

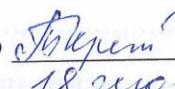
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ИНСТИТУТ ХИМИИ

Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНОК ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

Заведующий кафедрой д-р хим. наук, профессор  Кремлева Т.А.
18 июня 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

«Анализ содержания соединений серы и смолистых компонентов в нефтях
месторождений Приволжского и Западно-Сибирского региона»

04.04.01 Химия

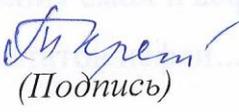
Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу
Студент 2 курса
очной формы обучения


(Подпись)

Долгушин
Андрей
Валентинович

Научный руководитель
д-р. хим. наук, профессор


(Подпись)

Кремлева
Татьяна
Анатольевна

Рецензент
Заведующий ИЛ «SGS Vostok
Limited» в г. Тюмени


(Подпись)

Гребешкова
Анна
Сергеевна

Оглавление	3
ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. Литературный обзор.....	5
1.1. Состав нефти.....	5
1.2. Основные физические характеристики нефти	5
1.3. Серосодержащие вещества в нефти	9
1.4. Состав и классификация серосодержащих органических соединений .	11
1.5. Смолы и асфальтены в нефти	14
1.6. Методы оценки стабильности нефти по асфальтенам	17
Глава 2. Экспериментальная часть	19
2.1. Определение плотности нефти	19
2.2. Определение содержания общей серы.....	19
2.3. Определение содержания сероводорода, метил-, этилмеркаптанов.....	20
2.4. Определение асфальтенов и смол в нефтях	22
Глава 3. Результаты эксперимента	23
3.1. Общая характеристика проб нефти	23
3.2. Результаты определения плотности образцов нефти	26
3.3. Результаты определения содержания общей серы	29
3.4. Результаты определения содержания сероводорода, метил-, этилмеркаптанов.....	33
3.5. Результаты определения содержания смол и асфальтенов	38
3.6. Зависимости и корреляции результатов нефти.....	42
ВЫВОДЫ	60
Список литературы	62

огромное влияние на жизнь человека, так, например, из нефти делаются различные топлива: авиационное, автомобильные, дизельное, реактивное и прочие. Это исправление нефти называется топливным и 90% всей нефти сосредоточено именно в этом направлении. В настоящее время сырьем для нефтехимии служит 10% от перерабатываемой нефти. В целом, нефтехимия имеет огромное значение для жизни людей на планете и для различных отраслей, в частности. Именно поэтому, важно изучать и исследовать состав

ВВЕДЕНИЕ

Для существования и развития человеческого общества необходима энергия. Решающая роль в развитии мировой экономики и энергетики принадлежит ресурсам. По степени долговечности ресурсы делятся на возобновляемые и невозобновляемые. К возобновляемым источникам энергии относятся: солнечная энергия, энергия ветра, энергия приливов и отливов, гидроэнергия, геотермальная энергия. К невозобновляемым источникам энергии относятся: атомная энергия и энергия каустобиолитов (каменный уголь, нефть, газ, сланцы, торф). Именно поэтому им уделяется наибольшее внимание, как к источникам энергии в нашем веке. В начале XX века основным источником энергии являлся каменный уголь. На его долю приходилось около 80% всей вырабатываемой энергии. Но технический прогресс не стоит на месте и проблема использования каменного угля в XXI веке отошла на второй план. С 50-х годов XX века в промышленном масштабе основным источником энергии на планете становится нефть. Это связано не только с технической стороной вопроса, но и экономической. Добыча и переработка нефти на порядок дешевле чем добыча каменного угля, нефть легче транспортируется по нефтепроводам, что также уменьшает затраты на ее транспортировку.

В настоящее время нефть является основой мировой экономики. Трудно представить современную жизнь без топлива, энергии и продуктов ее переработки. Нефть и газ не только определяют экономику и технический потенциал стран, но зачастую и политику государства. Нефть оказывает огромное влияние на жизнь человека, так, например, из нефти делаются различные топлива: авиационные, автомобильные, дизельное, реактивное и печное. Это направление нефти называется топливным и 90% всей нефти сосредоточено именно в этом направлении. В настоящее время сырьем для нефтехимии служит 10% от перерабатываемой нефти. В целом, нефтехимия имеет огромное значение для жизни людей на планете и для различных отраслей, в частности. Именно поэтому, важно изучать и исследовать состав

нефти, ее качество, чтобы поддерживать высокий уровень жизни и в дальнейшем использовать другие ресурсы для поддержания энергии, схожие по свойствам с нефтью. От качества сырья зависит качество энергии. Чем лучше нефть по качеству, тем она более востребована на рынке, а как замечалось ранее, нефть-это основа экономики многих стран. В связи с этим, так важно исследовать нефть и продукты ее переработки на различные показатели, которые могут влиять как на качество сырья, так и на технические особенности установок и машин.

Цель работы: изучить состав нефтей, взятых на анализ с Оренбуржских месторождений (около 60 образцов) и провести сравнительный анализ с нефтями Западно-Сибирского региона. Для выполнения цели работы были поставлены **задачи:**

1. Провести литературный поиск по составу и основным характеристикам товарной нефти, ознакомиться со способами определения важнейших компонентов нефти (общая сера, сероводород, метил- и этилмеркаптаны, смолы и асфальтены);

2. Ознакомиться с методами и методиками эксперимента, провести анализ образцов нефти на содержание общей серы, сероводорода, метилмеркаптанов, этилмеркаптанов методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл 17», смол и асфальтенов;

3. Охарактеризовать состав нефтей, выяснить связи между основными параметрами состава и содержанием токсичных компонентов (сероводород, метил-, этилмеркаптаны и т.п.);

4. Провести сравнительный анализ состава нефтей разных месторождений.

Глава 1. Литературный обзор

1.1. Состав нефти

Нефть - сложная смесь углеводородов с примесью других различных соединений (S, N, различных металлов).

С химической точки зрения обычная (традиционная) нефть состоит из следующих элементов:

- Углерод – 84%
- Водород – 14%
- Сера – 1-3% (в виде сульфидов, дисульфидов, сероводорода и серы как таковой)
- Азот – менее 1%
- Кислород – менее 1%
- Металлы – менее 1% (железо, никель, ванадий, медь, хром, кобальт, молибден и др.)
- Соли – менее 1% (хлорид кальция, хлорид магния, хлорид натрия и др.). [1].

