// Материалы Международной научно-практической конференции

«НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКА-2015». – Уфа, 2015. – С. 134-135.

198. Шуляковская, Д.О. Исследование физико-химических свойств наночастиц нефтяных асфальтенов методом электронной феноменологической спектроскопии / Д.О. Шуляковская, М.М. Доломатова, С.А. Ерёмина и др. // Материалы заочной IX Международной научно-технической конференции «Инновации и перспективы сервиса». – Уфа: УГУЭС, 2012. – С. 146-149.

199. Шуляковская, Д.О. Автоматизация контроля физико-химических свойств высококипящих нефтяных фракций на производстве / Д.О. Шуляковская, М.М. Доломатова, С.А. Ерёмина и др. // XIV Международная конференция «Информатика: проблемы, методология, технологии», Воронеж, 6-8 февраля, 2014. – С. 364.

200. Шуляковская, Д.О. Интегральная сила осциллятора как индикатор физико-химических свойств многокомпонентных углеводородных систем / Д.О. Шуляковская, Г.У. Ярмухаметова, М.М. Доломатова и др. // XVIII Международная научно-техническая конференция «Проблемы строительного комплекса России». – Уфа: РИЦ УГНТУ, 2014. – С. 277-278.

201. Ишниязов, З.З. Исследование электронной и химической структуры нанокластеров нефтяных асфальтенов / З.З. Ишниязов, М.М. Доломатова, С.А. Шуткова и др. // Двадцать четвертая Всеросс. научная конф. студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-24) Материалы конференции, 2018. – С. 374-375.

202. Доломатова, М.М. Особенности состава и структуры асфальтенов высоковязких нефтей / М.М. Доломатова, Р.И. Хайрудинов, Р.З. Бахтизин и др. // VI Всеросс. научной конф. «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». – Уфа: РИЦ БашГУ, 2018. – С. 168-169.

203. Доломатова, М.М. Особенности интегральных автокорреляционных функций оптических спектров многокомпонентных углеводородных сред / М.М. Доломатова // XIII Всероссийская конференция молодых ученых. –

Саратов, 2018. – С.56-57.

204. Доломатова, М.М. Автокорреляционная функция электронных спектров поглощения в многокомпонентных оптических средах / М.М. Доломатова, Г.У. Ярмухаметова // Материалы XXIII Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-23. – Екатеринбург, 2017. – С. 263.

205. Доломатова, М.М. Новый метод идентификации сложных молекулярных систем и материалов по интегральным параметрам функции спектральной плотности в видимой и УФ- области / М.М. Доломатова, Г.У. Ярмухаметова // Материалы IV Всероссийской научной молодежной конференции «Актуальные проблемы нано- и микроэлектроники». Уфа, 2016. – С.105.

206. Доломатова, М.М. Электронная структура нефтяных асфальтенов / М.М. Доломатова // Материалы XXII Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-22. – Ростов-на-Дону, 2016 г. – С.186.

207. Доломатова, М.М. Исследование физико-химических свойств нефтяных асфальтенов Приобского месторождения методами электронной феноменологической спектроскопии / М.М. Доломатова, Д.О. Шуляковская, С.А. Ерёмина // Материалы Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Актуальные вопросы науки и образования», секция «Теоретическая и экспериментальная физика». – Уфа: РИЦ БашГУ, 2013. – С. 87-88.

208. Доломатова, М.М. Электронная структура и свойства нефтяных асфальтенов по данным электронной феноменологической спектроскопии / М.М. Доломатова, Д.О. Шуляковская, С.А. Ерёмина // Материалы X Республиканской конференции молодых ученых «Научное и экологическое обеспечение современных технологий». – Уфа: УГУЭС, 2013. – С.109.

