

ХИМИЯ НЕФТИ И ГАЗА

Преподаватель: доцент каф. ГРНМ ИГНД
ШИШМИНА ЛЮДМИЛА ВСЕВОЛОДОВНА

Доказанные запасы нефти в мире на 1 января 2001 г. (Oil and Gas Journal)

Регион, страна	Доказанные запасы		Добыча нефти в 2000 г.		Кратность запасов, лет
	млрд. т	% от мировых	млн. т	% от мировой	
1	2	3	4	5	6
Азия и Океания, всего в том числе:	6,02	4,3	368,1	11,0	16,4
Китай	3,29	2,3	162,7	4,9	20,2
Индонезия	0,68	0,5	64,9	1,9	10,5
Индия	0,65	0,5	32,0	1,0	20,3
Северная и Латинская Америка, всего в том числе:	20,53	14,6	859,8	25,6	23,9
Венесуэла	10,53	7,5	151,8	4,5	69,4
Мексика	3,87	2,8	152,5	4,6	25,4
США	2,98	2,1	291,2	8,7	10,2
Африка, всего в том числе:	10,26	7,3	335,3	10,0	30,6
Ливия	4,04	2,9	70,4	2,1	57,4
Нигерия	3,08	2,2	99,5	3,0	31,0
Алжир	1,26	0,9	40,0	1,2	31,5

Ближний и Средний Восток, всего в том числе	93,63	66,5	1078,4	32,2	86,8
Саудовская Аравия	35,51	25,2	403,2	12,0	88,1
Ирак	15,41	10,9	134,1	4,0	114,9
Кувейт	12,88	9,1	88,7	2,6	145,2
Абу-Даби	12,63	9,0	92,5	2,8	136,5
Иран	12,15	8,6	178,4	5,3	68,1
Восточная Европа и СНГ, всего в том числе	8,09	5,7	391,7	11,7	20,7
Россия	6,65	4,7	323,5	9,5	20,5
Казахстан	0,74	0,5	31,4	0,9	23,6
Румыния	0,20	0,1	6Д	0,2	32,8
Западная Европа, всего в том числе:	2,35	1,7	321,5	9,6	7,3
Норвегия	1,29	0,9	160,8	4,8	8,0
Великобритания	0,69	0,5	126,8	3,8	5,4
Дания	0,15	0,1	17,9	0,5	8,4
Всего в мире	140,88	100	3360,8	100	42,0

Распределение **ресурсов нефти** по нефтегазовым бассейнам России (%):

- ❑ Западно-Сибирский — 45,
- ❑ Восточно-Сибирский — 15,
- ❑ Арктических морей — 13,
- ❑ Дальнего Востока, включая шельф — 8,
- ❑ Прикаспийский, включая шельф — 7,
- ❑ Тимано-Печорский — 7,
- ❑ Волго-Уральский — 4,
- ❑ Северо-Кавказский — 1.

Задачи «Химии нефти и газа» как науки

1. Исследование химического состава нефтей, нефтепродуктов, газоконденсатов и газов с помощью современных физико-химических методов.
2. Исследование физико-химических свойств углеводородов и других компонентов нефти и их влияния на свойства нефтепродуктов, исследование способности компонентов нефти к межмолекулярным взаимодействиям и фазовым переходам.

3. Исследование химизма и механизма термических и каталитических превращений компонентов нефти, в том числе как высокотемпературных (в процессах переработки нефти), так и низкотемпературных, что важно как с аналитической, так и с геохимической (превращение нефтей в природе) точек зрения.
4. Исследование происхождения нефти.

I. НЕФТЬ

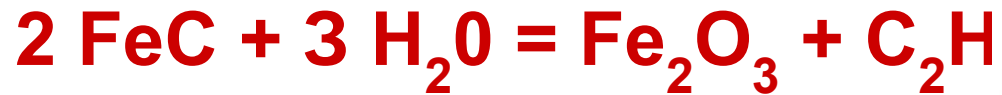
1. ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

**ГИПОТЕЗЫ МИНЕРАЛЬНОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕФТИ**

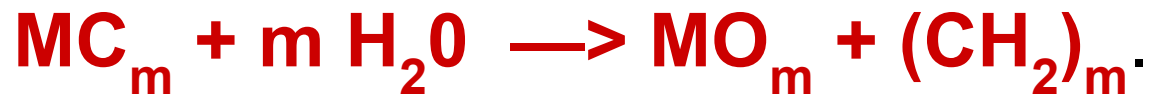
**ГИПОТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКОГО
ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕФТИ**

1.1 Гипотезы минерального происхождения нефти

Менделеев Д.И. (1877г.)



