Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение

«Средняя школа с углубленным изучением отдельных предметов
№ 2 г. Волжского Волгоградской области»

Проектно - исследовательская работа на тему:

Определение смолисто-асфальтеновых соединений нефти Ванкорского месторождения

 Выполнила ученица 10 класса

 Панюшкина София

 Руководители:

 Иванкина Ольга Михайловна, к.х.н., доцент кафедры ВХТО

 ВПИ (филиал) ВолгГТУ

 Панюшкина Ольга Анатольевна,

учитель химии МБОУ СШ № 2

Волжский 2016 г.

**Содержание**

Введение…………………………………………………………………………...3

1. Литературный обзор……………………………………………………………3

1.1.Начальный период развития нефтеперерабатывающей промышленности.………………………….…………………………….............4

1.2.Основоположники нефтеперерабатывающей отрасли в России....…………………………………………………………………………..4

1. 3.Нефтеперерабатывающая промышленность во второй половине

XX века. ……………………………..............................................................5

1. 4. Гипотезы происхождения нефти……………………..…….…...………..6

1. 5. Превращения нефти в земной коре………………………………………..7

1. 6.Превращение нефти в окружающей среде. Экологические аспекты……8

1. 7. Химический состав нефти…………………………………………………10

1. 8. Классификация нефтей.………….........................................................15

1.9.Свойства Ванкорской нефти ………………………………………………16

2.Экспериментальная часть. Определение содержания асфальтенов……….17

Выводы…………………………………………………………………………...19

Список литературы………………………………………………………………20

**Введение**

 Нефть – уникальное по своим физико-химическим свойствам полезное ископаемое. Переоценить ее роль в жизни современного общества крайне сложно. Однако в настоящее время нефть в чистом виде практически нигде не применяется. Для получения технически ценных продуктов ее подвергают переработке. Являясь исчерпаемым и невозобновляемым природным ресурсом, нефть требует к себе рачительного отношения. Еще Д.И. Менделеев обратил внимание на рациональное использование этого сырья: «Нефть – не топливо, топить можно и ассигнациями». Но несмотря на то, что с каждым годом доля нефтепродуктов в химической, пищевой, строительной отраслях возрастает, основным направлением использования нефти остаются нужды топливно-энергетической промышленности.

Целью работы является ознакомление с химическим составом нефти Ванкорского месторождения, способами его определения, а также с методами анализа и разделения углеводородов нефти и важнейшими физико-химическими свойствами,

В связи с этим ставятся следующие задачи:

- изучить литературные данные о составе и химических свойствах нефти Ванкорского месторождения, способах ее переработки и применение продуктов переработки,

- экспериментально определить содержание в образце нефти смолисто-асфальтеновых веществ.

1. **Литературный обзор**

***1.1 Начальный период развития нефтеперерабатывающей промышленности.***

Упоминание о выделении нефти и газа из горных пород содержится в различных древних рукописях. В трудах Геродота, Плутарха, Плиния описываются нефтяные источники, находящиеся в окрестностях Мертвого моря, в Сирии, Персии, Индии, на берегу Каспийского моря. Древние применяли нефть в медицине, военном деле, строительстве [1].

История нефтяной промышленности нашей страны теснейшим образом связана с Бакинскими месторождениями нефти. Для добычи нефти использовали колодезный способ. Скапливающуюся в этих колодцах нефти извлекали с помощью бадей или бурдюков.

В 1823 году на Кавказе вблизи крепости Моздок крепостные крестьяне братья Дубинины соорудили завод по перегонке нефти. На этом заводе они получали светлую осветительную жидкость керосин и черный остаток, который назвали мазут.

Начало нефтяной промышленности связывают с появлением механического бурения скважин. На Северном Кавказе в 1864 году были пробурены первые скважины методом ударного бурения. Легкие фракции (бензин) и остаток перегонки мазут долгое время не находили применения. Использовали только осветительный керосин.

В 1866 была изобретена первая форсунка для сжигания мазута. Это позволило эффективно использовать высококалорийное топливо в различных машинах и механизмах.

Основным агрегатом на первых перегонных установках был перегонный куб периодического действия, а единственным целевым продуктом - осветительный керосин. На смену кубам периодического действия в середине 80-х годов XIX века пришли непрерывнодействующие кубовые батареи, созданные русскими инженерами А.Ф. Инчиком, В.Г. Шуховым, Н.Н. Елиным. В 1876 г. была изобретена форсунка для сжигания жидкого топлива, что позволило начать применять мазут в качестве топлива для паровых котлов.

