Казанский (Приволжский) федеральный университет
Институт геологии и нефтегазовых технологий

Элементный состав нефти и рассеянного органического вещества и методы его изучения

Учебно-методическое пособие по изучению состава природных нефтей, битумов и органического вещества пород для студентов специалистов, обучающихся по специальности
020305-Геология и геохимия горючих ископаемых,
и студентов бакалавров, обучающихся по специальности
020700-Геология, профиль — Геология и геохимия горючих ископаемых

Казань-2013

УДК 665/6 (075/8)
ББК 6 П 7.43
С 95

Публикуется по решению Редакционно-издательского совета ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Учебно-методическая комиссия Института геологии и нефтегазовых технологий
Протокол № 2 от 8 октября 2012 г.

Заседание кафедры геологии нефти и газа
Протокол № 1/12-13 от 03 сентября 2012 г.

Авторы-составители:
доктор геолого-минералогических наук Плотникова И.Н.

Научный редактор:
доктор геолого-минералогических наук, профессор Успенский Б.В.

Рецензент:
доктор технических наук, профессор Кемалов А.Ф.

Элементный состав нефти и рассеянного органического вещества и методы их изучения: Учебно-методическое пособие по изучению элементного состава нефтей, природных битумов и рассеянного органического вещества горных пород для студентов специалистов, обучающихся по специальности 020305-Геология и геохимия горючих ископаемых, и студентов бакалавров, обучающихся по специальности 020700-Геология, профиль: геология и геохимия нефти и газа. – Казань: Казанский университет, 2012. – 25 с.

В учебно-методическом пособии представлена информация об элементном составе нефти, природных битумов и рассеянного органического вещества пород и методы изучения этого элементного состава. Для самостоятельной работы студентов приведен перечень вопросов для самоконтроля, а также перечень сайтов, где студенты самостоятельно смогут получить более подробную и развернутую информацию по элементному составу природных углеводородных соединений.

Оглавление

Введение……. 4

1. Историческая справка.....…….. 6

2. Элементный состав нефти и РОВ …… 7

2.1. Углерод……. 8

2.2. Водород…… 11

2.3. Азот…….. 12

2.4. Кислород……. 14

2.5. Сера 14

3. Микроэлементный состав нефти и РОВ…….. 15

4. Методы изучения элементного состава нефти и рассеянного органического вещества…… 17

4.1. Определение содержания элементов C, H, N и S 21

5. Вопросы для самоконтроля……. 23

Заключение……. 24

Список рекомендуемых сайтов для получения дополнительной информации…… 24

Список использованной литературы
и интернет сайтов…….…….. 25

Введение. Нефть представляет собой жидкий ископаемый минерал от светлого (почти без цвета) и светло-коричневого до тёмно-бурого (почти чёрного) цвета. Кроме этого нефть может иметь белый, оранжевый или изумрудно-зелёный цвет. Средняя молекулярная масса нефти составляет 220—300 г/моль (редко 450—470), плотность — от 0,65 до 1,05 (обычно 0,82—0,95) г/см³. При этом нефть, плотность которой ниже 0,83, называется лёгкой, 0,831—0,860 — средней, выше 0,860 — тяжёлой.

Нефть имеет весьма сложный состав и представляет собой смесь около 1000 различных индивидуальных веществ, представленных в основном жидкими углеводородами (> 500 веществ или обычно 80—90 % по массе). Кроме них в состав нефти входят гетероатомные органические соединения (4—5 %), преимущественно сернистые (около 250 веществ), азотистые (> 30 веществ) и кислородные (около 85 веществ). Также в нефти присутствуют различные металлы в виде металлоорганических соединений. Остальные компоненты нефти — это растворённые углеводородные газы (C1-C4, от десятых долей до 4 %), вода (от следов до 10 %), минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1—4000 мг/л и более), растворы солей органических кислот и др., механические примеси (частицы песка, обломки минералов, оксиды железа и т.д.).

При исследовании нефти определяют ее

– элементный химический состав;

– групповой состав, т.е. содержание в нефтях различных классов и групп соединений;

– индивидуальный химический состав отдельных соединений;

– изотопный состав как нефти в целом, так и ее различных классов и групп соединений.

В данном методическом пособии будет рассмотрен элементный химический состав нефти и рассеянного органического вещества пород (РОВ), а также методические приемы и аналитическое оборудование, с помощью которых изучают элементный состав нефти, битумов и органического вещества пород.

Знание элементного состава нефти необходимо, прежде всего, для выбора метода ее переработки и составления материальных балансов некоторых процессов переработки. Например, процентное отношение массового содержания водорода к содержанию углерода (100H\C) показывает сколько необходимо добавить водорода к сырью в процессе гидрокрекинга, чтобы получить желаемые продукты. Отношение 100 H/C в бензине равно 17-18, в нефти 13-15, в тяжелых фракциях 9-12.

Наличие в нефти серо- и кислородсодержащих соединений требует сооружения специальных установок очистки. Для этого необходимы сведения о содержании в нефти серы и кислорода. Серосодержащие соединения наиболее вредны как при переработке нефти, так и при использовании нефтепродуктов; поэтому содержание серы входит как показатель в ГОСТ на нефть.

Кроме этого от элементного состава топлива зависит теплота сгорания котельных топлив, что является важным показателем, от которого зависит расход топлива. Высокая теплота сгорания жидких топлив объясняется высоким содержанием в них водорода и углерода и малой зольностью.