Метод обработки результатов множественным регрессионным анализом

Для этого выделяют вектор-столбец свойств углеводородной системы

$$Z' = \begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ \dots \\ Z_i \end{pmatrix}, \text{ где } i = \overline{1, n} - \text{ номер вещества. Соответственно, матрица дескрипторов}$$

и матрица коэффициентов регрессии примут вид:

$$\Gamma' = \begin{pmatrix} 1 & \Gamma_1 \\ 1 & \Gamma_2 \\ 1 & \Gamma_3 \\ \dots & \dots \\ 1 & \Gamma_i \end{pmatrix} \text{ и } B' = \begin{pmatrix} B_0 \\ B_1 \end{pmatrix}; \quad \varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \dots \\ \varepsilon_i \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Тогда уравнение (2.4) можно записать в матричной форме: $Z' = \Gamma' B' + \varepsilon$, где ε – ошибка математической модели.

Расчетные формулы коэффициентов уравнения регрессии можно представить в развернутом виде:

если $(\Gamma'^T \Gamma')^{-1} = \psi^{-1}$, то $B' = \psi^{-1} \Gamma'^T Z'$,

где Γ'^T - транспонированная матрица спектроскопических дескрипторов; ψ^{-1} - невырожденная (есть такое слово?) обратная матрица произведений транспонированной матрицы на исходную матрицу дескрипторов;

5) определяют ошибку аппроксимации, выбирают те значения коэффициентов B_0 и B_1 ,

6) если коэффициенты B_0 и B_1 спектр - свойства известны, то задача существенно упрощается. В этом случае, определяют совокупность ФХС по дескрипторам растворов исследуемых веществ, отнесенных к определенному классу свойства веществ по зависимости

$$Z = B_0 + B_1 \Gamma \quad (2).$$

Для сокращения времени обработки результатов на основе методики разработаны соответствующий алгоритм и программа расчета свойств углеводородных систем.

Модели «спектр - свойство» могут задаваться многофакторным уравнением регрессии:

$$Z_i = a_0 + a_1 x_{i1} + a_2 x_{i2} + \dots + a_n x_{in} , \quad (3)$$

где Z_i – прогнозируемое физико-химическое свойство сырья;

Γ_{11} - Γ_{in} – спектроскопические дескрипторы;

a_0 - a_n – коэффициенты уравнения регрессии.

В матричном виде соотношение (2) примет вид:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{Z} - \mathbf{X}\mathbf{A} \quad (4)$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}$ – вектор-столбец абсолютных погрешностей.

Согласно методу наименьших квадратов, вектор-столбец коэффициентов \mathbf{A} (1) вычисляется следующим образом:

$$\mathbf{A} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{Y} , \quad (5)$$

Здесь \mathbf{X}^T — матрица, транспонированная к матрице \mathbf{X} ,

$(\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1}$ — матрица, обратная к $(\mathbf{X}^T \mathbf{X})$. Соотношение справедливо для моделей «спектр-свойство» с произвольным количеством n дескрипторов.

Для линейной множественной регрессии используется коэффициент множественной корреляции:

$$R = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(Y_{ip} - \bar{Y}_p)^2}{(Y_i - \bar{Y}_{эi})^2}} , \quad (6)$$

если $0.5 < R < 1$, то корреляция существенна.

Для расчета числа коэффициентов в зависимости от типа уравнений регрессии в литературе известны определенные правила. Обозначим число степеней свободы в уравнении:

$$f = N - q, \quad (7)$$

где N -число опытов;

q -число коэффициентов.

Если K - число факторов, то :

- для линейного уравнения $q = K + 1$;
- для квадратичного $q = \frac{K(K+1)}{2} + 1$;
- для полного квадратичного $q = \frac{K(K+3)}{2} + 1$.

Особенности применения множественного регрессионного анализа: он требует статистического экспериментального значения значимости коэффициентов.