Нефть залегает в земле на больших глубинах, от нескольких метров до нескольких километров. Большинство продуктивных пластов сосредоточено на глубине между 1 км и 6 км, где нефть и газ встречаются в различных сочетаниях.

Нефть залегает в горных породах, называемых коллекторами. Коллектор- это горная порода, способная вмещать в себя флюиды, т.е. подвижные вещества (нефть, газ, вода).

1.2. Основные физические характеристики нефти

Плотность нефти

Существуют различные физические характеристики нефти, но наиболее значимой из них является плотность. Плотность нефти зависит от молекулярных весов входящих в ее состав компонентов. Значения плотности нефти варьируются от 0.71 до 1.04 г/см³.

Так как в коллекторах нефть находится вместе с растворенным природным газом, то их значения плотности в коллекторе значительно меньше, чем в добытом сырье.

Нефти по плотности классифицируются на:

- 0) Класс очень легких нефтей ($\rho < 0.8 \text{ г/см}^3$)
- 1) Легкие нефти (от 0.8 до 0.84 г/ см³)
- 2) Средние нефти (от 0.84 до 0.88 г/ см³)
- 3) Тяжелые нефти (от 0.88 до 0.92 г/см³)
- 4) Очень тяжелые нефти ($\rho > 0.92 \text{ г/ см}^3$). [1].

Вязкость

Вязкость нефти является свойством данного вещества оказывать сопротивление при перемещении относительно друг друга нефтяных частиц при движении сырья. Вязкость характеризует подвижность нефти.

Различают два вида вязкости: кинематическую и динамическую. Динамическая вязкость показывает значение силы сопротивления перемещению жидкого слоя, площадь которого – 1 см² на 1 см при скорости движения 1 см/с.

Кинематическая вязкость характеризует свойство нефти сопротивляться одной части жидкости относительно другой, учитывая силу тяжести.

По вязкости нефть делится на:

- 1) Маловязкую (вязкость < 5 мПа/с)
- 2) Нефть с повышенной вязкостью (от 5 до 25 мПа/с)
- 3) Высоковязкую (> 25 мПа/с)

Чем легче нефть, тем меньше у нее вязкость. В пласте вязкость нефти меньше в десятки раз по сравнению с нефтью, поднятой на поверхность. Значение этого физического параметра велико, поскольку он позволяет определить масштабы миграции в процессе формирования залежей. [1].

Содержание серы и серосодержащих веществ

Сера и серосодержащие соединения имеет огромное значение для их исследования. Сера и серосодержащие соединения оказывают влияния на окислительные свойства нефти, чем больше серосодержащих веществ, тем выше коррозионная активность сырья. Поэтому определение и устранение серы и серосодержащих веществ является очень важной задачей для современного общества.

Классификация нефти по содержанию серы:

- 1) Малосернистая (до 0.5%)
- 2) Сернистая (от 0.5 до 2.0 %)
- 3) Высокосернистая (> 2.0%). [1].

Парафинистость

Парафинистость является важной характеристикой нефти, влияющей на технологию добычи и транспортировки нефти. Парафинистость характеризуется наличием в сырье твердых углеводородов, называемых парафинами (от $C_{17}H_{36}$ до $C_{35}H_{72}$) и церезинами (от $C_{36}H_{74}$ до $C_{55}H_{112}$).

Чем выше количество парафинов, тем сложнее ее добыча и транспортировка. Концентрация парафинов в некоторых случаях достигает до 13-14%, но бывают и более высокие концентрации, достигающие до 30-35%.

Характерной особенностью парафинов является их способность к кристаллизации, что приводит к выпадению их в осадок, а это, в свою очередь, закупоривает поры в продуктивном пласте, появляются отложения на стенках НКТ и в прочем технологическом оборудовании.

Классификация нефтей по парафинистости:

- 1) Малопарафинистые (<1.5%)
- 2) Парафинистые (от 1.5 до 6.0%)
- 3) Высокопарафинистые (> 6.0%). [1].

Газосодержание или газовый фактор

Газовый фактор характеризует количество кубометров газа в одной тонне дегазированной нефти. Значение газового фактора может достигать до

300-500 м³/т, однако среднее значение параметра варьируется от 30 м³/т до 100 м³/т.

Давление насыщения

Давление насыщения - давление при котором из нефти начинает выделяться газ. В естественных условиях продуктивного слоя давление насыщения или равно внутрислоевому давлению, или < его. В случае равенства давлений газ полностью растворяется в жидкости, а в случае с меньшим давлением происходит газовая недонасыщенность. [1].

Сжимаемость

Сжимаемость обусловлена упругостью нефти и характеризуется коэффициентом сжимаемости (β_H). Этот параметр показывает величину изменения объема сырья в пласте в случае изменения давления на 0.1 МПа.

Коэффициент теплового расширения

Данный параметр показывает, как изменяется первоначальный объем сырья в случае изменения температуры на 1°С. Коэффициент теплового расширения используется в процессе проектирования и практического применения методов теплового воздействия на продуктивные пласты.

Объемный коэффициент

Объемный коэффициент показывает, какой объем в коллекторе занимает 1 м³ дегазированного сырья, пока оно насыщено газом.

В основном, значение данного показателя > 1. Средние значения колеблются от 1.2 до 1.8, хотя могут иметь значение 2 и более. Объемный коэффициент используется в расчетах для определения количества запасов сырья, а также для вычисления коэффициента нефтеотдачи продуктивного слоя. [1].

Температура застывания нефти

Температура застывания показывает, при каком температурном значении в пробирке уровень охлажденной нефти не меняется при ее наклоне на 45°.

Температура застывания зависит от содержания смол и парафинов. Чем > парафинов и < смол, тем > температура застывания.

Оптические нефтяные свойства

Основное оптическое свойство нефти является его способность вращать вправо плоскость поляризованного света.

Основными носителями оптической активности в нефти являются молекулы, называемые хемофосфилиями.