Данные элементного состава и структурно-группового состава узких фракций масел и тяжелых остатков, из которых выделение индивидуальных соединений невозможно, позволяет значительно расширить представления о структуре веществ, входящих в эти фракции, и построить модель их "средней" молекулы.

Не менее важным является изучение элементного состава РОВ. Элементный состав природного РОВ является одной из его основных характеристик. Важность элементного состава обусловлена тем, что данные о нем используются для определения природы, условий накопления, зрелости РОВ. Именно поэтому изучению элементного состава РОВ в катагенезе посвящено много научных работ, из которых наиболее значимыми являются работы В.А.Успенского, С.Г.Неручева, О.А.Радченко, А.Э.Конторовича и других.

Как отечественными, так и зарубежными исследователями было установлено, что компоненты РОВ специфически эволюционируют в

ходе катагенеза и для диагностики типов РОВ особенно важно использовать весь спектр критериев, включающих элементный состав (C, H, S, N, O).

1. Историческая справка. Состав нефти и природных газов не являются до конца изученными веществами, несмотря на то, что являются объектом исследования уже около двух веков. Сама нефть известна человечеству с древнейших времен — ее применение в качестве топлива и строительного материала началось еще 4-6 тысячелетий до нашей эры.

Горючие свойства нефти до начала XVIII века объясняли присутствием в ней серы. Но французский химик Пьер Жозеф Макер (1718 - 1784 годы) высказал предположение, что нефть представляет собой один из видов масел, которое состоит из флогистона (вещества, согласно старой химической теории входящего в состав любого горючего вещества и представляющее собой его горючую часть), посредством кислоты соединенного с водой, а также с землей, количество которой различно в различных видах нефтяных масел.

Родоначальник современной химии А. Л. Лавуазье (1743-1794 годы) уже в XVIII понял, что органические вещества состоят из углерода и водорода и имеют гораздо более сложное строение, чем неорганические соединения, а Я. Берцелиус (1779-1848 годы) считал, что реакции между органическими соединениями не подчиняются установленным химическим законам, так как эти соединения обладают "жизненной силой".

Первые опыты по определению элементного состава нефти и природных газов можно отнести уже к началу XIX века. Английский химик и физик Джон Дальтон (1766-1844), установивший закон кратных отношений и создавший понятие «атомный вес», апробировал свой закон на примере состава метана и этилена и в 1808 году установил, что болотный газ имеет формулу CH_2, а маслородный — CH. Безусловно, первые определения элементного состава нефти и ее фракций были неточны, однако к концу XIX века ученым, работавшим в этой области, удалось достичь более значительных

результатов.

В 1817 году французский химик Х. Соссюр установил, что итальянская нефть содержит углеводороды, а английские химики в 1833 году пришли к выводу о том, что атомарное отношение углерода и водорода в нефтях подчиняется формуле CnH2n+2.

Большое значение для понимания состава нефти имело установленное в 1843 году Ф. Жераром для органических соединений гомологических рядов.

Для познания состава нефти много дали исследования Д.И. Менделеева, который в своем курсе "Органическая химия" указывал на наличие многих рядов углеводородов.

Активное изучение состава и свойств углеводородов нефти началось во второй половине XIX века и было обусловлено бурным ростом промышленного производства. Одной из наиболее актуальных и важных проблем к середине XIX века являлась потребность в искусственном освещении и более качественных смазочных материалах, которая решалась за счет промышленного производства керосина и смазочных масел из нефти. Появление двигателя внутреннего сгорания подняло потребление нефти в мировом масштабе на иную высоту. На мировой рынок вышел бензин — новый продукт нефтепереработки, который до этого являлся лишь ее отходами.

К началу XX века накопленные знания позволили определить дальнейший потенциал той области органической химии, которая занималась изучением нефтяных углеводородов, и вывести химию нефти в отдельное научное направление.

2. Элементный состав нефти и РОВ. Несмотря на большое разнообразие геологических и литолого-петрографических условий, в которых формируются промышленные залежи нефти, состав самих нефтей весьма близок. Элементный состав нефти и РОВ определяется на основании изучения процентного содержания пяти химических компонентов нефти - углерода, водорода, кислорода, серы и азота, содержание которых в значительной мере предопределяет товарные

качества нефти.

2.1. Углерод — химический элемент 4-ой группы главной подгруппы 2-го периода периодической системы Менделеева, порядковый номер 6, атомная масса — 12,01115. Углерод является основным элементом, который входит в состав всех горючих ископаемых, кроме серы. По распространенности в космосе углерод занимает третье место после водорода и гелия. Несмотря на то, что его кларк в земной коре по массе невысок (всего 0,23%), а по распространенности этот элемент занимает лишь 11 место, именно природные горючие вещества (нефть, битум, торф, уголь и т. д.) являются концентраторами углерода.

В таблице 1 приведены значения углерода в различных природных горючих веществах. Как видно из этой таблицы и из рисунка 1, нефть отличается от других горючих веществ достаточно высоким содержанием углерода, которое варьирует от 78-79,5 до 86,7 %. В природных газах содержание углерода варьирует от 42 до 78%.

В таблице 2 приведены данные по элементному составу нефтей различных месторождений России и СНГ.

Таблица 1.