или в общем виде можно записать:



В глубинных породах найдены карбиды:

FeC, TiC, Cr₂C₃, WC, SiC.

Пока нет достаточных данных, которые могли бы **однозначно** доказать возможность минерального синтеза такой сложной и закономерной по составу системы углеводородов, азот-, серо- и кислородсодержащих соединений, какой является природная нефть.

Геологические доказательства минеральной гипотезы являются **косвенными** и всегда допускают двойную трактовку.

Геологические доказательства:

- следы метана и нефтяных углеводородов в глубинных кристаллических породах, вулканических газах и магмах;
- проявления нефти и газа по глубинным разломам.

Соколов Н.А. (1892г.)

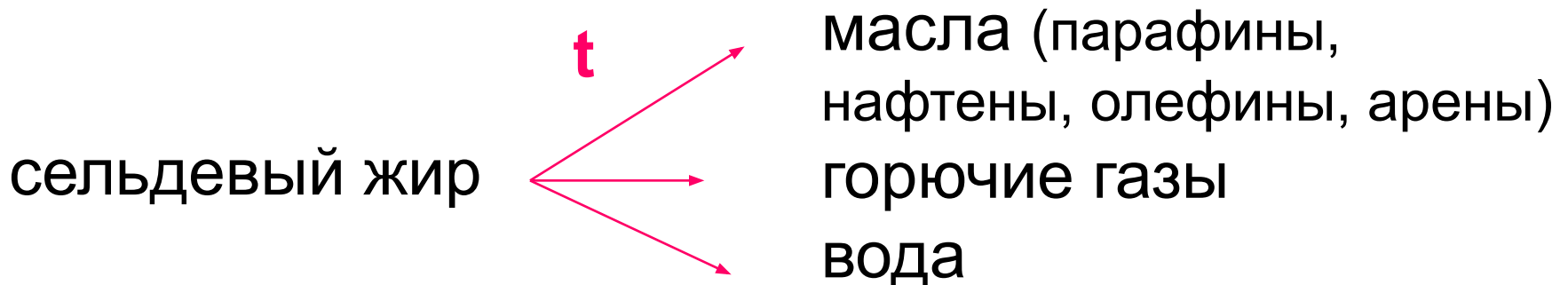
Гипотеза космического происхождения нефти.

1.2 Гипотезы органического происхождения нефти

Ломоносов М.В. (1757г.) – заложил основы гипотезы органического происхождения нефти.

Химические эксперименты

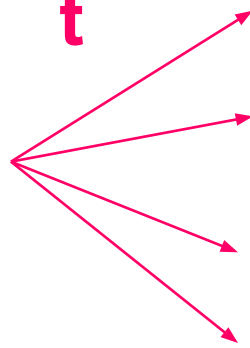
Энглер (1888г.):



Зелинский Н.Д. (1919г.):

озерный ил
(сапропель)

t



КОКС

ЖИДКОСТЬ (алканы, нафтены,
арены, смолистые вещества)

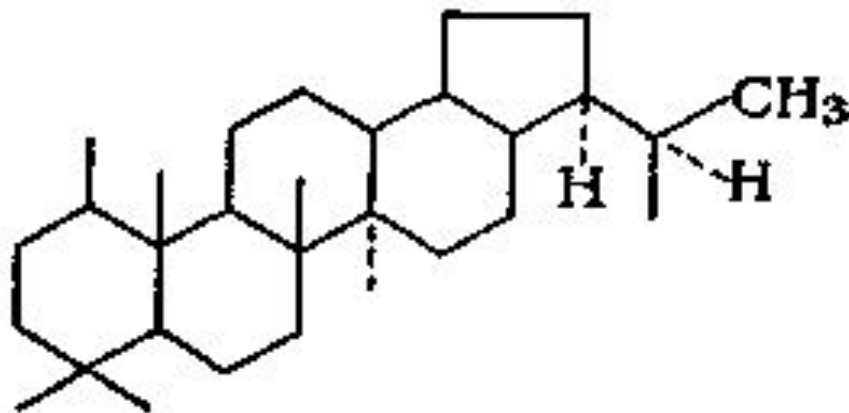
газ (CH_4 , CO_2 , H_2 , H_2S)

вода

Доказательство 1

Оптическая активность — одно из фундаментальных свойств, общее для живого вещества, продуктов его преобразования и природных нефтей.