1.3. Серосодержащие вещества в нефти

Один из важнейших показателей сырой нефти, характеризующим ее качество, являются серосодержащие компоненты. На начальных периодах добыча нефти не вызывала сложностей и проблем с последующей переработкой, из-за того, что нефти были с относительно не высокими показателями серы и серосодержащих соединений. [2].

В последнее время в связи с ростом процессов глубокой переработки нефти, а также вовлечением в процессы нефтепереработки нефтей, богатых углеводородными компонентами, все большее значение приобретают решения проблем, связанных с наличием гетероорганических соединений нефти. Из-за присутствия серы и серосодержащих компонентов значительно осложняется технология переработки, снижается срок действия и селективность катализаторов, ухудшаются эксплуатационные свойства получаемых продуктов.

Гетероорганические соединения ответственны за образование и стабилизацию водонефтяных эмульсий на пути нефти от скважины до перерабатывающего завода: исследование гетероорганических соединений помогает понять природу происхождения нефти и о распределении в залежах нефтей определенных качеств, что имеет не только научно-теоретическое, но и практическое значение.

Так же гетероорганические соединения оказывают влияние на экологическую ситуацию регионов нефтедобычи и нефтепереработки.

Существенная часть гетероорганических компонентов сжигается в составе топлив и в результате этого в атмосферу происходит выброс таких опасных и вредных веществ, как оксиды серы, оксиды азота, оксиды различных металлов, что в свою очередь и наносит непоправимый ущерб окружающей среде.

В связи с тем, что некоторые гетероорганические соединения уникальны по своим свойствам и составам их нецелесообразно сжигать, поскольку уничтожается очень ценное химическое сырье.

Следовательно, такие компоненты необходимо извлекать и использовать в различных областях химической технологии.

Особое место среди гетероорганических соединений занимают сернистые соединения: сульфиды, дисульфиды, меркаптаны, тиофены и др.

Сернистые соединения очень тяжело извлекаемы, поэтому современные методы очистки от серосодержащих компонентов основаны на разрушении этих сернистых соединений под воздействием высоких температур и различных катализаторов, что является дорогостоящим и энергозатратным процессом. [1,2].

Тем не менее, очистка от сернистых соединений необходима в связи с их высокой токсичностью. Сероводород - сильно ядовитое вещество, по степени токсичности не уступает известным ядам, таким как, оксиды азота и углерода (II); с учетом ужесточения требований к чистоте окружающей среды необходимость удаления сероводорода возрастает, даже если его содержание не превышает допустимых норм.

К тому же, сероводород снижает качество сырья и продуктов его переработки, что существенно влияет на экономическую выгоду. Сероводород, как и многие газы обладает каррозирующими свойствами, поэтому его содержание в углеводородах строго регламентировано.

1.4. Состав и классификация серосодержащих органических соединений

Природные газы и нефти различных месторождений могут содержать сернистые компоненты в количествах, колеблющихся в огромных пределах - от нуля до десяти процентов. Известны нефти, в которых содержание серы более 10%, например, некоторые нефти Западно-Сибирских месторождений. В связи с различием возможных сочетаний природных факторов, потенциально способных оказывать влияние на состав нефти, важнейшие характеристики распределения серы в нефтях колеблются в широких диапазонах. [2].

Тем не менее, при рассмотрении довольно большого объема данных удается выявлять общую картину взаимосвязей и выявить геохимические параметры по-отдельности.

Значительно более ограничены колебания среднего содержания серы в нефтях, если они группируются по стратиграфическим, гипсометрическим и литологическим признакам. Специалисты по нефтехимии давно подметили, что нефти, залегающие в карбонатных отложениях, в среднем содержат значительно больше серы, чем нефти из терригенных коллекторов. В терригенных отложениях над- и подсолевых толщ распространены преимущественно малосернистые нефти.

Зависимость содержания серы в нефтях зависит от распространения их на различных глубинах. Для нефтей, расположенных глубоко, серосодержащих компонентов будет больше, чем для нефтей, расположенных ближе к поверхности скважины.

С глубиной погружения показатели температуры и давления увеличиваются, катагенные процессы, протекающие на больших глубинах, протекают интенсивнее и нефти постепенно обессеривается.

Деструкция сернистых соединений сопровождается выделением сероводорода, поэтому содержание сероводорода повышается в природных газах с ростом глубины залегания. [2].

Содержание сернистых соединений во фракциях нефтей непрерывно возрастает с увеличением температуры выкипания фракций. В дистиллятах нефтей может содержаться до 70% сернистых соединений. Остальная же часть сернистых соединений заключена в смолистоасфальтеновой части нефти. Но существуют нефти, где большая часть сернистых соединений концентрируется в тяжелой смолоасфальтеновой части.

Состав сернистых соединений в нефти довольно сложен и обширен. В нефтях обнаружены меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, тиофены.

В газах сера находится, главным образом, в составе сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов (метил-, этил- меркаптаны). В нефтях же сера встречается как в минеральных веществах, так и в сероорганических соединениях. Наиболее типичные серосодержащие компоненты нефти приведены ниже:

1) Меркаптаны или тиолы. Серосодержащие аналоги спиртов и фенолов, органические соединения, имеющие в своем составе функциональную группу $-SH$, называемой тиольной или меркаптановой. Общая формула: RSH .

2) Сульфиды. Серосодержащие аналоги простых эфиров. Общая формула: RSR^1

3) Дисульфиды. Серосодержащие аналоги органических пероксидов.

Общая формула: $RSSR^1$

4) Тиофены. Серосодержащие ароматические гетероциклы, включающие в себя атом серы.

В зависимости от группового состава сероорганические соединения можно разделить на три группы:

1 группа: меркаптановые, в которых в соизмеримом с сульфидами, дисульфидами и тиофенами преобладают меркаптаны; в таких нефтях возможно наличие сероводорода, дисульфидов и элементарной серы.

2 группа: сульфидные, характерны сульфидными соединениями, в которых преобладают сульфиды в соизмеримом с ними или меньшем количестве имеются тиофены, а меркаптанов не более 5%.