Элементный состав некоторых горючих веществ

Наименование вещества	**Содержание, %**		
	C	**H**	**O**
клетчатка	44	6,5	49,5
древесина	50	6	44
торф	60	6	34
бурый уголь	65	5	30
каменный уголь	80	5	15
сапропель	55	7,2	37,8
горючие сланцы	60	7,5	32,5
сапропелит	77	8	15
нефть	85	11	4
асфальт	88	9	3

Таблица 2.

Элементный состав нефти месторождений России и СНГ

Название месторождения	**Содержание в %**				
	C	**H**	**O**	**S**	**N**
Охинское *(Сахалин)*	87,15	11,85	0,27	0,3	0,43
Грозненское *(Чеченская республика)*	85,9	13,1	0,8	0,13	0,07
Тюменское *(Западная Сибирь)*	85,92	12,88	0,36	0,66	0,18
Сураханское *(Азербайджан)*	85,3	14,1	0,54	0,03	0,03
Ромашкинское *(Татарстан)*	83,34	12,65	0,21	1,62	0,18
Коробковскае *(Волгоградская обл.)*	85,1	13,72	0,02	1,07	0,09
Могутовское *(Оренбургская обл.)*	83,85	12,02	0,85	3	0,28
Радаевское *(Самарская обл.)*	82,78	11,72	2,14	3,05	0,31
Полуостров Мангышлак	85,73	13	0,4	0,69	0,18
Арланское *(Башкортостан)*	84,42	12,15	0,06	3,04	0,33
Ухтинское *(Республика Коми)*	85,47	12,19	1,93	0,09	0,2
Самотлорское *(Западная Сибирь)*	86,23	12,7	0,25	0,63	0,1

На рисунках 1 и 2 наглядно показано закономерное изменение элементного состава горючих веществ в рядах клетчатка – каменный уголь и сапропель – асфальт.

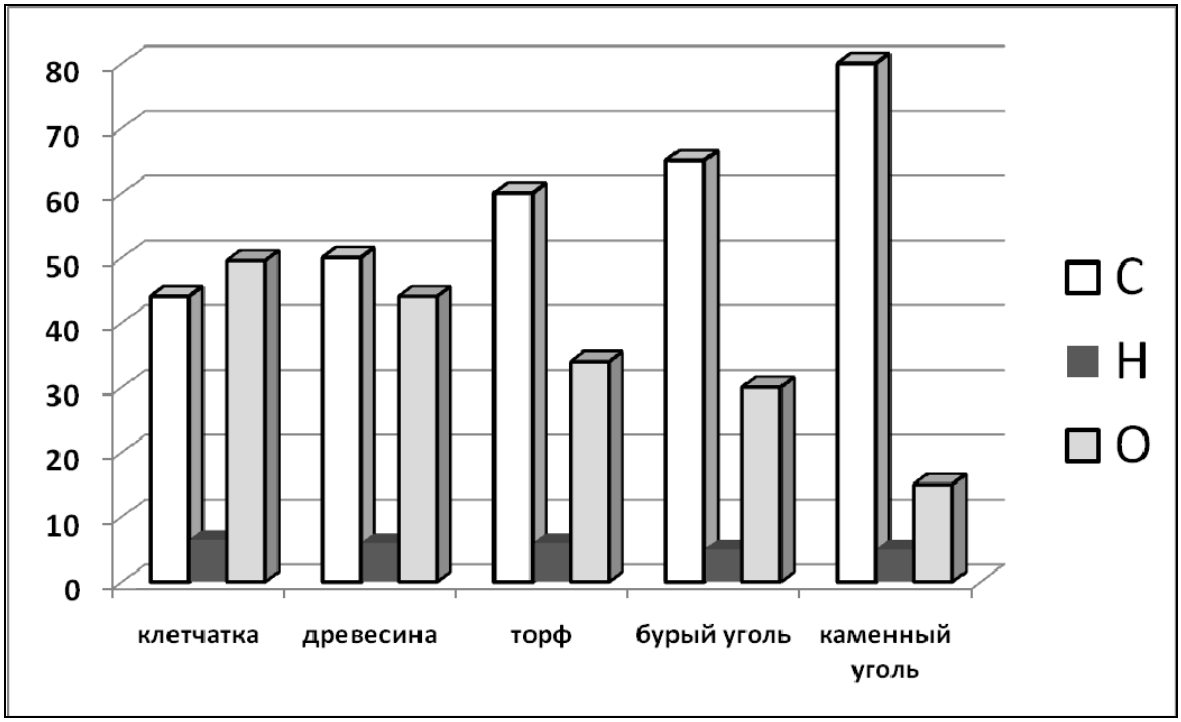

Рисунок 1. Гистограмма распределения химических элементов (в %) в различных горючих веществах. *Ряд: клетчатка – каменный уголь.*