В 1890 г. В.Г. Шухов и С.П. Гаврилов запатентовали трубчатую нефтеперегонную установку непрерывного действия, которая состояла из огневого змеевикового нагревателя, испарителя, ректификационной колонны и теплообменной аппаратуры. После 1910 г. перегонные установки непрерывного действия получили распространение во всем мире.

***1.2 Основоположники нефтеперерабатывающей отрасли в России.***

В развитие нефтеперерабатывающей отрасли России внесли свой вклад многие поколения инженеров. Здесь упомянуты лишь некоторые.

**Виктор Иванович РАГОЗИН (1833–1901).** Один из основоположников российской нефтяной отрасли. Автор исследования «Нефть и нефтяная промышленность». Проводил опыты по изучению мазута, построил два перерабатывающих завода – в Балахне и под Ярославлем.

**Дмитрий Иванович МЕНДЕЛЕЕВ (1834–1907).** В 1863 году Менделеев впервые побывал в Баку, после чего изучение и развитие нефтяной отрасли становится одним из главных дел его жизни. Активно протестовал против варварских методов добычи, системы откупов и грабительских налогов правительства. Убеждал вести разведку и разработку месторождений на основе научных данных. По совету Менделеева братья Нобель впервые в мире ввели в штатное расписание своего «Товарищества» должность «геолог-нефтяник». Один из немногих ученых, утверждавших, что помимо Апшерона в России есть немало богатых нефтяных залежей. Поставил на научную основу работу российских нефтеперерабатывающих заводов. Еще в 60-х годах XIX века убеждал Василия Кокорева проложить от нефтяных колодцев до завода в Сураханах и от завода к морю специальные трубы (то есть впервые выдвинул идею трубопровода).

**Александр Александрович ЛЕТНИЙ (1848–1883).** Выдающийся химик и инженер. В 1875 году первым в мире обнаружил, что тяжелые нефтяные «остатки» при температуре 300°С разлагаются на бензин, керосин, газы. Это легло в основу теории крекинга нефти. Сумел выделить из нефти ароматические углеводороды (бензол, толуол, антрацен и т.д.) в 1877 году. Запатентовал процесс пиролиза нефти, позже спроектировал и построил первый в мире завод (Ярославль, завод Рагозина), вырабатывавший ароматические углеводороды. В 1879 году построил завод по производству минеральных масел из нефтяных «остатков» (Санкт-Петербург, завод Ропса). В 1880-м построил близ Баку два завода, один из которых впервые в России начал выпускать церезин для производства качественных и недорогих свечей. Настаивал на проведении разведочных работ на нефть в Туркмении.

**Владимир Григорьевич ШУХОВ** (**1853 - 1939**) - инженер, архитектор, изобретатель, учёный; член-корреспондент (1928) и почётный член (1929) Академии наук СССР, Герой Труда. Является автором проектов и техническим руководителем строительства первых российских нефтепроводов (1878) и нефтеперерабатывающего завода с первыми российскими установками крекинга нефти (1931). Внёс выдающийся вклад в технологии нефтяной промышленности и трубопроводного транспорта. Первым в мире применил для строительства зданий и башен стальные сетчатые оболочки.

***1.3. Нефтеперерабатывающая промышленность во второй половине XX века.***

Характерной чертой второй половина XX века является быстрое развитие нефтеперерабатывающей промышленности. С 1960 по 1990-е год переработка нефти в развитых странах увеличилась примерно в 3-4 раза. В СССР были построены многочисленные предприятия по переработке нефти в западных и северо-западных районах (в Белоруссии, Литве, Украине, Ленинградской обл.), Казахстане и Средней Азии.

Большим достижением отечественной нефтепереработки явилось создание и освоение новой технологии переработки сернистых, высокосмолистых и парафинистыхнефтей Волго-Уральского нефтегазоносного района. В после военные годы в переработку нефти были внедрены новые вторичные процесс: каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидроочистка дистиллятов, позволившие улучшить качество нефтепродуктов, значительно увеличить производство топлив, углеродного сырья для органического синтеза. Широкое развитие получило промышленное использование нефтяного сырья для производства синтетических жирных кислот, синтетического спирта, полиолефинов, искусственных волокон, синтетического каучука, минеральных удобрений. Применение нефтяного сырья позволило высвободить значительные количества пищевых продуктов (зерна, картофеля, жиров), которые ранее расходовались на технические цели.

В семидесятых годах XX века был осуществлен переход к строительству укрупненных и комбинированных установок переработки нефти. Создание таких установок позволило сократить капиталовложения на 24%.