Значимость уравнения множественной регрессии в целом, так же, как и в парной регрессии, оценивается с помощью F-критерия Фишера:

$$F = \frac{D_{\text{факт}}}{D_{\text{ост}}} = \frac{R^2}{1 - R^2} \frac{n - m - 1}{m}, \quad (8)$$

где $D_{\text{факт}}$ – факторная сумма квадратов на одну степень свободы;

$D_{\text{ост}}$ – остаточная сумма квадратов на одну степень свободы;

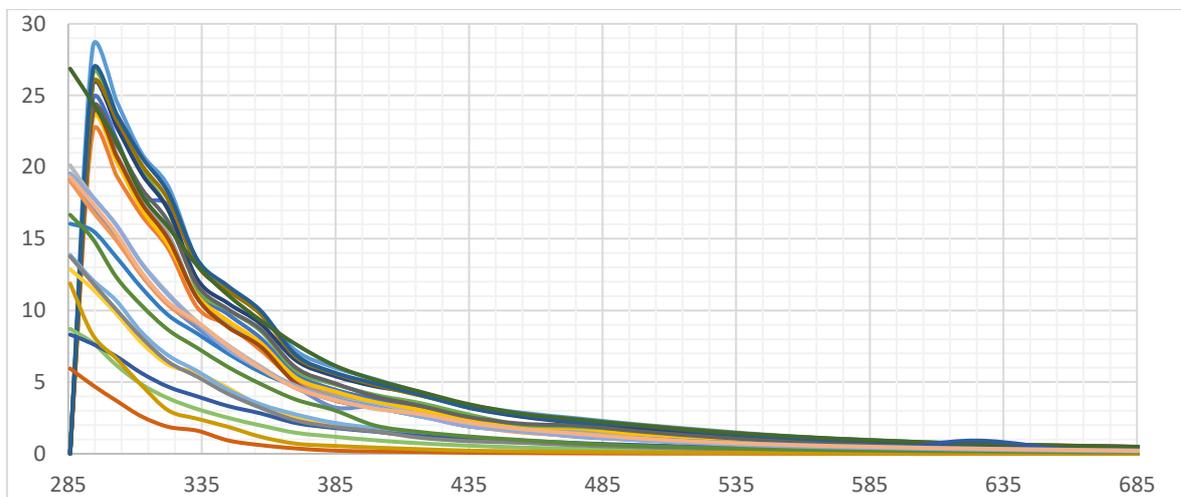
R^2 – коэффициент (индекс) множественной детерминации;

m – число параметров при переменных x (в линейной регрессии совпадает с числом включенных в модель факторов);

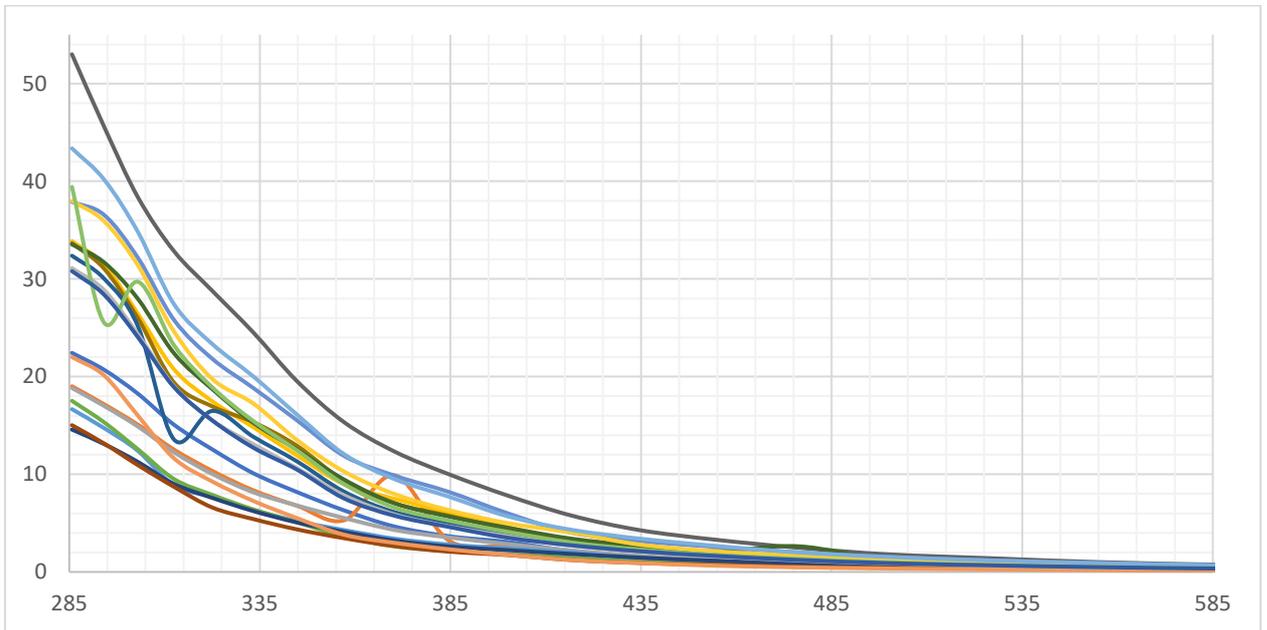
n – число наблюдений.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