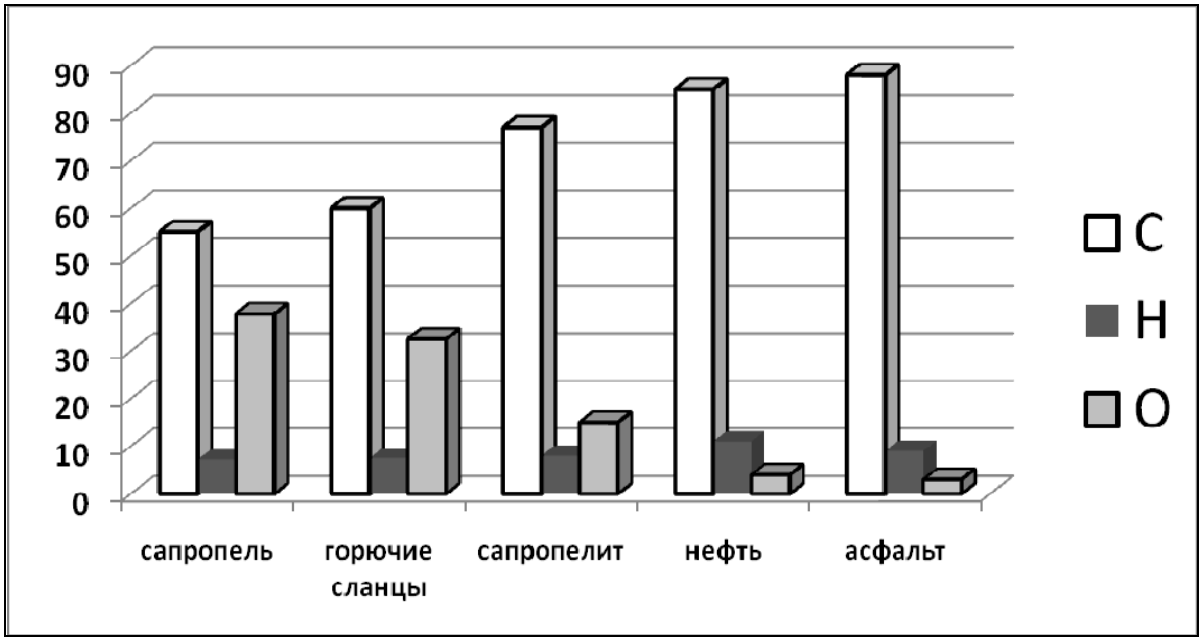

Рисунок 2. Гистограмма распределения химических элементов (в %) в различных горючих веществах. *Ряд: сапропель – асфальт.*

2.2. Водород **—** главный и наиболее распространенный элемент космоса и нашей Вселенной. Для земной коры его кларк составляет 1%, в гидросфере — 10,72%, в живом веществе — 10,50%. Водород входит в состав всех растений, животных, а также всех горючих ископаемых, за исключением серы. Содержание водорода в нефти составляет 11,0—14,5%. Таким образом суммарное содержание углерода и водорода в нефти может достигать 88-98%.

В РОВ суммарное содержание углерода и водорода варьирует от 60-70 до 95-98% в зависимости от фациальных условий его накопления и степени катагенетического преобразования.

Содержание водорода в РОВ связано с генетическим типом природного ОВ и степенью его катагенетической преобразованности. Например, концентрация водорода в сапропелитах всегда значительно выше, чем в органическом веществе (ОВ) гумусовой природы. Поэтому водород является одним из индикаторов определения типа исходного органического вещества. Абсолютное количество водорода исходного материала с возрастанием степени катагенеза постепенно снижается вследствие его удаления в виде воды, сероводорода, аммиака, метана и других соединений, в том числе жидких углеводородов. Однако, эти процессы не приводят к снижению относительного количества водорода в общем объеме органической массы, поскольку убывание водорода сопровождается убыванием и других элементов (O, N, S, C). Поэтому, на ранних стадиях катагенеза водород не является информативным параметром, указывающим на степень преобразования и зрелости РОВ. На высоких стадиях, наоборот, водород весьма информативен при определении катагенетической зрелости и генетического типа горючих сланцев и пород, обогащенных РОВ.

Согласно многочисленным данным, полученным О.А.Радченко и В.А.Успенским на примере большого числа экспериментальных исследований установлено, что для керогена из гумидного материала характерно среднее содержание водорода порядка 5%, а для керогена из липидного вещества — 10,5%. Благодаря этому, расчетным или графическим путем (используя разработанные диаграммы и

соотношения) можно по концентрации водорода в керогене оценить количество в нем липидного материала.

Наибольшую информацию о генетическом типе РОВ дает изменение величины отношения водорода к углероду. На начальных стадиях преобразования РОВ отношение водорода к углероду почти постоянно и составляет 0,8±0,03. При возрастании степени катагенеза (при концентрации углерода 84-92%) отношение Н/С будет систематически снижаться, в основном прямолинейно, с небольшими отклонениями. Это обусловлено, прежде всего, постепенным ростом относительного содержания углерода в элементном составе РОВ. Например, высокие стадии катагенеза (при концентрации углерода до 92%) величина отношения Н/С резко уменьшается в результате процессов деметилирования, конденсации ароматических колец и циклизации УВ.

2.3. Азот. По распространенности в космосе азот следует за водородом, гелием и углеродом. Он присутствует в атмосферах звезд и планет, входит в состав газовых облаков, в солнечной атмосфере, вокруг комет и туманностей. На нашей планете он преобладает в атмосфере (78,7% ее объема), в углях (1-2,5%), в почвах (0,1%), а также в осадочных породах (0,06%). Содержание азота в нефти редко превышает 1-1,7%. Оно снижается с глубиной залегания нефти. Азотистые соединения сосредоточены в высококипящих фракциях нефти, и особенно в тяжелых остатках. Обычно азотсодержащие соединения делят на две большие группы: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения.