В настоящее время в области нефтепереработки необходимо разрабатывать методы более полного и глубокого использования нефти, учитывая невозобновимость и ограниченность этого ресурса.

В связи с этим следует до минимума сократить использование продуктов переработки нефти в качестве топлива для энергетических установок, разработать эффективные конструкции двигателей, потребляющих значительно меньше топлива и смазочных материалов, создать эффективную систему сбора, возврата и повторной переработки отработавших нефтепродуктов, добиваться снижение потерь нефти и нефтепродуктов как у производителя и потребителя, значительно углубить переработку нефти.

***1.4. Гипотезы происхождения нефти.***

В настоящее время наиболее обоснованными являются следующие гипотезы происхождения нефти:

- неорганическая;

- космическая;

- органическая.

Автором одной из первых гипотез *неорганического (минерального) происхождения нефти* является Д.И.Менделеев. Он предполагал, что в земной коре находятся карбиды металлов, которые могут взаимодействовать с водой, проникшей к ним по трещинам:

СаС2 + 2Н2О → Са(ОН)2 + С2Н2

Al4C3 + 12Н2O → 4А1(ОН)3 + 3СН4

Под влиянием высоких температур, давлений и каталитического действия горных пород углеводороды подвергались различным превращениям, поднимались к наружным частям Земли и конденсировались в хорошо проницаемых осадочных породах.

Согласно *космической теории*, нефть образовалась из углерода и водорода при формировании Земли. По мере понижения температуры планеты углеводороды поглощались ею и конденсировались в земной коре. Наибольшее распространение получила *органическая гипотеза* происхождения нефти. Основоположником этой теории является русский ученый И.М. Губкин. Суть её в том, что нефть является продуктом разложения растительных и животных остатков, отлагающихся первоначально в виде морского ила. Основным органическим материалом для нефти служат растительные и животные микроорганизмы, развивающиеся в гидросфере. Отмершие остатки таких организмов скапливаются на дне заливов. Одновременно в море сносятся различные минеральные вещества. В конечном итоге органический материал собирается на дне водоема и постепенно погружается все глубже и глубже. Верхний слой такого ила называется *пелоген*, а частично превращенный ил в большей своей толще - *сапропел*. По современным представлениям, органическое вещество, захороненное в морском иле, и является материнским веществом нефти. К так называемым сапропелитовым каустобиолитам относятся также сланцы, сапропелитовые угли и т.д. Торф, бурый уголь, каменный уголь, антрацит - гумусовые каустобиолиты.

Разложение погибших растительных и животных организмов в морских илах под воздействием кислорода и микроорганизмов приводит к образованию жидких и газообразных продуктов и осадков, устойчивых к химическому и микробиологическому воздействию. Дальнейшие превращения этого исходного органического материала в нефть происходят уже в отсутствие кислорода. Образующиеся углеводороды под действием капиллярных сил перемещались в слое осадочных пород и скапливались, образуя месторождения.

Образование нефти - это очень медленный процесс, протекающий в течение миллионов лет под воздействием повышенной температуры (100-250оС), повышенного давления (50-200 атм) и биохимической деятельности микроорганизмов.

***1.5. Превращения нефти в земной коре.***

Нефтяные углеводороды, находящиеся непосредственно в залежах претерпеают в некоторых случаях существенные превращения. Эти реакции протекают в следствие термического воздействия (термолиз), каталитического воздействия (термокатализ) и окислительного воздействия микроорганизмов (биодеградация).

Геохимическая классификация нефтей по составу включает следующие группы:

***Нефть типа А1*** - парафиновые или нафтено-парафиновые (месторождения в Татарии, Западно-сибирские, США, Казахстан).

***Нефть типа А2***– нафтено-парафиновые нефти (содержание алканов примерно в 2 раза ниже, чем в нефти А1, Азербайджан, месторождения Прикаспия).

***Нефти типа Б1*** – нафтено-ароматические нефти (практически не содержат н-алканы, месторождения Нафталан, Русское).

***Нефти типа Б2*** – нафтеновые нефти (не содержат н-алканов, Грузия, Северный Кавказ).

***1.6. Превращение нефти в окружающей среде. Экологические аспекты.***

Нефтяное загрязнение - это попадание нефти в окружающую среду (розлив нефти) в результате действий человека. В это понятие также входят аварии танкеров, аварии на нефтяных платформах, буровых установках, скважинах, а также выброс любых веществ, полученных от переработки сырой нефти. Ликвидация последствий подобных происшествий занимает от нескольких месяцев до нескольких лет. Разлив нефти может произойти как при ее добыче, транспортировке и хранении, так и при переработке и применении в технологических процессах. Помимо этого, причинами нефтезагрязнения зачастую становится физический износ оборудования или его механическое повреждение. Лидирующие позиции по числу аварийных разливов нефти и нефтепродуктов занимают магистральные и внутрипромысловые продуктопроводы. Подавляющее большинство чрезвычайных происшествий на них связано с коррозией оборудования, некачественными строительно-монтажными работами и лишь незначительная часть с заводским браком и ошибками эксплуатации.