3 группа: тиофеновые, содержатся преимущественно тиофены, сульфидов не более 10%, остальные сернистые соединения отсутствуют.

Наиболее распространены сульфидные нефти, в которых обнаружены различные сульфиды:

- Алифатические: $R-S-R^1$, где R и R^1 предельные и непредельные алифатические радикалы
- Ароматические: $Ar-S-Ar$, например, дифенилсульфид $C_6H_5-S-C_6H_5$
- Жирно ароматические сульфиды: $Alk-S-Ar$, например, метилфенилсульфид: $C_6H_5-CH_2-S-C_6H_5$
- Циклические сульфиды: например, 2-метилтиациклогексан и 2-этилтиациклопентан.
- Сульфиды смешанного строения, содержащие различные углеводородные радикалы.

Кроме вышеперечисленных соединений серы, можно обнаружить в нефтях полисульфиды. Это сернистые соединения с двумя и более связанными между собой атомами серы. [2].

Наиболее распространены дисульфиды, в нефтяных фракциях их содержится примерно столько же, сколько и меркаптанов. Обычно дисульфиды присутствуют во фракциях, выкипающих выше 110°C. С ростом температуры отгона их концентрация резко падает и в дистиллятах, кипящих выше 300°C, становится неощутима. По мере возрастания температуры кипения дистиллятов, количество полифункциональных сернистых соединений увеличивается. Больше всего этих соединений в тяжелых нефтяных остатках.

Во фракциях, выкипающих до 180°C, большую часть сернистых соединений составляют меркаптаны с тремя или четырьмя атомами углерода в молекуле, а во фракциях с температурой кипения от 180 до 360 °C сернистые соединения представлены циклическими и сероароматическими компонентами, имеющих от 8 до 11 атомов углерода.

1.5. Смолы и асфальтены в нефти

Смолы и асфальтены в нефтях на месторождениях известны, прежде всего, своей способностью закупоривать скважины, трубопроводы, наземное оборудование и поры геологических пластов. [3].

Лабораторные исследования и промысловые операции помогают компаниям бороться с образованием смоло-асфальтеновых отложений или проводить восстановительные работы в случае невозможности их предотвращения. [3].

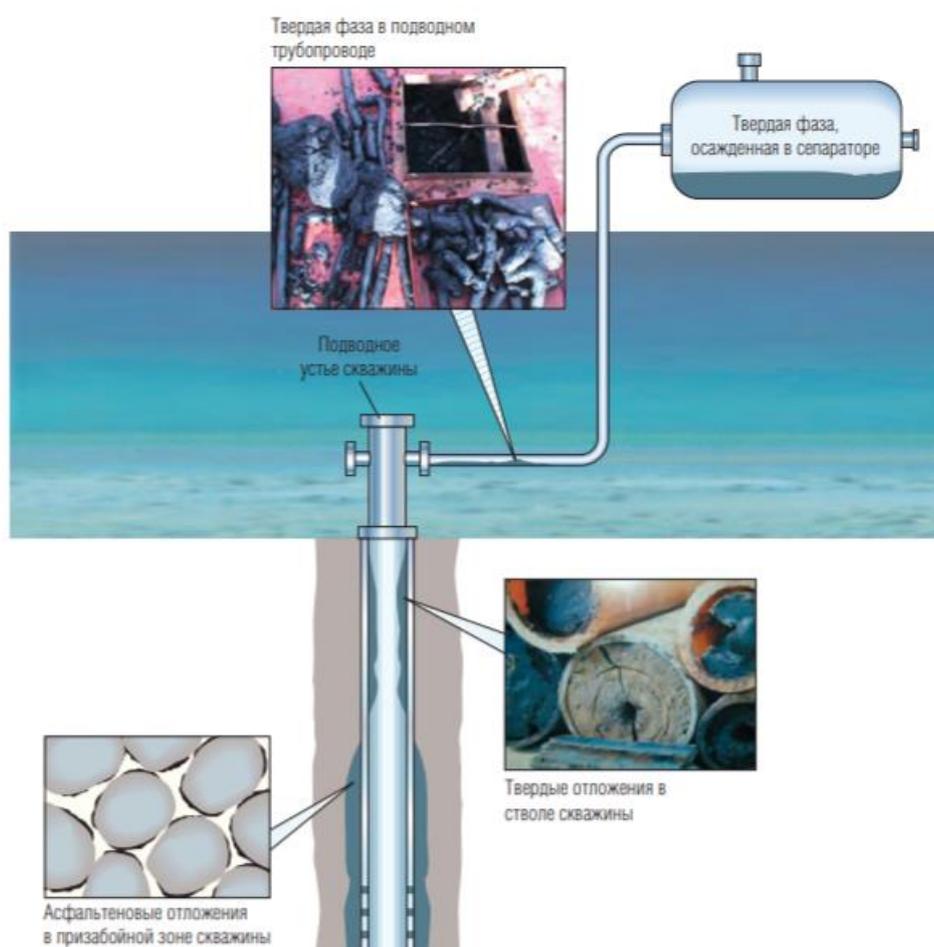


Рис. 1.1. Схема загрязнения асфальтовыми и смолистыми отложениями на нефтедобыче. [3].

Изменение свойств флюидов (например, давления, температуры и состава), обычно происходящее в процессе добычи нефти вызывают осаждения смол и асфальтенов. Налипание небольшого количества асфальтенов на зерна породы пласта и внутренние поверхности насосов, труб, предохранительных клапанов и выкидных линий может и не вызвать нарушения потока, однако образования их отложений большой толщины способно привести к остановке добычи.

Наличие смол и асфальтенов в сырой нефти не всегда означает, что они создадут какие-либо трудности при добыче. Тяжелые нефти, характеризующиеся наибольшими концентрациям смол и асфальтенов, обычно остаются стабильными во время добычи и не вызывают закупоривание ствола скважин. Трудности, связанные с осаждением смол и асфальтенов более характерны для менее вязких нефтей, содержащих меньшее количество тяжелых остатков и находящихся под давлением, существенно превышающее давление насыщения.