Азотистые основания сравнительно легко выделяются минеральными кислотами и поэтому наиболее изучены.

Нейтральные азотистые соединения нефти представлены арилпроизводными пиррола и амидами кислот. С увеличением температуры кипения нефтяных фракций увеличивается содержание в них нейтральных азотистых соединений и падает содержание основных.

Азотсодержащие соединения являются сильнейшим ядом для

катализаторов процесса гидрокрекинга. Считают, что высокомолекулярные азотистые соединения прочно адсорбируются на кислотных центрах, блокируя их и понижая тем самым расщепляющую способность.

Азотистые соединения, как и кислородные и сернистые, являются постоянной составной частью РОВ. Концентрация азота в РОВ и керогене углей невелика — от долей до первых процентов. Высокие содержания азота встречаются редко и характерны для начальных стадий катагенеза. Также изменение содержания азота может быть связано с типом органического вещества в РОВ и генетическим типом коллектора.

В результате катагенетических превращений содержание азота в РОВ меняется мало. Значительное снижение азота отмечается только на самых поздних этапах преобразования РОВ — в апокатагенезе. Поэтому для градаций ступеней катагенеза азот в качестве информативного параметра не используется. Однако содержание азота в РОВ может быть использовано (совместно с водородом в определенных соотношениях) для определения генетического типа исходного органического вещества. Так, благодаря исследованиям О.А.Радченко и В.А.Успенского, был разработан способ определения в бесструктурном аквагенном (сапропелевом) ОВ соотношений липидной и гумоидной составляющих. Способ основан на том, что две составляющие сапропелевого ОВ — азот и водород — различном образом распределяются в липидных и гумоидных компонентах. В липидных компонентах преобладает водород, а в гумоидных — азот. Таким образом, по графикам зональности расположения генетически различного материала (созданным на основе большой базы данных), можно определить тип исходного органического вещества. Графики зональности направлены на исследование зависимости H*N от H/N. Как уже было сказано выше, О.А.Радченко и В.А.Успенским по материалам нескольких сотен образцов были построены зависимости, выражающие зональность расположения генетически различного материала, которая и позволяет определять генезис исходного органического вещества,

образующего РОВ пород.

2.4. Кислород — самый распространённый на Земле элемент, на его долю (в составе различных соединений) приходится около 47,4 % массы твёрдой земной коры. Морские и пресные воды содержат огромное количество связанного кислорода — 88,8 % (по массе), в атмосфере содержание свободного кислорода составляет 20,95 % по объёму и 23,12 % по массе. Более 1500 соединений земной коры в своём составе содержат кислород.

Содержание кислорода в нефти варьирует от 0,02 до 3,6%. Обычно он входит в состав наиболее распространенных кислородсодержащих соединений, которыми являются кислоты и фенолы, обладающие кислыми свойствами. Они могут быть выделены из нефти или ее фракций щелочью. Их суммарное количество обычно оценивают кислотным числом (количество мг КОН, пошедшего на титрование 1 г нефтепродукта). Содержание веществ с кислыми свойствами также, как и всех кислородсодержащих соединений, убывает с возрастом и глубиной нефтяных залежей.

2.5. Сера является шестнадцатым по химической распространённости элементом в земной коре и является наиболее распространенным гетероэлементом в нефтях и нефтепродуктах. Она встречается в свободном (самородном) состоянии и связанном виде. В нефти содержание серы может составлять от 0,1 до 7,0%. Оно колеблется от сотых долей процента до 14% (нефтепроявление Роузл Пойнт, США). В последнем случае почти все соединения нефти являются серосодержащими. Количество серы в некоторых сортах нефти едва составляет несколько сотых процента. Например, в обыкновенной зеленой бакинской нефти оно достигает всего лишь 0,06%.

Как и кислородсодержащие соединения нефти, серосодержащие неравномерно распределены по ее фракциям. Обычно их содержание увеличивается с повышением температуры кипения. Однако в

отличие от других гетероэлементов, содержащихся в основном в асфальто-смолистой части нефти, сера присутствует в значительных количествах в дистиллятных фракциях.

В нефтях сера встречается в виде растворенной элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и производных тиофена, а также в виде сложных соединений, содержащих одновременно атомы серы, кислорода и азота в различных сочетаниях.

Серосодержащие соединения наиболее вредны как при переработке, так и при использовании нефтепродуктов. Они отрицательно влияют как на процессы нефтепереработки, так и на многие эксплуатационные свойства нефтепродуктов.

Сернистые соединения могут вызвать временное обратимое отравление катализаторов. При длительном воздействии сернистых соединений, отравление зачастую бывает необратимым. Отравление сернистыми соединениями избирательно ведет к падению активности катализатора лишь в отношении реакций ароматизации углеводородов. При этом возрастает расщепляющее действие катализатора. Снижение скорости реакции ароматизации, с одной стороны, и усиление реакций распада, с другой, вызывает нарушение селективности процесса, ослабление гидрирующей функции катализатора ведет за собой также более быстрое закоксовывание катализатора.

3. Микроэлементный состав нефти и РОВ. Кроме углерода, водорода, серы, азота и кислорода, которые являются основными элементами нефти и РОВ и присутствуют в них всегда, в состав нефти, природных битумов и РОВ входят и другие химические элеКакие научно-прикладные менты — металлы и неметаллы, состав которых различен и индивидуален для различных нефтей, битумов и РОВ. Ввиду весьма малых концентраций этих элементов в углеводородах они получили название микроэлементов.