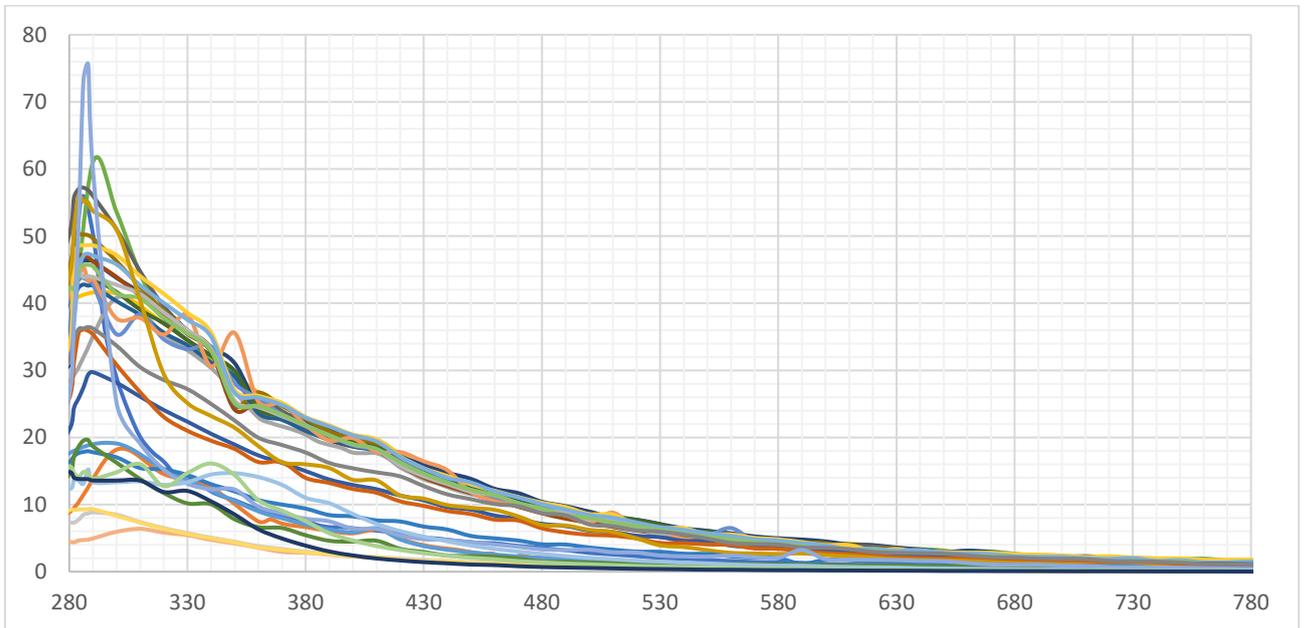
Электронные спектры поглощения прямоугонных остатков



Электронные спектры поглощения крекинг-остатков



Электронные спектры поглощения асфальто-смолистых веществ



Методика идентификации нефтей

Предлагаемая методика идентификации поверхностных нефтей по статистическим параметрам сигнала электронного абсорбционного спектра включает подготовку образцов, приготовление растворов нефтей в толуоле и регистрацию и обработку спектров растворов в видимой области поглощения электромагнитного излучения. Методика осуществляется следующим образом:

1. Образец поверхностной нефти предварительно центрифугируют в течение 15 мин при скорости 1500 об/мин.
2. Во взвешенную колбочку объемом 50 мл берется навеска пробы 0,1-0,2 г.
3. В колбочку со взвешенной пробой приливается 30-40 мл толуола марки Х.Ч. (плотность толуола 0,8669 г/л).
4. Требуемая концентрация растворов подбирается путем разбавления таким образом, чтобы оптическая плотность раствора находилась в пределах от 0,2 до 2,8-3,0.
5. После полного растворения продукта в толуоле колбочка с раствором взвешивается и определяется концентрация раствора по формуле:

$$c = (\text{навеска, г} \cdot 1000) / (\text{вес раствора, г} \cdot 0,8669).$$
 Умножение на 1000 необходимо для выражения концентрации в г/л.
6. Раствор наливается в предварительно промытую кварцевую кювету. На спектрофотометре фиксируется оптическая плотность D (безразмерная величина) на длинах волн $\lambda=380-780$ нм с шагом $\Delta\lambda=1$ нм.
7. Определяются значения удельного коэффициента поглощения $k(\lambda)$ ($\text{л}/(\text{г}\cdot\text{см})$), на тех же длинах волн по закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$k(\lambda)=D(\lambda)/(c \cdot l), \quad (3)$$
 где l - толщина поглощающего слоя;
 c - концентрация раствора.
8. Рассчитываются статистические параметры сигнала электронного абсорбционного спектра по формулам:

$$\mu(\lambda) = \frac{1}{N} \sum_{380}^{780} k(\lambda) \quad (1)$$

$$I_A = \frac{1}{N} \sum_{380}^{780} k(\lambda)k(\lambda + \Delta\lambda) \quad (2)$$

где $k(\lambda)$ - удельный коэффициент интенсивности поглощения, $\text{л}/\text{г}\cdot\text{см}$;

$\mu(\lambda)$ - математическое ожидание, $\text{л}/\text{г}\cdot\text{см}$;

$D_d(\lambda)$ - дисперсия, $\text{л}^2/\text{г}^2\cdot\text{см}^2$;

I_A - автокорреляционная функция, $\text{л}^2\cdot\text{нм}/\text{г}^2\cdot\text{см}^2$;

λ - длина волны, нм;

$\Delta\lambda$ - шаг регистрации спектра, нм;

N - количество измерений на заданном интервале.

9. Полученные результаты сравниваются между собой.

Если идентифицируются нефти одного месторождения, то отбираются образцы различных технологических участков. Спектроскопические данные по образцам, полученным с разных участков усредняются в заданный промежуток времени и сопоставляются между собой.

Справка о принятии к внедрению результатов диссертационной работы



Уфимский Научно-Технический Центр

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
«УФИМСКИЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР»
(ООО «УФИМСКИЙ НТЦ»)

Российская Федерация, Республика Башкортостан,
450078, г. Уфа, ул. Кирова, д. 99, корп. 3
тел.: +7 (347) 246 05 82
e-mail: mail@ufntc.ru

В диссертационный совет
24.2.428.02 при ФГБОУ ВО
«Уфимский Государственный
Нефтяной Технический
Университет»

СПРАВКА

о принятии к внедрению результатов диссертационной работы
Доломатовой Миланы Михайловны на тему:
«Закономерности взаимосвязи оптических и физико-химических свойств
для углеводородных систем и их применение в нефтепереработке»

Настоящей подтверждаем, что разработанная при участии Доломатовой М. М. экспрессная методика идентификации поверхностных и товарных нефтей по интегральным автокорреляционным характеристикам электронных спектров поглощения принята к использованию в ООО «Уфимский Научно-Технический Центр».

Указанная методика описана в патенте РФ № 2639139 (заявлено 21.10.2016 г., опубликовано 19.12.2017 г., бюл. № 35) «Способ идентификации многокомпонентных углеводородных систем по статистическим параметрам сигнала электронного абсорбционного спектра» (авторы: Ярмухаметова Г. У., Доломатов М. Ю., Доломатова М. М., Манапов Р. С.).