Асфальтены - это класс компонентов углеводородного сырья. Природные углеводородные флюиды образуют непрерывный ряд составов от сухого природного газа до битумов. В этом ряду происходит существенное повышение плотности и вязкости, а по мере увеличения содержания асфальтенов от 0 до 20% изменяется и цвет- от прозрачного до темно- коричневого. [3].

Смолы - вязкие, малоподвижные жидкости или аморфные твердые вещества от темно-коричневого до темно-бурового цвета.

Содержание этих двух компонентов является важным фактором для определения способов переработки сырой нефти, то для их нахождения был разработан удобный лабораторный метод. Он основан на разделении дегазированной нефти на насыщенные углеводороды, ароматические

соединения, смолы и асфальтены (saturates, aromatics, resins, asphaltenes-SARA) по их растворимости и полярности.

Преимущество метода SARA заключается в его простоте и возможности применения во многих лабораториях. Однако, он имеет и свои недостатки, которые становятся очевидными, если метод используется за пределами его назначения. Во-первых, в дегазированных нефтях нет газообразных компонентов, присутствующих в газированных нефтях, поэтому результаты анализа SARA не дают корректного представления о поведении нефти в пластовых условиях. Кроме того, лабораторные методы существенно различаются, и данные о растворимости асфальтенов зависят от типа н-алкана, использованного для их осаждения. Поэтому при анализе SARA можно получить различные результаты, в зависимости от того, какой растворитель использовался для анализа. [3].

Определение асфальтенов как класса веществ, отличаемых по характеристикам растворимости, а не по химическим свойствам, затруднило их изучение по сравнению с более легкими компонентами нефти. Более легкие компоненты- насыщенные углеводороды, ароматические соединения- имеют строго определенное химическое строение. Однако более тяжелые компоненты- асфальтены и родственные им соединения, смолы,- часто рассматриваются вместе как единый остаток и считаются не заслуживающими дальнейшего изучения или слишком трудными для этого.

Хотя химическое строение асфальтенов проявляется очень медленно, их средний состав как класса известен довольно хорошо. Асфальтены состоят из углерода и водорода в соотношении 1:1,2- тогда как для алканов это соотношение 1:2. Смолы и асфальтены обычно содержат небольшую долю других атомов, называемых гетероатомами, таких как, атомы серы, азота, кислорода, ванадия и других металлов.

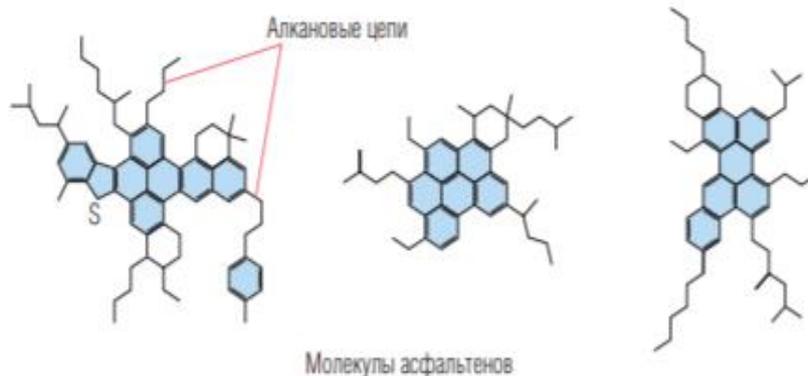


Рис.1.2. Примерные структуры асфальтенов. [3].

Список методов, используемых для изучения асфальтенов и смол, включает масс-спектрометрию, электронную микроскопию, методы ядерно-магнитного резонанса, методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей, ультразвуковую спектроскопию, метод динамического рассеяния света, флуоресцентную корреляционную спектроскопию, метод деполяризации флуоресценции, обратную эбулиоскопию и гель-проникающую хроматографию. Поскольку эти методы исследуют различные свойства асфальтенов и смол в разных условиях, на выходе получается совершенно несопоставимые модели молекул тяжелых веществ. [3].

1.6. Методы оценки стабильности нефти по асфальтенам

Стабильность нефти по асфальтенам – свойство нефти удерживать в себе асфальтены без их флокуляции и осаждения. Флокуляция (агрегирование) асфальтенов – соединение частиц, коллоидно растворенных в нефти асфальтенов, в видимые массы, которые могут (но не обязательно) выпадать в осадок. [4].

Стабильность нефти по асфальтенам характеризуют параметром Хейзаса (Heithaus parameter), который называют также пи-вэлью (P-value, P-v). Он был предложен Дж. Хейзасом в 1960 г. По методике Хейзаса в ее классическом варианте 4 одинаковых образца нефти растворяли в 1, 2, 4 и 6 мл толуола и каждый раствор титровали n-гептаном до начала флокуляции асфальтенов, которое определяли капанием раствора (после прибавления

очередной порции n-гептана) на фильтровальную бумагу – появление в центре коричневого круга темного пятна означало начало флокуляции. P-v рассчитывали по формуле $P-v = (1 + X_{\text{мин}})$, где $X_{\text{мин}}$ – минимальный объем n-гептана (мл), который нужно прилить к 1 г нефти, чтобы вызвать флокуляцию асфальтенов. $X_{\text{мин}}$ находили экстраполяцией данных четырех измерений на нулевую концентрацию толуола. Минимальное значение $P-v = 1$ и означает, что нефть нестабильна по асфальтенам – флокуляция асфальтенов возможна без добавления n-гептана. Чем выше значение P-v, тем стабильнее нефть по асфальтенам. С 1960 г. было предложено много модификаций метода Хейзаса: изменяли ароматический растворитель (толуол, ксилол, 1-метил-нафталин, тетралин), титрант (гептан, изооктан, цетан, декан), методы регистрации начала флокуляции асфальтенов (фотографирование под микроскопом, оптическое детектирование в обратнорассеянном или видимом свете, в ближней инфракрасной области).

За почти 50 лет использования метода накоплен большой объем данных, позволяющий по значениям P-v судить о стабильности нефти по асфальтенам: нефть считается потенциально нестабильной, если $P-v < 2,5$, относительно нестабильной при $P-v$ от 2,5 до 3,0 и стабильной при $P-v > 3,0$.

О стабильности нефти по асфальтенам судят также по ее составу, который получают разделением нефти на четыре группы химических соединений: насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены.