В нефтях выявлено более 60-70 микроэлементов, общее содержание которых редко превышает 0,02 — 0,03% от массы нефти.

Микроэлементы нефти – это металлы (более 30 элементов) и неметаллы (ок. 20 элементов), содержащиеся в нефти (V, Ni, Fe, Zn, Al, Hg, Cd, Cu, Mn, Se, As, Pb, Sb, Ba , Mo, Cr, Ag, Au, Na, Ca, Br, Si, Sr, Co, Ti, Ga, Sn и др.). Часть металлов в нефтях находится в форме солей органических кислот и хелатных комплексов.

Изучение микроэлементов в нефти позволяет решить ряд важных теоретических и прикладных проблем. Во-первых, характер соотношения микроэлементов в нефти позволяет получить информацию о генезисе углеводородов, поэтому данные по их распределению помогают во многом определить стратегию поиска и разведки нефтяных и газовых месторождений. Микроэлементный состав нефтей изучается в основном для получения информации геохимического характера. При этом концентрация того или иного элемента в нефти сравнивается обычно с его кларковым содержанием в осадочных породах и на этом основании делаются определенные геохимические выводы.

Во-вторых, известно, что во многих нефтях и природных битумах содержание некоторых элементов (редких металлов, например) может достигать высоких концентраций. В частности, в некоторых странах, например в Венесуэле, уже осуществляется извлечение ряда элементов из высоковязких нефтей в промышленном масштабе.

В-третьих, некоторые микроэлемнты, входящие в состав нефти (никель, мышьяк, ртуть и др.) являются весьма токсичными, и их попадание в атмосферу (при сжигании мазута в ТЭЦ и попутного газа в факелах и на нефтеперерабатывающих заводах) негативно сказывается на экологии. Кроме этого ванадий и никель, присутствующие в нефти, отрицательно влияют на катализаторы, использующиеся при ее переработке, что создает большие трудности при реализации процессов крекинга, пиролиза и т. д.

Микроэлементы, в основном, сконцентрированы в смолах и асфальтенах, поэтому в высоковязких нефтях и битумах их концентрации значительно выше, чем в нефти, в составе которой преобладают легкие фракции.

При сжигании нефти и мазута основная часть микроэлементов в виде окислов присутствует в золе. Именно с изучения состава зольного остатка (остающегося после сжигания нефти или мазута) и начиналось изучение микроэлементного состава нефтей.

4. Методы изучения элементного состава нефти и рассеянного органического вещества. Как уже было сказано выше, знать элементный состав нефти необходимо для правильного выбора метода ее переработки и составления материальных балансов некоторых процессов.

Массовое содержание серы, кислорода и азота в нефти невелико и в сумме редко превышает 3-4%. Однако на каждую единицу массы этих элементов приходится 15-20 единиц массы углеводородных радикалов, откуда на долю углеводородной части нефти приходится только 40-50 % от общей массы нефти.

При каталитическом крекинге происходит диспропорционирование водорода между продуктами реакции. В идеальном процессе крекинга (когда весь водород сырья переходит в бензин) из нефти можно получить 75-80% бензина. На самом деле в промышленных условиях за счет газообразования и реакций уплотнения выход бензина снижается до 40-50%.

Данные об элементном составе нефти и нефтепродуктов необходимы для расчета таких процессов, как горение, газификация, гидрогенизация, коксование и др.

Элементный анализ на **углерод** и **водород** основан на *безостаточном сжигании органической массы нефтепродукта в токе кислорода до диоксида углерода и воды*. Последние улавливают и по их количеству рассчитывают содержание указанных элементов. Необходимо, чтобы горение было полным (образующийся CO окисляют до CO_2), а продукты сгорания были очищены от оксидов серы, галогенов и других примесей.

Определение **серы** можно проводить различными методами. Для легких нефтепродуктов применяют ламповый метод или сжигание в кварцевой трубке. Для средних и тяжелых нефтепродуктов пригоден

метод смыва конденсата при сжигании образца в калориметрической бомбе.

Сущность *лампового метода* заключается в сжигании нефтепродукта некоптящим пламенем в специальной лампе и улавливании образовавшегося диоксида серы в абсорберах с раствором соды. Последующим титрованием избытка соды определяют ее количество, пошедшее на связывание диоксида серы, и вычисляют количество серы.

Метод сжигания в трубке принципиально ничем не отличается от лампового метода, только образовавшийся в процессе горения диоксид серы окисляют пероксидом водорода до триоксида серы; дальнейшее определение ведут как в предыдущем методе.

Принцип *метода смыва бомбы* заключается в сжигании нефтепродукта в калориметрической бомбе, в которую предварительно залито 10 $см^3$ дистиллированной воды. После сжигания воду из бомбы и смывы ее со стенок и других деталей переносят в колбу, подкисляют, кипятят для удаления CO_2, затем добавляют хлорид бария. Выпавший осадок сульфата бария выделяют, сушат и по его массе вычисляют содержание серы.