Заместитель директора
по научной работе,
к. х. н., чл. корр. РАН



А. Г. Телин

Акты о внедрении результатов диссертационного исследования

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной и
инновационной работе
ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет»
Р.У. Рабаев
« 23 / 11 2021 г.»



АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования Доломатовой Миланы Михайловны на тему «Закономерности взаимосвязи оптических и физико-химических свойств для углеводородных систем и их применение в нефтепереработке» в учебный процесс физико-технического института ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Комиссия в составе председателя к.т.н., заведующего лабораторией «Инновационные технологии термодеструктивной переработки тяжелых нефтяных остатков для получения перспективных углеродных материалов» Запорина В.П., д.т.н., профессора кафедры ТНГ Сидорова Г.М., д.т.н., ассистента кафедры ТНГ Феединой Р.А. составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Доломатовой Миланы Михайловны на тему «Закономерности взаимосвязи оптических и физико-химических свойств для углеводородных систем и их применение в нефтепереработке» внедрены в спектроскопическую методику оценки физико-химических свойств сырья коксования, выхода и качества игольчатого кокса, которые использованы при выполнении договора № ОНЗ-19/08000/01223/Р/03 между ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и Центра промышленных инноваций ПАО «Газпром», «Газпромнефть-Омский НПЗ» по теме: «Разработка методики оценки пригодности сырья для получения игольчатого кокса марки Super Premium».

Председатель комиссии:
заведующий научно-исслед.
лабораторией, к.т.н.,
доцент

_____ / В.П. Запорин

Члены комиссии:
профессор кафедры ТНГ,
д.т.н.

_____ / Г.М. Сидоров

ассистент кафедры ТНГ,
к.т.н.

_____ / Р.А. Феединой

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной и
инновационной работе
ФГБОУ ВО «Башкирский
государственный университет»
д.ф.-м.н., профессор
С.А. Мустафина
_____ 2021 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования Доломатовой Миланы Михайловны на тему «Закономерности взаимосвязи оптических и физико-химических свойств для углеводородных систем и их применение в нефтепереработке» в учебный процесс физико-технического института ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»

Комиссия в составе председателя д.ф.-м.н., профессора Шарафуллина И.Ф., д.ф.-м.н., профессора Бахтизина Р.З., к.т.н., доцента, заведующего кафедрой «Физическая электроника и наноэлектроника» составили настоящий акт о том, что результаты диссертационного исследования Доломатовой Миланы Михайловны на тему «Закономерности взаимосвязи оптических и физико-химических свойств для углеводородных систем и их применение в нефтепереработке» внедрены в учебный процесс Физико-технического института ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» и используются в лабораторных практикумах по дисциплинам «Физические основы наноэлектроники», «Молекулярная электроника» студентами по направлению подготовки «Радиофизика» по программе бакалавриата 03.03.03 и магистратуры 03.04.03.

Соответствующие работы включены в издание «Физико-химия наночастиц», рекомендованное УМО ВО в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по естественнонаучным направлениям, изданное в 2020 г., г. Москва, издательство «Юрайт»: Доломатов М.Ю., Бахтизин Р.З., Доломатова М.М. Физико-химия наночастиц: учебное пособие для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Издательство Юрайт. 2020. – 285 с.