Нефть, попавшая в окружающую среду, подвергается сложным физико-химическим превращениям:

- испарение,

- растворение в воде,

- эмульгирование в воде,

- окисление,

- конденсация под действием солнечной радиации,

- биодеградация.

Распространение разлитой на водной поверхности нефти происходит под действием сил тяжести и контролируется ее вязкостью и силами поверхностного натяжения. Уже через 10 минут после разлива 1 тонны нефти она распространяется на акватории в радиусе 50 метров и толщиной слоя 110 мм, с последующим образованием более тонкой пленки (менее 1 мм) и покрытием акватории площадью до 12 км2 .

При попадании нефти в воду одним из первых процессов самоочищения водоема является испарение, оно касается в основном летучих фракций нефти. Наиболее интенсивно этот процесс идет в первые часы, и уже через 0,5 часа после попадания нефти на водную поверхность летучих соединений остается гораздо меньше. К концу первых суток испаряется 50 % соединений, содержащих С13 и С14; к концу третьей недели – 50 % соединений С17. При температуре 20-22 °С испаряется до 80 % технического бензина, 22 % керосина, 15 % нефти и около 0,3 % мазута. В целом потери при испарении составляют до 2/3 от всей массы разлитой по водной поверхности нефти.Легче всего испаряется нефть типа А1.

До 15 % углеводородов нефти переходит в растворенное состояние, и этот переход в раствор растянут во времени и в большей степени зависит от гидродинамических и физико-химических условий в поверхностных водах. Все у/в слабо растворимы в воде. Растворимость зависит от класса у/в и повышается в ряду арены-нафтены-алканы.

По причине испарения нефтяных углеводородов и частично с растворением их в воде плотность и вязкость нефтяной и пленки постепенно увеличиваются, поверхностное натяжение уменьшается – растекание прекращается. Волны и течения выпивают развитие турбулентных движений, и нефтяная пленка распадается на отдельные капли. Нефть быстро сорбирует воду (до 80 % ее объема) и формирует эмульсию типа «вода в нефти», это зависит от физико-химических свойств нефтепродукта и ветра, волнения, вертикальной турбулентности, температуры воды, наличия взвесей и твердых частиц.

Химические превращения нефти на поверхности и в толще воды начинают проявляться не раньше, чем через сутки после ее попадания и носят в основном окислительный характер. Конечные продукты окисления (гидроперекиси, фенолы, карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды и др.) имеют повышенную растворимость в воде и обладают высокой токсичностью.

В атмосфере под действием ультрафиолетового излучения (длина волны 300-350 нм) происходит окисление углеводородов. Легче всего идет окисление н-алканов, затем окисляются изоалканы и нафтены. Медленнее всего окисляются ароматические соединения. Продукты окисления те же.

Биологическому разложению под действием бактерий подвергаются практически все углеводороды. Легче всего идет разложение н-алканов, затем изоалканы и нафтены. Медленнее всего деградируют ароматические соединения. При чем, по сравнению с химическим, биологическое разложение протекает значительно быстрее:



Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) типа антрацена и бензпирена практически не переходят в газовую фазу и подвергаются сложной трансформации в результате окисления, биодеградации и фотохимических процессов. Под действием ферментов микроорганизмов происходит атака кислорода по двойным связям одного из бензольных колец. В результате образуется молекула, содержащая в своем составе гидрофобную и гидрофильную части. Эта молекула является ПАВ легко проникает в мембраны клетки, блокирует электродонорные участки ДНК, нарушает синтез белка и вызывает образование опухолей у животных:

 

Азотистые и сернистые соединения окисляются медленно. Нефтяные кислоты практически не окисляются. Быстро превращаются под действием солнечного света и кислорода смолисто-асфальтеновые вещества. В воде они уплотняются и оседают на дно водоема и могут там находиться от нескольких месяцев до нескольких лет.