Содержание **азота** определяют методом Дюма или Кьельдаля. *Метод Дюма* основан на окислении нефтепродукта твердым окислителем - оксид меди(II) - в токе диоксида углерода. Образовавшиеся в процессе окисления оксиды азота восстанавливают медью до азота, который улавливают после поглощения CO2, и по его объему определяют количество азота в нефтепродукте. По *методу Кьельдаля* нефтепродукт окисляют концентрированной серной кислотой. Из образующегося сульфата аммония азот выделяют при обработке щелочью в виде аммиака, который улавливают титрованным раствором кислоты.

Процентное содержание **кислорода** чаще всего определяют *по разности между 100% и суммарным содержанием всех остальных элементов в процентах*. Это неточный метод, так как на его результатах сказываются погрешности определения всех остальных элементов. Имеются *прямые методы* определения кислорода,

например *гравиметрический метод* пиролиза нефтепродуктов в токе инертного газа в присутствии платинированного графита и оксида меди. О содержании кислорода судят по массе выделившегося CO_2.

В современной аналитической практике для установления элементного состава нефти и РОВ используют высокопроизводительные

C, H, S, N, O — анализаторы;

C, H, N — анализаторы;

C, H — анализаторы.

Принцип действия этих анализаторов основан на хроматографическом разделении продуктов сгорания и позволяет с высокой точностью определять содержание всех или основных элементов.

На кафедре геологии нефти и газа КФУ определение элементного состава нефти проводится на элементов анализаторе 2400 Series II, предназначенном для определения C, H, N, S и O в различных органических образцах, как твердых, так и жидких (рис. 3).

Рисунок 3. **CHNS/O** анализатор **2400 series II** (*Perkin Elmer*)

Прибор позволяет определять содержание этих элементов в различных единицах с точностью <0,2%. Индикация результатов измерений возможна в %, массовых частях, пересчет на теплоту сгорания и др.

Элементные анализаторы для органических соединений моделей 2400 Series II и 2410 Series II соединяют в себе самый высокий современный уровень автоматизации процесса анализа с возможностью получения надежных данных благодаря применению высокочувствительных датчиков, детекторов и высококачественных реагентов.

Система для элементного CHNS/O Анализа PE 2400-II позволяет количественно определять содержание в органических веществах следующих химических элементов:

- Углерод, водород и азот
- Углерод, водород, азот и сера
- Кислород

Все эти определения осуществляются с помощью одной из двух классических методик:

- Сжигание пробы в атмосфере чистого кислорода - для одновременного анализа на углерод, водород и азот или для одновременного анализа на углерод, водород, азот и серу
- Пиролиз пробы в атмосфере газовой смеси гелий/водород - для анализа на содержание кислорода

Главный прибор системы PE 2400-II (Анализатор) конструктивно содержит пять основных компонентов:

- Устройство автоматического ввода пробы (Автодозатор)
- Пневматическую систему
- Реакционные термостатируемые камеры для сжигания и восстановления
- Термостатируемую камеру детектора (Детекторный термостат)
- Пульт с цветной кодировкой клавиш, связанный с

флуоресцентным

двустрочным дисплеем емкостью 40 знаков, - для набора с

клавиатуры, визуальной индикации, контролирования и задания

параметров работы прибора

Принцип работы анализаторов при определении C-H-N и C-H-N-S основан на классической технике сжигания образца в кислородной среде при температуре до 1100°C, O-анализ - методом восстановления в атмосфере He/H_2. Анализ по выделяющимся газам на катарометре методом вытеснительной хроматографии. Разделение газов на хроматографической колонке.

В рабочем режиме CHN-анализа Элементный CHNS/O Анализатор PE 2400-II использует метод сжигания образца для превращения определяемых элементов в простые газы (CO_2, H_2O и N_2). Сначала анализируемый образец подвергается реакции окисления в атмосфере чистого газообразного кислорода при использовании классических реагентов. В числе разнообразных продуктов реакций окисления, протекающих в зоне горения образца, оказываются CO_2, H_2O и N_2. Другие химические элементы, такие как галогены и сера, удаляются из газообразной смеси продуктов за счет поглощения специальными реагентами в зоне горения. Очищенная таким образом смесь целевых газообразных продуктов подвергается гомогенизации (перемешивается до получения однородной смеси) и приводится к точно заданным условиям по давлению, температуре и объему. Затем такой смеси газов предоставляется возможность расширяться с понижением давления на пути через специальную колонку, в которой происходит ступенчатое разделение в стационарных условиях и количественное определение индивидуальных газообразных продуктов по их теплопроводностям.

4.1. Определение содержания элементов C, H, N и S. В рабочем режиме CHNS Элементный CHNS/O Анализатор PE 2400-II использует метод сжигания образца для превращения определяемых

элементов в простые газы (CO_2, H_2O, N_2 и SO_2). Анализируемый образец сначала подвергается реакциям окисления в атмосфере чистого газообразного кислорода при использовании классических реагентов. В числе разнообразных продуктов реакций окисления, протекающих в зоне горения пробы, оказываются CO_2, H_2O, N_2 и SO_2. Другие химические элементы, такие как галогены, удаляются из газообразной смеси продуктов в зоне восстановления. Очищенная таким образом смесь целевых газообразных продуктов подвергается гомогенизации и контролируемо приводится к точно заданным условиям по давлению, температуре и объему. Затем гомогенизованной смеси газов предоставляется возможность расширяться с понижением давления при прохождении через специальную колонку, в которой происходит ступенчатое разделение в стационарных условиях и количественное определение индивидуальных газообразных продуктов по их теплопроводностям (с помощью термокондуктометрического детектора или катарометра).