Оптическая активность нефтей связана главным образом с углеводородами типа тритерпанов и стеранов



Тритерпан (гопан)

1927г.

Сравнительные исследования органического вещества



современных осадков

древних осадочных пород

Губкин И.М.

«...широкое региональное распространение месторождений нефти в осадочных толщах заставляет отбросить любые возможные экзотические источники для образования нефти (животные жиры, скопления морской травы и т. п.) и считать, что источником нефти может быть только широко распространенное в осадочных породах **рассеянное органическое вещество смешанного растительно-животного происхождения**».

Позже оказалось, что в нем обычно преобладает **сапропелевый** материал, т.е. продукты превращения остатков мельчайших планктонных **водорослей**.

Средняя концентрация **РОВ** в осадочных породах

глинистые

~ 1 %

битуминозные сланцы

до 5 - 6 %,
иногда до 10 – 20 %

Результаты исследований:

- морской планктон, иловые бактерии:

липиды

до 40 %;

углеводороды

до 0,06 %;

- органическое вещество морских илов:

битуминозные вещества

до 3 – 5 %;

углеводороды

до 0,5 %;

- сапропелевое органическое вещество

осадочных пород, испытавшее погружение
на **2-3 км** и температуру до **100 – 150 °С**:

битуминозные вещества

до 10 – 20 %;

углеводороды

до 10 – 12 %.

Исследования выявили черты сходства между нефтями и углеводородами рассеянного органического вещества осадочных пород.

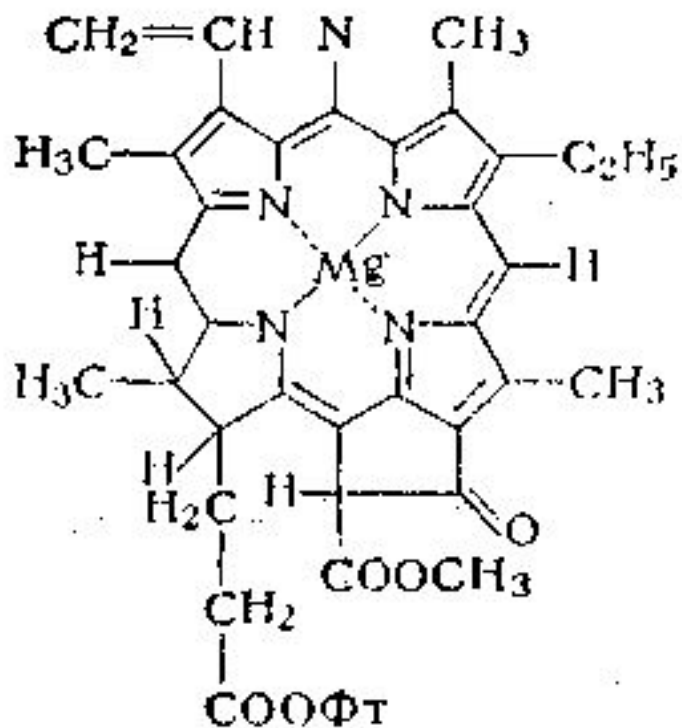


Вассоевич Н.Б. назвал углеводороды рассеянного органического вещества осадочных пород **МИКРО-НЕФТЬЮ**.