Присутствие в воде и на суше частицы различного состава приводит к тому, что часть нефти (10-30 %) сорбируется на них или осаждается на дно водоема; эти процессы наиболее активно происходят в прибрежной полосе и на мелководье из-за интенсивного перемешивания. Одновременно идет процесс биоседиментации, т. е. извлечения нефти остатками организмов и их метаболитами. Тяжелые фракции нефти могут сохраняться в толще грунта или в донных осадках в течение многих месяцев и даже лет. Нефтяные агрегаты в виде смолистых комков образуются как остатки после испарения и растворения относительно легких фракций нефти, эмульгирования и химического превращения нефти. Очевидно, что нефть в окружающей среде быстро теряет свои первоначальные свойства, разделяется на группы углеводородов и фракции в разных миграционных формах, состав и химические свойства которых радикально изменились.

***1. 7. химический состав нефти.***

Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений (около 1000 индивидуальных веществ) [2]:

- жидкие углеводороды (> 500 веществ, 80—90 %масс);

- гетероатомные соединения (4—5 %: сернистые (около 250 веществ), азотистые (> 30 веществ) и кислородные (около 85 веществ);

- металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые);

- растворённые углеводородные газы (C1-C4, от десятых долей до 4 %);

- вода (от следов до 10 %);

- минеральные соли (хлориды, 0,1—4000 мг);

- механические примеси.

В нефти обнаружены углеводороды почти всех гомологических рядов. Нефти различных месторождений сильно различаются по содержанию углеводородов. Известны нефти с повышенным содержанием алканов, циклоалканов (нафтенов) и аренов.

***Алканы (предельные, метановые, насыщенные, парафины)*** – это углеводороды, в состав молекул которых входят атомы углерода, связанные только одинарными связями. Общая формула алканов - СnН2n+2. Алканы содержатся в различных нефтях в количестве от 20 до 70% и представлены структурами нормального и разветвленного строения, с преобладанием неразветвленных соединений.

***Алкены (этиленовые, непредельные, ненасыщенные, олефины)*** – углеводороды, в молекулах которых между соседними атомами углерода имеется двойная связь. Общая формула алкенов СnН2n.

***Циклоалканы (полиметиленовые, циклопарафины, нафтены)*** – являются, как и алканы, предельными, насыщенными углеводородами. В нефтях найдены циклические углеводороды с пятью и шестью атомами углерода в цикле, поэтому такие циклоалканы получили название нафтенов. Общая формула циклоалканов СnН2n. Циклоалканы в различных нефтях содержатся в количестве от 40 до 70%. В бензиновые фракции попадают циклоалканы, имеющие в молекуле от 5 до 10 атомов углерода (С5 – С10), т.е. циклопентан, циклогексан и их гомологи, например:

 

 метилциклопентан метилциклогексан этилциклогексан

Во фракциях 200-350°С (керосино-газойлевых) значительную долю составляют бициклические и трициклические углеводороды:

 

В более высококипящих фракциях могут содержаться углеводороды, имеющие в молекуле 4 и 5 колец.иПо химическим свойствам нафтены похожи на алканы, т.е. малореакционноспособны. Из реакций следует отметить реакцию дегидрирования шестичленных нафтенов (реакция Зелинского), которая даёт возможность получать из низкооктановых нафтенов высокооктановые арены.

***Арены (ароматические углеводороды)*** – углеводороды, в состав молекул которых входит бензольное кольцо. Атомы углерода в бензольном кольце находятся в состоянии гибридизации sp2. Общая формула простейших аренов СnН2n-6. Ароматические углеводороды (арены) содержатся в различных нефтях в количестве от 5 до 35%. В бензиновую фракцию попадают ароматические углеводороды, имеющие от 6 до 9 углеродных атомов в молекуле (бензол и его гомологи). Например:

 

В керосино-газойлевых фракциях значительную долю составляют би- и трициклические структуры:

 

Во фракциях, выкипающих выше 350°С в основном содержатся углеводороды смешанного строения. Это полициклические углеводороды, молекулы которых содержат ароматические кольца, нафтеновые кольца и парафиновые цепи:

 

Арены являются высокооктановыми компонентами моторных топлив, содержание которых из-за токсичности ограничивается. Циклоалканы и нормальные (неразветвленные) алканы обладают низкими октановыми числами. Наиболее ценными компонентами бензинов являются разветвленные алканы.

***Серо- и азотсодержащие соединения нефти.***

Более 60% нефтей [3]: , добываемых в настоящее время - это сернистые и высокосернистые нефти с содержанием общей серы более 1%. Сернистые соединения, входящие в состав нефти - это меркаптаны (RSH), сульфиды (R-S-R), дисульфиды (R-S-S-R), циклические сернистые соединения (тиофаны и тиофены). Кроме того, содержатся и неорганические сернистые соединения (элементная сера S и сероводород Н2S).