Одним из методов для расчета стабильности нефти по асфальтенам является отношение (асфальтены/смолы), и считается, что нефть нестабильна по асфальтенам, если это отношение > 0.35 . [4].

Глава 2. Экспериментальная часть

Глава изъята автором

Глава 3. Результаты эксперимента

Глава изъята автором

Глава изъята автором

ВЫВОДЫ

1. Провели литературный поиск по составу и основным характеристикам товарной нефти, используя метод ГОСТ 51858-2002, ознакомились со способами определения важнейших компонентов нефти с помощью определения содержания общей серы, сероводорода, метил- и этилмеркптанов, смол и асфальтенов;

2. Ознакомились с методами и методиками эксперимента: ГОСТ 3900-85 метод определения плотности нефти, ГОСТ 51947-2002 определения содержания общей серы в нефти, ГОСТ 50802-95 метод определения сероводорода, метил-, этилмеркптанов в нефти, ГОСТ 11851-66 и ГОСТ 11851-85 и их аналоги. Провели анализ образцов нефти на содержание общей серы, сероводорода, метил- меркптанов, этил- меркптанов методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл 5000.2», смол и асфальтенов;

3. Охарактеризовали образцы нефти с разных месторождений и скважин по типу, классу, виду и на наличие смол и асфальтенов. Выявили, что между плотностью и легкими компонентами существует прямая и обратная зависимости, но это характерно для нефтей в пределах одного месторождения. Поэтому сравнивать образцы нефти с разных месторождений нецелесообразно, так как все зависит от пласта, залегания нефти и конкретных характеристик. Нефти Оренбургского региона являются особо легкими нефтями, а нефти Западно – Сибирского региона тяжелыми нефтями.

4. Сравнение месторождений двух регионов (Оренбургского и Западно – Сибирского) показало, что нефти кардинально отличаются между собой по плотности, легким и тяжелым компонентам. Нефти ЗС – тяжелые нефти и с достаточно большим содержанием смол и асфальтенов, но при этом легкие компоненты отсутствуют. Для Оренбургского региона нефти –

особо легкие, с довольно высокими значениями легких компонентов (не на всех скважинах) и практически отсутствием тяжелых компонентов (смола и асфальтенов).

5. Также был определен показатель стабильности по асфальтенам для нефтей всех скважин различных месторождений. В данной работе показатель определялся отношением асфальтенов к смолам. Выявили, что все нефти являются стабильными по асфальтенам. Максимальное значение наблюдается для скв. № 501 Кошинского месторождения – 0,29, а минимальное значение для скв. № 1 Краснополянского месторождения – 0,03.

Список литературы

1. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов/ Б.М. Рыбак – 5-е изд., доп. – Москва: Гос. Научно- техническое издательство нефтяной и горно – топливной литературы, 1962. – 888 с.
2. Серосодержащие соединения нефти и основные методы очистки нефти и нефтяных фракций от них / А.Е. Байманова, Г. Ж. Жакупова. – Актобе: АГУ им. К.Жубанова, 2010, с.36.
3. Акбарзаде К. Асфальтены: проблемы и перспективы / К. Акбарзаде, А. Хаммами, А. Харрат, Д. Чжан // Нефтегазовое обозрение. – 2007 – с. 28 – 53.
4. Маркин А. Н., Низамов Р. Э., Суховерхов С. В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. Владивосток – Дальнаука, 2011. – 288 с.
5. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности (с Изменением N 1, с Поправкой). – Введ. 1987-01-01. – М.: Изд-во стандартов. – 1985. – 32 с.
6. ГОСТ Р 51947-2002 Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии (с Поправкой, с Изменением N 1). - Введ. 2003-01-01. – М.: Изд-во стандартов. – 2002. – 12 с.
7. ГОСТ Р 50802-95 Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов. - Введ. 1996-01-01. – М.: Изд-во стандартов. – 1995. – 11 с.
8. ГОСТ 11851-85 Нефть. Метод определения парафина (с Изменениями N 1, 2). - Введ. 1986-01-01. – М.: Изд-во стандартов. – 1985. – 12 с.
9. ГОСТ Р 51858-2002 Нефть. Общие технические условия (с Изменениями N 1, 2). - Введ. 2002-07-01. – М.: Изд-во стандартов. – 2002. – 10 с.

10. Основы геологии нефти и газа / Чернова О. С. // Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 372 с.
11. Баженова О.К. Геология и геохимия нефти и газа / О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин. – М.: МГУ, 2000. – 383 с.
12. Занозина И. И. Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. №12. С. 21-24.
13. Каюкова Г.П. Превращения остаточной нефти продуктивных пластов Ромашкинского месторождения при гидротермальном воздействии / Г.П. Каюкова, А.М. Киямова, Л.З. Нигмедзянова, Ш.М. Рахманкулов, Н.С. Шарипова, В.М.,Смелков // Нефтехимия, 2007. - т. 47. - № 5. - С. 349-361.
14. Пентин Ю. А. Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л. В. Вилков. М.: Мир, 2003. –683 с.
15. Яценко И.Г. Парафинистые нефти: закономерности пространственных и временных изменений физико-химических свойств / И.Г. Яценко, Ю.М. Полищук // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 313. – № 1. – С. 54–58.
16. Смердова С.Г., Разработка методов облагораживания прямогонных фракций нефти / С.Г. Смердова, Л.Ф. Шавалеева, А.В. Шарифуллин, В.Ф. Сопин // Вестник Казанского технологического университета. - 2006. - №1. - С.2002- 2008.
17. Харлампыди Х.Э. Сераорганические соединения нефти, методы очистки и модификации / Х.Э. Харлампыди // Химия. - 2000. - №3. – С. 12 – 15.
18. Надиров Н. К. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано – Печорского нефтегазоносного бассейна / Н.К. Надиров, А.К. Головки, Л.В. Горбунова, В.Ф. Камьянов, В.Д. Огородников // Нефть и Газ.– 2007.– №2.– С.66.
19. Калабай А. А. Влияние содержания парафинов, смол и асфальтенов на товарные качества нефтей / А.А. Калабай, Н.К. Надиров // Нефть и Газ.– 2008.– №3.– С.34.