Н.Б.Вассоевич

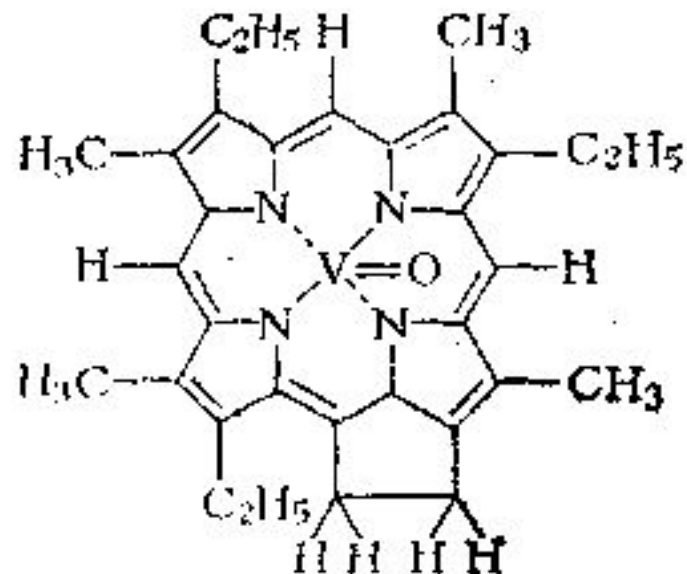
Доказательство 2

Открытие в нефтях унаследованных от живого вещества биомолекул.

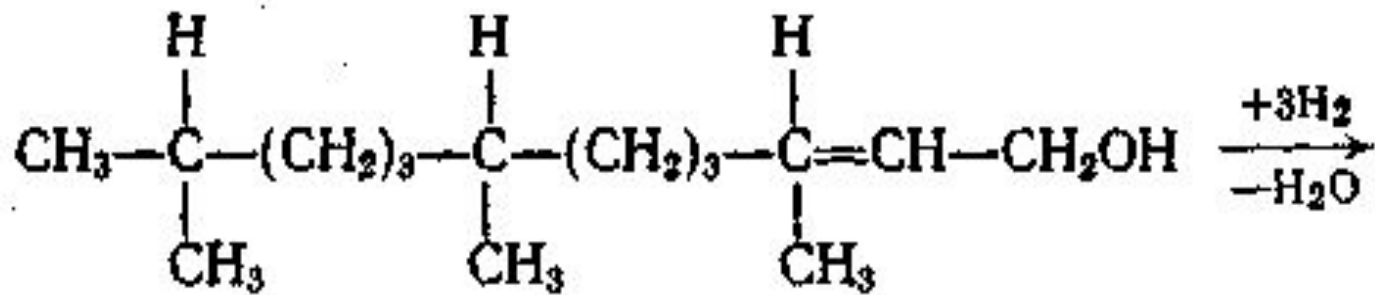


Хлорофилл

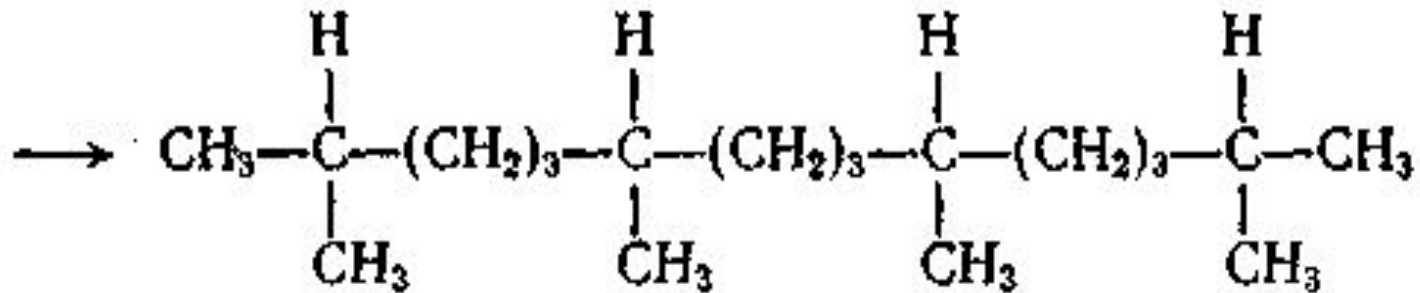
ФТ - фитол



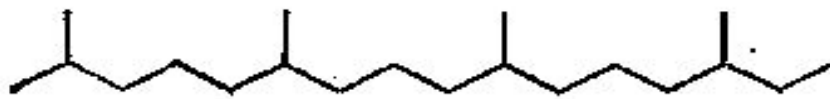
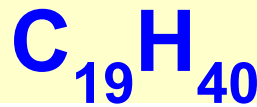
Ванадилпорфирин