 

Азотистые соединения нефти - это пиридин, хинолин, составляющие группу азотистых оснований, а также пиррол, индол, которые условно относят к нейтральным азотистым соединениям:

 

В результате различных процессов нефтепереработки и нефтехимии получают товарные продукты, содержащие наряду с насыщенными, также непредельные углеводороды – алкены, алкадиены, алкины.

***Смолисто-асфальтеновые вещества*** (САВ) представляют собой сложную смесь высокомолекулярных соединений смешанных структур, содержащих азот, серу, кислород, металлы. Их много в тяжёлых нефтях Казахстана, Средней Азии, Башкирии. САВ обладают низкой летучестью, поэтому в бензиновый и керосиновый дистилляты не попадают. Наиболее богаты САВ молодые нефти ароматического основания.

САВ объединяют две большие группы высокомолекулярных соединений нефти - смолы и асфальтены, в химическом составе, строении и свойствах которых имеется много общего. Соотношение между смолами и асфальтенами в нефтях и тяжелых остатках, где в основном они концентрируются, составляет от 9:1 до 7:1.

***Смолы****.* Состав и свойства нефтяных смол зависят от химической природы нефти. Несмотря на различную природу нефтей различных месторождений, содержание углерода и водорода в смолах колеблется в сравнительно узких пределах (в % масс.): С – от 79 до 87; Н – от 9 до 11. В смолах нефтей различных месторождений содержание кислорода колеблется от 1 до 7% (масс.), серы - от десятых долей процента до 7-10%. В некоторых смолах содержится азот (до 2 %).

Смолы представляют собой очень вязкие малоподвижные жидкости, а иногда и твердые аморфные вещества от темно-коричневого до бурого цвета. Плотность их близка к 1,1 г/мл, молекулярная масса от 600 до 1000.

На смолы приходится от 70 до 90 % всех гетероорганических соединений нефти. Большую часть смол составляют нейтральные вещества. Это конденсированные системы, состоящие из ароматических, нафтеновых и гетероатомных колец, соединенных алифатическими фрагментами:



Небольшое количество смол имеет кислый характер и образует *асфальтогеновые кислоты.* Они представляют собой вязкие, темные вещества, растворимые в спирте, бензоле, хлороформе, щелочах. Содержат в своем составе несколько гидроксильных и карбоксильных групп. По строению близки к структуре нейтральных смол.

Смолистые вещества термически и химически нестабильны, легко окисляются и конденсируются, превращаясь при этом в асфальтены. Смолы легко сульфируются, переходя в раствор серной кислоты. На этом основан сернокислотный способ очистки топлив и масел. Смолистые вещества образуют комплексы с хлоридами металлов, фосфорной кислотой.

***Асфальтены*** являются более высокомолекулярными соединениями, чем смолы. Они отличаются от смол несколько меньшим содержанием водорода и более высоким содержанием гетероатомов. Считают, что асфальтены являются продуктами конденсации смол. Асфальтены образованы циклическими, полиядерными конденсированными структурами, похожими на графит:



 По физическим свойствам это твердые вещества бурого или чёрного цвета. Молекулярная масса составляет 2000-3000. При нагревании они размягчаются, но не плавятся. При нагревании выше 300°С асфальтены превращаются в кокс и газы.

Асфальтены химически активны. Они окисляются, сульфируются, галогенируются, нитруются, вступают в конденсацию с формальдегидом. При хранении на свету и при доступе воздуха они переходят в карбены, теряя растворимость. Достаточно легко подвергают окислению до кислот.

Смолистые вещества, содержащиеся в нефтепродуктах (например, маслах) ухудшают их качество, повышают склонность к окислению. Для их удаления используют методы селективной очистки (см. раздел 6.5).

Основное количество смол содержится в остатках от перегонки (мазут, гудрон) и в остатках от различных процессов вторичной переработки (крекинг-остаток). Их используют для создания влагоустойчивых покрытий и антисептических пропиток, в дорожном строительстве, приготовлении лаков, бетонов и др. Так же смолы и асфальтены идут на переработку в более лёгкие нефтепродукты путём гидрокрекинга.

***Минеральные компоненты нефти***

К минеральным компонентам нефти можно отнести воду и растворенные в ней неорганические соли (сульфаты и хлориды), сероводород и его соли. Кроме того ряд металлов содержится в нефти в виде солей органических кислот и в составе комплексных соединений.