4.2. Определение содержания элементарного кислорода. В рабочем режиме определения Кислорода Элементный CHNS/O Анализатор PE 2400-II осуществляет анализ образца на содержание кислорода. Анализируемый образец сначала подвергается пиролизу в атмосфере смеси газов гелий/водород при 1000°C над углеродо-платиновым (Pt/C) катализатором, где кислородсодержащие продукты реакции пиролиза превращаются в монооксид углерода (CO). Затем оксид углерода в смеси с другими газами пропускают через скруббер (газоочистительную ловушку), где происходит отделение кислых газов и воды. Очищенная таким образом смесь газообразных продуктов подвергается гомогенизации и контролируемо приводится к точно заданным условиям по давлению, температуре и объему. Затем гомогенизованной смеси газов предоставляется возможность расширяться с понижением давления на пути через специальную колонку, в которой происходит ступенчатое разделение в стационарных условиях и количественное определение индивидуальных газообразных продуктов по их теплопроводностям (с помощью катарометра).

5. Вопросы для самоконтроля:

1. Для чего необходимо изучать элементный состав нефти и рассеянного органического вещества?
2. Из каких основных элементов состоит нефть? Какой элемент преобладает?
3. Какие ученых химиков, изучавших состав нефти, Вы знаете?
4. Что такое флогистон?
5. Каково содержание углерода в нефти (указать в %)?
6. Каково содержание углерода в природных газах (указать в %)?
7. Каково содержание углерода в РОВ? От чего оно зависит? Как на него влияют глубина залегания и степень катагенеза?
8. Чем отличается элементный состав нефти, торфа и угля?
9. Как изменяется элементный состав горючих веществ в ряду клетчатка-каменный уголь?
10. Как изменяется элементный состав горючих веществ в ряду сапропель-асфальт?
11. Каковы различия в элементом составе нефтей из различных нефтяных месторождений России и СНГ? Содержание каких элементов изменяется в большей степени?
12. Каковы особенности элементного состава нефти по сравнению с элементным составом других горючих веществ?
13. Как изменяется содержание водорода в РОВ в зависимости от стадии катагенеза?
14. В виде каких соединений присутствует в нефти азот?
15. В виде каких соединений присутствует в нефти сера?
16. В виде каких соединений присутствует в нефти кислород?
17. Равномерно ли распределение азота и серы по фракциям нефти? Какие закономерности их распределения Вы знаете?
18. Что такое «микроэлементы нефти»?
19. Решение каких научно-прикладных задач возможно при изучении микроэлементного состава нефти и РОВ?
20. Почему необходимо изучать микроэлементный состав нефти и природных битумов?

21. На чем основан элементный анализ углерода и водорода?
22. Какие элементные анализаторы, используемые для исследования нефти, Вы знаете?

Заключение. Данное учено-методическое пособие предназначено для студентов, обучающихся по специальностям 020305-Геология и геохимия горючих ископаемых, а также 020700 Геология, профиль — Геология и геохимия горючих ископаемых.

В пособии даны основные сведения об элементом составе нефти, природных битумов и рассеянного органического вещества пород, а также о методах его исследования.

Дополнительная информация по элементному составу природных углеводородородов может быть получена из монографий, справочников, статей и учебников, перечень которых приведен в списке использованной литературы.

Список рекомендуемых сайтов для получения дополнительной информации:

http://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B5%D1%84%D1%82%D1%8C
http://www.mining-enc.ru/n/neft/
http://www.ngpedia.ru/id461074p2.html
http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_2414.html
http://enc.fxeuroclub.ru/390/
http://neftegaz.ru/science/view/175
http://www.dobi.oglib.ru/bgl/6500/990.html
http://petrolibrary.ru

Список использованной литературы

1. Б. Тиссо, Д.Вельте. Образование и распространение нефти. Пер. с англ. А.И. Конюхова, Г.В. Семерниковой, В.В. Чернышева под ред. Р.Б. Сейфуль-Мулюкова [Текст].- М.- Изд-во Мир, 1981.- 502с.
2. Баженова О.К. Геология и геохимия нефти и газа [Текст] : учебник дня вузов / ,О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин; под общ.ред. Б.А. Соколова.- М.: Изд-во МГУ, 2000.- 384с.
3. Джеймс Г. Спрейт. Анализ нефти. Справочник : пер. с англ. под ред. Л.Г. Нехамкиной, Е.А. Новикова [Текст].- СПб.- ЦОП «Профессия», 2010.- 480 с.,ил.
4. Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Г. Лукьянова, Н.С. Шарипова. Органическая геохимия осадочной толщи и фундамента территории Татарстана [Текст].- М.: ГЕОС, 2009. 487 с., ил.
5. Основы химии нефти. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. / Учебное пособие, Изд-во УГНТУ - Уфа, 2002. - 109 с.
6. А.А. Суханов, Т.К. Баженова, Е.Н. Котельникова. Углеродное вещество керогена сапропелитов: зависимость структурных характеристик от биоценотического типа органического вещества и степени его катагенеза.: информ.журн. «Геохимия».- 2011, №9. С.957-970.
7. http://ru.wikipedia.org
8. http://chemlib.ru/books/item/f00/s00/z0000012/st003.shtml