Председатель комиссии:
Директор ФТИ, д.ф.-м.н.,
доцент

_____ / И.Ф. Шарафуллин

Члены комиссии:
Зав. кафедрой ФЭиНФ,
к.ф.-м.наук, доцент

_____ / Т.И. Шарипов

Профессор кафедры
ФЭиНФ, д.ф.-м.н.,

_____ / Р.З. Бахтизин

Преимущество оптических экспресс-методик по сравнению с аналогами

ФХС	Традиционные методики	УВС	Оптический дескриптор	Время выполнения по традиционными методами, час	Средние отклонения	
					Абс., ед.изм. ФХС	Отн., %
Коксуемость по Конрадсону, % масс.	ASTM D 189, IP 13, ГОСТ 19932	Прямогонные и крекинг-остатки, асфальто-смолистые вещества	Молярная рефракция, ИАКП	2-3	0,89-2	4,62-5,69
Средняя числовая молекулярная масса, а.м.е.	Криоскопия в нафталине	Прямогонные и крекинг-остатки	ИАКП	0,5-1	35	5,69
Температура начала и конца кипения, °С	ASTM D 2892-18	Дистилляты ВВН	Молярная рефракция, ИСО, ИАКП, характеристика батохром-ного сдвига	1	7,61-11,24	2,43-3,76
Энергия когезии межмолекулярного взаимодействия (энергия активации вязкого течения), Дж/моль	Температурная вязкозиметрия	Прямогонные и крекинг-остатки	ИАКП	1-3	2,32-4	-
Углеродные ПМЦ	ЭПР-метод	Остатки и асфальто-смолистые вещества		1		
Температура начала разложения, °С	термогравиметрический анализ	Прямогонные и крекинг-остатки	ИАКП	до 1	3-7	4,23
Цвет	ASTMD156, ASTMD1500, ASTMD1209, ASTMD1544, ASTMD5386, ISO 4630, ISO 6271, EN 1557		по фотоизображению	0,25	-	-
Количество серы, % масс.	ГОСТ Р 51947-02, ASTM D 4292, ГОСТ 2059-95	Дистилляты ВВН	Показатель преломления	0,1-0,25	0,07-0,18	6,78-19,6

Кинематическая вязкость,	ГОСТ 33-00, ASTM D 445	Дистилляты ВВН	Молярная рефракция	0,5-1,5	2,35-12,39	4,88-14,64
Количество ароматических, нафтеновых и парафиновых структур, % масс.	«n-d-M» метод и FTIR-спектроскопия	Дистилляты ВВН	ИСО и ИАКП	0,5-2	0,92-1,5	4,46-12,31
ПИ, эВ	фотоэлектронная спектроскопия	Асфальто-смолистые вещества	ИАКП	0,25	0,03	0,50
СЭ, эВ	Метод электронного удара			1	0,016	1,07
	полярографический метод			2		
Суммарное время				11,10-14,25		

Диссертация является итогом десятилетней работы, которая стала возможной благодаря всесторонней помощи научного руководителя д.ф.-м.н., профессора Бахтизина Р.З. в освоении радиофизических методов и методов обработки сигналов, которые использованы в диссертационных исследованиях, а также в анализе результатов по применению этих методов в оптической спектроскопии.

Выражаю благодарность сотрудникам АО «Институт нефтехимпереработки»: заместителю директора департамента фундаментальных исследований и главному научному сотруднику, д.х.н., профессору Хайрудинову И.Р., с.н.с., к.т.н. Хайрудинову Р.И. по исследованию свойств ВВН, а также к.т.н. Петрову А.М., к.т.н. Дезорцеву С.В. за помощь в проведение ряда экспериментов по выделению нефтяных асфальтенов. Благодарю с.н.с., к.т.н. Кузьмину З. Ф. за помощь в освоении ИК-спектроскопии. и зам. директора Физико-технического института КФУ, д.ф.-м.н. Гафурова М.Р. за содействие в исследовании ЭПР-спектров.

Выражаю благодарность к.т.н., зав. лаборатории УГНТУ Запорину В.П. за наработку образцов игольчатого кокса и предоставлению образцов нефтяного сырья, а также к.т.н., доценту Ярмухаметовой Г.У., к.х.н., доценту Шутковой С.А. за помощь в компьютерных исследованиях.

Выражаю благодарность за критическое обсуждение и замечания по результатам диссертационной работы д.т.н., зав. каф. ТНГ УГНТУ профессору Ахметову А.Ф., д.т.н., профессору Сидорову Г.М., д.т.н., профессору Рахимову М.Н. и д. ф.-м. н., профессору БашГУ Гоцу С.С.