Всего по данным спектрального анализа в нефтях обнаружено более 50 элементов. В основном это щелочные и щелочно-земельные металлы. Они присутствуют в форме солей нефтяных кислот, фенолятов и тиофенолятов. При перегонке нефти щелочные и щелочно-земельные элементы распределяются практически по всем фракциям.

Металлы переменной валентности присутствуют в основном в виде металлопрофириновых комплексов и концентрируются в смолах и асфальтенах.

Кроме металлов в нефти обнаружены соединения бора, фосфора, кремния, мышьяка и других элементов.

Микроэлементные соединения нефтей влияют на каталитическую переработку нефти, отравляют катализаторы, снижают их активность и селективность. Попадая в различные виды топлива, металлы при сгорании образуют оксиды, откладывающиеся на деталях двигателей или попадающих в атмосферу с выхлопными газами.

1. ***8. Классификация нефтей.***

Нефти могут быть классифицированы по содержанию в них углеводородов различного строения (химическая классификация), по содержанию серы и по качеству получаемых нефтепродуктов (технологическая классификация) [4].

В основу ***химической классификации*** нефти положен групповой углеводородный состав фракции, выкипающей в пределах 250-300оС.

В зависимости от преобладания в этой фракции углеводородов какого-либо одного класса (выше 50%) нефти делятся на 3 основных типа:

- метановые,

- нафтеновые,

- ароматические.

При содержании в этой фракции более 25% углеводородов других классов нефти делятся на смешанные типы: метано-нафтеновые, нафтено-метановые, ароматическо-нафтеновые, нафтено-ароматические и т.д.

***Техническая классификация*.** По ГОСТ России Р 51858–2002 нефть подразделяют:

• По содержанию общей серы на четыре класса (1–4):

|  |  |
| --- | --- |
| 1. Малосернистая
 | До 0,60% Sвключ. |
| 1. Сернистая
 | От 0,61 до 1,80 % S |
| 1. Высокосернистая
 | От 1,81 до 3,50 % S |
| 1. Особо высокосернистая
 | Св. 3,50 % S |

• По плотности при 20 °С на пять типов (0–4):

0 - особо легкая; 1 - легкая; 2 - средняя; 3 - тяжелая; 4 - битуминозная.

• По содержанию воды и хлористых солей на 3 группы (1–3).

• По содержанию сероводорода и легких меркаптанов на 3 вида (1–3).

1. ***9. Свойства Ванкорской нефти.***

Анализ литературных данных показал [5], следующие физико-химические характеристики обезвоженного образца нефти Ванкорского месторождения, плотность при 20 °С − 901,4 кг/м3; содержание серы − 0,173% мас. По этим характеристикам нефть, согласно ГОСТ Р 51858 , в зависимости от массовой доли серы относится к 1-му классу («малосернистая»); по плотности − к 4-му типу («битуминозная»). Температура застывания − ниже минус 45 °С.

Ванкорская нефть – смолистая, битуминозная. В Ванкорской нефти доля бензиновой фракции 10,4% мас. Бензиновая фракция (с пределами отбора 85 – 180 °С), полученная из исследованного образца нефти, характеризуется преобладанием парафиновых углеводородов (52,6% мас.). Содержание нафтеновых углеводородов в ней 38,5% мас.
Выход дизельной фракции (с пределами отбора 180 – 360 °С) – 34,9% мас. Содержание парафино-нафтеновых углеводородов в ней 74,4%, ароматических – 25,6% мас. Выход мазута (> 360 °С) – 49,9% масс.

Содержание смолисто – асфальтеновых веществ вызывает ряд сложностей:

* при разработке (закупорка при забойной зоны продуктивного пласта),
* добыче (забивка скважины вместе с парафином),
* стабилизация эмульсии, образующейся при попадании в нефть воды,
* переработке нефти (закоксовывание трубчатых печей, катализаторов).

Однако смолисто – асфальтеновые вещества необходимые компоненты сырья для создания влагоустойчивых покрытий, антисептических пропиток, используются в дорожном строительстве, в приготовлении лаков, бетонов и др., в гидрокрекинге.

 ***2. Экспериментальная часть. Определение содержания асфальтенов.***

Сущность метода заключается в выделении асфальтенов н-гептаном или петролейным эфиром из нефти (нефтепродукта) [6] и последующим отделением фильтрованием. Проведение анализа. Пробу нефти (нефтепродукта) тщательно перемешивают в течение 5 минут. Навеску 3-10 г взвешивают в колбе экстракционного аппарата вместимостью 500 мл с точностью до 0,01 г и разбавляют 40-кратным количеством н-гептана (в случае необходимости при осторожном нагревании) или 30-кратным количеством петролейного эфира. Для осаждения асфальтенов раствор нефти (нефтепродукта) отстаивают в темном месте в течение 16 ч при комнатной температуре. Место анализа должно быть защищено от воздействия солнечного света.