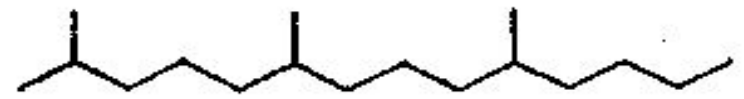
фитол хлорофилла



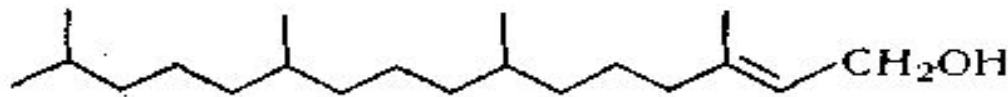
пристан нефти



фитан



пристан



фитол

БИОМАРКЕРЫ в органическом веществе осадков и нефтях:

- порфирины
- изопреноидные углеводороды
- полициклические углеводороды
- нормальные алканы

Доказательство 3

Сходство изотопного состава углерода во фракциях органического вещества осадочных пород и нефтей.

Доказательство 4 – геологические данные

Нефть распределена в осадочных толщах неравномерно, что соответствует максимуму накопления органического вещества в девонских, юрско-меловых и третичных отложениях, максимальным массам образовавшихся рассеянных нефтяных углеводородов в нефтематеринских отложениях.

Таким образом, химические, геохимические и геологические данные свидетельствуют об органическом происхождении нефти.

1.3 СТАДИИ ПРОЦЕССА

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РОВ ОСАДКОВ

СТАДИИ

I. Седиментогенез.

II. Диагенез.

III. Катагенез.

Литогенез как сводное понятие.

Седиментогенез

Природные процессы, приводящие к образованию осадков на дне различных водоемов и во впадинах на суше.

Диагенез

Диагенез – совокупность природных процессов преобразования рыхлых осадков на дне водных бассейнов в осадочные горные породы в условиях верхней зоны земной коры.

Главные особенности процессов диагенеза:

- низкие температуры и давления,
- процессы существенно
биохимические, при участии
бактерий.

Катагенез

Катагенез – совокупность природных процессов изменения осадочных горных пород после их возникновения из осадков в результате диагенеза и до превращения в метаморфические породы.

Главными факторами катагенеза являются **температура** (до 300 – 350°C на глубине 10-12 км) и **давление** (до 1800 – 2900 ат.).

Процессы: уплотнение пород, удаление воды, процессы на контактах зерен, химические превращения.

Литогенез

Совокупность природных процессов образования и последующих изменений осадочных горных пород до момента их превращения в метаморфические породы.

Литогенез =

седиментогенез + диагенез + катагенез

СВЯЗЬ НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ СО СТАДИЯМИ ЛИТОГЕНЕЗА



Н.Б.Вассоевич:

**нефть это детище
литогенеза.**

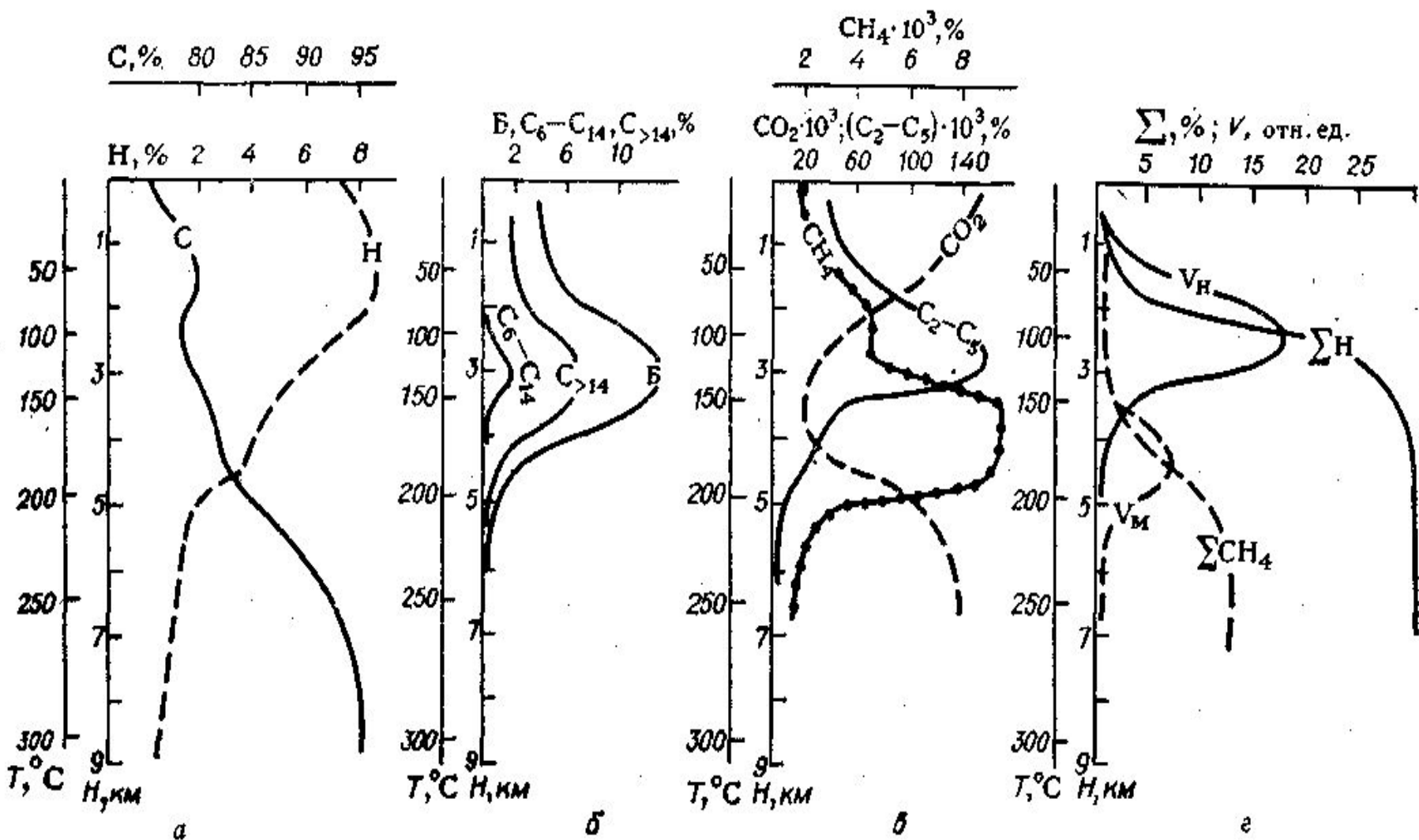
Н.Б.Вассоевич

**1.4 СОВРЕМЕННЫЕ
ПРЕДСТАВЛЕНИЯ
ОБ ОБРАЗОВАНИИ НЕФТИ И
ГАЗА**

Состав органического вещества в осадочных породах. Понятие о битумоиде и керогене.

Битумоид – **растворимые** в органических растворителях компоненты органического вещества

Кероген – **нерастворимые** в органических растворителях компоненты органического вещества



Преобразование органического вещества осадочных пород (а — в) и генерация нефти и газа (г) при росте глубины погружения (Н) и температуры (Т): С — содержание в органическом веществе углерода; Н — водорода, Б — битумоида; ΣН — генерация нефти; ΣСН₄ — генерация метана; V_н — скорость генерации нефти; V_м — скорость генерации метана

Глубина погружения пласта, м	Стадия трансформации органического вещества
1500	Кероген
2000	Тяжелая нефть
2500	Средняя нефть
3000	Легкая нефть
3500	Жирный газ
3500	Сухой газ

СТАДИИ ПРОЦЕССА ПРЕОБРАЗОВАНИЯ РОВ ОСАДКОВ

1. ОСАДКОНАКОПЛЕНИЕ (СЕДИМЕНТОГЕНЕЗ)

2. ДИАГЕНЕЗ:

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ → БИТУМОИДЫ

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ → КЕРОГЕН

3. КАТАГЕНЕЗ:

3.1 ПРОТОКАТАГЕНЕЗ (РАННИЙ КАТАГЕНЕЗ)

3.2 МЕЗОКАТАГЕНЕЗ (СРЕДНИЙ КАТАГЕНЕЗ)