20. Каримов Р. М. Влияние содержания парафинов, смол и асфальтенов на товарные качества нефтей / Р.М. Каримов, Б.Н. Мастобаев // Башкирский химический журнал. - Том 19. №1. – 2012. – 97-102 с.

21. Бутина, Н.П. Определение микроэлементов в тяжелых нефтепродуктах и нефтяном коксе / Н.П. Бутина, Э.Р. Замятина, С.В. Эккерт, Н.С. Липач // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 5. – С. 17 – 20.

22. Маракушев, А.А. Природа геохимической специфики нефти / А.А. Маракушев, С.А. Маракушев // Доклады академии наук. – 2006. – Т. 411. – № 1. – С. 111 – 117.

23. Зайдуллин И.М. Состав тяжелых нефтей и структурные характеристики компонентов как факторы, влияющие на устойчивость нефтей к осаждению асфальтенов / И.М. Зайдуллин., Л.М. Петрова, Н.А. Аббакумова., Т.Р. Фосс. // Вестник Казанского технологического университета. 2011.-№10.-С.152-154.

24. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев – М.: Наука, 1979.– 269 с.

25. Дмитриев Д. Е. Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки // Нефтехимия.– 2010.– Т.50, №2.– С.118.

26. Горбунова Л.В. Углеводородный состав нефтей как основа их химической классификации / Л.В. Горбунова, В.Ф. Камьянов, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2007. - Т. 47, № 3.- С. 163-171.

27. Головки А. К. Структурные фрагменты макромолекул смол и асфальтенов тяжелых нефтей / А.К. Головки, А.А. Гринько, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт: научно-информационный сборник. – 2012. - № 4. - С. 24-29.

28. А.К. Головки Ароматические серосодержащие структурные фрагменты смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья / А.К.

Головко, А.А. Гринько, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко //Нефтехимия. – 2012. - Т. 52, № 4. - С. 249-255.

29. Головко А.К. Изменения структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов тяжелых нефтей в процессе первичной переработки / А.К. Головко, М.А. Копытов // Нефтехимия. - 2017.- Т. 57, № 1. - С. 41-48.

30. Торломоева А.Э. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 1) / А.Э. Торломоева, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 48–55.

31. Гордадзе Г.Н. Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика / Г.Н. Гордадзе // М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. – 559 с.

32. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: геохимические и технологические аспекты / В.Р. Антипенко // Новосибирск: Наука РАН, 2013. – 184 с.

33. Иванова Л.В. Асфальтосмоло-парафиновые отложения в процессах добычи, транспорта и хранения / Л.В. Иванова, Е.А. Буров Е.А., В.Н. Кошелев В.Н. // Нефтегазовое дело. – 2011. – № 1. – С. 268–284.

34. Стасова О.Ф. Юрских резервуаров юго - восточной части Западно - Сибирской плиты / О.Ф. Стасова, А.И. Ларичев, Н.И. Ларичкина // Типы нефтей Геология нефти и газа. – 1998. – № 7. – С. 4–11.

35. Богомолова А.И. Современные методы исследования нефтей / А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой // Л.: Недра, 1984. – 431 с.

36. Гринько А.А. Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции / А.А. Гринько, А.К. Головко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – № 3. – С. 327–334.

37. Губайдуллин М.Г. Методика интегральной оценки физико-химических свойств нефти как загрязняющего фактора окружающей среды /

М.Г. Губайдуллин, Р.С. Иванов // Вестник АГТУ. Сер.: «Прикладная геоэкология». - 2006. - № 66. С. 22–39.

38. Hua Y., Hawryluk M., Gras R., Shearer R., Luong J. Flow injection gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection for the analysis of total sulfur in complex hydrocarbon matrixes *Journal of Separation Science*, 2017, no 41, pp. 469-474.

39. Hassan Y. Hijazi, Christina S. Bottaro. Selective determination of semi-volatile thiophene compounds in water by molecularly imprinted polymer thin films with direct headspace gas chromatography sulfur chemiluminescence detection, *The Analyst*, 2018.

40. Rogel E., Ovalles C., Bake K.D., Zuo J.Y., Dumont H., Pomerantz A.E., Mullins O.C. Asphaltene Densities and Solubility Parameter Distributions: Impact on Asphaltene Gradients. *Energy & Fuels*, 2016, no 30, pp. 9132-9140.

41. Pomerantz A.E., Seifert D.J., Bake K.D., Craddock P.R., Mullins O.C., Kodalen B.G., Mitra-Kirtley S., Bolin T.B. Sulfur Chemistry of Asphaltenes from a Highly Compositionally Graded Oil Column. *Energy & Fuels*, 2013, no 27, pp. 4604-4608.

42. Ariza E., Chaves-Guerrero A., Molina D.V. Effect of Average Molecular Parameters of Asphaltenes on the Rheological Properties of Crude Oils from Colorado Oil Field. *Energy & Fuels*, 2018, no 32 (6), pp. 6557-6564.

43. Mapiour M., Sundaramurthy V., Dalai A. K., Adjaye J. Effects of Hydrogen Partial Pressure on Hydrotreating of Heavy Gas Oil Derived from Oil-Sands Bitumen: Experimental and Kinetics. *Energy & Fuels*, 2010, no 24 (2), pp. 772-784.

44. Pereira V.J., Setaro L.L., Costa M.N., Silvio A.B. Vieira de Melo. Evaluation and Improvement of Screening Methods Applied to Asphaltene Precipitation. *Energy & Fuels*, 2017, no 31 (4), pp. 3380-3391.

45. Qiao P., Harbottle D., Tchoukov P., Masliyah J., Sjoblom J., Liu Q., Xu Z. Fractionation of Asphaltenes in Understanding Their Role in Petroleum Emulsion Stability and Fouling. *Energy & Fuels*, 2017, no 31 (4), pp. 3330-3337.