 В коническую воронку вставляют фильтр. Отстоявшийся раствор н-гептана (или петролейного эфира) осторожно, без перемешивания фильтруют. Затем осадок возможно полнее переносят на тот же фильтр при помощи н-гептана (или петролейного эфира) и промывают до тех пор, пока растворитель не будет стекать совершенно прозрачным и после его испарения на фильтровальной бумаге не будет оставаться масляного пятна. Сушат 16 час. Затем фильтр сворачивают и помещают в патрон из фильтровальной бумаги, обвязывают ниткой и загружают в экстрактор - аппарат Сокслета для удаления соосажденных смол и парафинов.



В колбу экстракционного аппарата вместимостью 100 мл наливают 50 мл н-гептана (или петролейного эфира). Собирают аппарат и нагревают на водяной бане в течение 1 ч в случае н-гептана или в течение 30 мин – петролейного эфира. Укладывать фильтр и собирать экстракционный аппарат необходимо по возможности быстро, так как в контакте с кислородом воздуха асфальтены переходят в труднорастворимое состояние.

Перед началом экстрагирования нагрев проводят таким образом, чтобы фильтр с осадком полностью заполнился растворителем, затем экстрагирова- ние ведут со скоростью 2-4 капли фильтрата в секунду. При применении н-гептана проводят дополнительное экстрагирование спиртом для более полного удаления высокоплавких церезинов. Для этого по окончании экстрагирования н-гептаном колбу заменяют другой колбой вместимостью 100 мл, в которую наливают 50 мл этилового спирта и проводят экстрагирование в течение 5-10 мин. По окончании экстрагирования колбу со спиртом или петролейным эфиром заменяют колбой, в которой происходило осаждение асфальтенов, предварительно налив в нее 50-100 мл бензола. Экстракционный аппарат помещают на закрытую электрическую плитку и ведут экстрагирование со скоростью 2-4 капли фильтрата в секунду до тех пор, пока не растворятся все асфальтены и бензол не будет стекать в колбу бесцветным. Бензольный экстракт переносят количественно в стеклянную чашку или колбу Эрленмейера. Бензол выпаривают из чашки или отгоняют из колбы Эрленмейера на водяной бане, а асфальтены доводят до постоянной массы нагреванием при 105-110°С. Полученные асфальтены должны быть хрупкими и блестящими веществами черно-коричневого цвета. Матовый и мазеобразный вид асфальтенов указывает на присутствие в них масел, парафинов и необходимость повторного переосаждения.

Массовую долю асфальтенов А, %, вычисляют по формуле: А=(ml/m)∙100, где m – масса навески нефти (нефтепродукта), г; m1 – масса асфальтенов.

***Выводы.***

1. Изучили литературные данные о составе и химических свойствах нефтей.

2. Изучили литературные данные о составе нефти Ванкорского месторождения. Ванкорская нефть – смолистая, битуминозная.

2. Экспериментально определили содержание смолисто-асфальтеновых веществ образца нефти.

3. Результаты работы показали, что содержание смолисто-асфальтеновых веществ в нефти Ванкорского месторождения составляет 0,3 % по массе (2.70 г/л), что соответствует литературным данным.

***Список литературы.***

1. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа / В.Д. Рябов. - Москва: ИД"ФОРУМ", 2012. - 336 с.
2. Петров Ал. А. Углеводороды нефти / Петров Ал. А.– М.: Наука, 1984. – 264 с.
3. Камьянов, В.Ф. Гетероатомные соединения нефти / Камьянов В.Ф., Аксенов В.С., Титов В.И. – Новосибирск: Наука, 1983. – 238 с.
4. ГОСТ Р 51858-2002. «Нефть. Общие технические условия».
5. Булчаев Н., Рубцов И., Орловская Н., Безбородов Ю.Удаление асфальтеносмолопарафиновых отложений с технологического оборудования и неразрушающий контроль свойств пластовой нефти Ванкорского месторождения. Бурение и нефть, № 07-08 (июль-август), 2015 г., с. 54 - 57.
6. Бутов Г.М. **Лабораторный практикум по химии нефти** [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Бутов Г.М., Иванкина О.М.//Сборник «Учебные пособия». Серия «Технические дисциплины». – Выпуск 1. – Электрон. текстовые дан.(1 файл:MБ) – Волжский: ВПИ (филиал) ВолгГТУ, 2013 г.