46. Guricza L.M., Schrader W. New Separation Approach for Asphaltene Investigation: Argentation Chromatography Coupled with Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 2015, no 29 (10), pp 6224-6230.
47. Adams J.J., Schabron J.F, Boysen R. Quantitative Vacuum Distillation of Crude Oils to Give Residues Amenable to the Asphaltene Determinator Coupled with Saturates, Aromatics, and Resins Separation Characterization. *Energy & Fuels*, 2015, no 29 (5), pp. 2774-2784.
48. Boysen R.B., John F. Schabron. The Automated Asphaltene Determinator Coupled with Saturates, Aromatics, and Resins Separation for Petroleum Residua Characterization. *Energy & Fuels*, 2013, no 27 (8), pp 4654-4661.
49. Gaspar A., Zellermann E., Lababidi S., Reece J., Schrader W. Characterization of Saturates, Aromatics, Resins, and Asphaltenes Heavy Crude Oil Fractions by Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels*, 2012, no 26 (6), pp. 3481-3487.
50. Wang J., Buckley J.S. Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents The Influence of Oil Composition. *Energy & Fuels*, 2003, no 17 (6), pp. 1445-1451.
51. Goel P., Saurabh K., Patil-Shinde V., Tambe S.S Prediction of & deg; API Values of Crude Oils by Use of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes Analysis: Computational-Intelligence-Based Models. *SPE Journal*, 2016.
52. Krueckert K.K., Seibold P. Enhanced Evaluation of Asphaltene-Related Oil Properties To Facilitate Production in a Complex Offshore Environment. *Energy & Fuels*, 2019, no 33 (5), pp. 3711-3722.
53. Prakoso A., Punase A., Rogel E., Ovalles C., Hascakir B. Effect of Asphaltene Characteristics on Its Solubility and Overall Stability. *Energy & Fuels*, 2018, no 32 (6), pp. 6482-6487.

54. Sieben V.J., Molla S., Mostowfi F., Floquet F.A., Speck A., Chau K.. Measuring Asphaltene Deposition Onset from Crude Oils Using Surface Plasmon Resonance. *Energy & Fuels*, 2017, no 31 (6), pp. 5891-5901.
55. Sieben V.J., Tharanivasan A.K., Andersen S.I., Mostowfi F. Microfluidic Approach for Evaluating the Solubility of Crude Oil Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 2016, no 30 (3), pp. 1933-1946.
56. Adams J.J., Schabron J.F., Boysen R. Quantitative Vacuum Distillation of Crude Oils to Give Residues Amenable to the Asphaltene Determinator Coupled with Saturates, Aromatics, and Resins Separation Characterization. *Energy & Fuels*, 2015, no 29 (5), pp. 2774-2784.
57. Schabron J.F., Rovani J.F., Sanderson M.M. Asphaltene Determinator Method for Automated On-Column Precipitation and Redissolution of Pericondensed Aromatic Asphaltene Components. *Energy & Fuels*, 2010, no 24 (11), pp. 5984-5996.
58. Hua R., Wang J., Kong H., Lu X., Xu G. Analysis of sulfur-containing compounds in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection. *J. High Resolut. Chromatogr*, 2004, no 27, pp. 691–98
59. Lopez-Garcia C., Becchi M., Grenier-Loustalot M.F., Paisse O., Szymansky R. Analysis of aromatic sulfur compounds in gas oils using GC with sulfur chemiluminescence detection and high-resolution MS. *Anal. Chem*, 2002, no 74(15), pp. 3849–57.
60. Bouyssiere B., Leonhard P., Profrock D., Baco F., Lopez-Garcia C., Wilbur S., Prange A. Investigation of the sulfur speciation in petroleum products by capillary gas chromatography with ICP-collision cell-MS detection. *J. Anal. At. Spectrom*, 2004, no 19, pp. 700–702.
61. Stumpf A., Tolvaj K., Juhasz M. Detailed analysis of sulfur compounds in gasoline range petroleum products with high-resolution gas chromatography–atomic emission detection using group-selective chemical treatment. *J. Chromatogr*, 1998, no 819, pp. 67–74.

62. Chawla B., Di Sanzo F.P. Determination of sulfur components in light petroleum streams by high-resolution gas chromatography with chemiluminescence detection. *J. Chromatog*, 1992, no 589, pp. 271–79.
63. Wang F.C.-Y., Robbins W.K., Di Sanzo F.P., McElroy F.C. Speciation of sulfur-containing compounds in diesel by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J. Chromatogr. Sci*, 2003, no 41, pp. 519–23.
64. Mullins O.C., Martínez-Haya B., Marshall A.G. Contrasting Perspective on Asphaltene Molecular Weight. This Comment vs the Overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti. *Energy & Fuels*, 2008, no 22 (3), pp. 1765-1773.
65. Yue C.T., Li S.Y., Song H. Simulation experiments on the generation of organic sulfide in the Shengli crude oil. *Geochemistry International*, 2015, no 53 (12), pp. 1052-1063.
66. Yue C., Shuyuan L., He Song. Impact of TSR experimental simulation using two crude oils on the formation of sulfur compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, no 109, pp. 304-310.
67. Coelho R.R., Hovell I., Rajagopal K. Elucidation of the functional sulphur chemical structure in asphaltenes using first principles and deconvolution of mid-infrared vibrational spectra. *Fuel Processing Technology*, 2012, no 97, pp. 85-92.
68. Nocun M., Andersson J.T. Argentation chromatography for the separation of polycyclic aromatic compounds according to ring number. *Journal of Chromatography A*, 2012, no 1219, pp. 47-53.
69. Zhou A., Xiaoliang Ma, Chunshan Song. Liquid-Phase Adsorption of Multi-Ring Thiophenic Sulfur Compounds on Carbon Materials with Different Surface Properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, no 110 (10), pp. 4699-4707.
70. Duarte F.A., Mello P.A., Bizzi C.A., Matheus A.G. Nunes, Moreira E.M., Alencar M.S., Motta H.N., Dressler V.L., Flores M.M.. Sulfur removal from

hydrotreated petroleum fractions using ultrasound-assisted oxidative desulfurization process. *Fuel*, 2011, no 90, pp. 2158-2164.

71. Mello P.A., Duarte F.A., Matheus A.G. Nunes, Alencar M.S., Moreira E.M., Korn M., Valderi L. Dressler, Flores M.M. Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, no 16, pp. 732-736.