ГЛАВНАЯ ФАЗА НЕФТЕОБРАЗОВАНИЯ

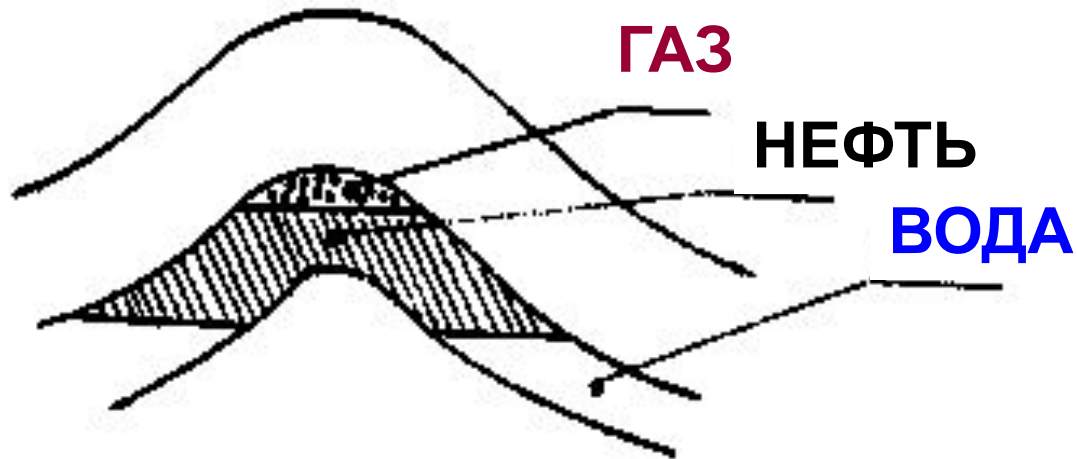
3.3 АПОКАТАГЕНЕЗ

ГЛАВНАЯ ФАЗА ГАЗООБРАЗОВАНИЯ

Катагенез:

- **I подстадия:** до 1,2 км; до 50 – 70 °С
- **II подстадия:** 2 - 4 км; до 80 – 150 °С
- **III подстадия:** более 4,5 км; до 180 – 250 °С

МИГРАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИВЕЛА К ОБРАЗОВАНИЮ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА



1.5 ОБРАЗОВАНИЕ ОСНОВНЫХ КЛАССОВ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ

- биосинтез в живом веществе организмов;
- биохимический процесс преобразования исходного органического вещества на стадии диагенеза осадков;
- образование преимущественно из липидных компонентов органического вещества при его термической (или термокаталитической) деструкции при 90 - 160°С во время главной фазы нефтеобразования.

На состав углеводородов нефти влияет ряд факторов:

- особенности исходного органического вещества осадков;
- геохимические условия (Eh, pH) при преобразовании органического вещества в осадках;
- степень катагенетического (термического) превращения исходного органического вещества в зоне повышенных температур;
- вторичные изменения нефти в процессе образования залежей и их существования в течение длительного геологического времени (физическая дифференциация углеводородов в процессе миграции, воздействие повышенной температуры, окислительные процессы в залежах и т. п.).

АЛКАНЫ

В живом веществе широко распространены **н-алканы** $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ с нечетным числом атомов углерода.

Унаследованные высокомолекулярные н-алканы:

- **хемосинтезирующие бактерии:** C_{12} — C_{31} примерно одинаковым числом четных и нечетных атомов углерода;
- **фотосинтезирующие бактерии:** C_{14} — C_{29} ;
- **сине-зеленые водоросли:** C_{15} — C_{20} .

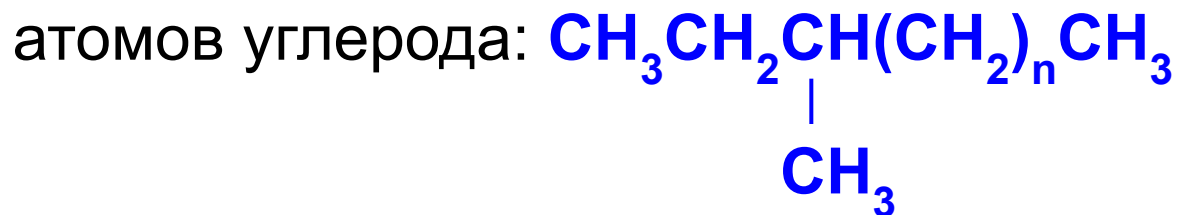
В живом веществе распространены в основном "четные" одноосновные **жирные кислоты**.

В образующихся н-алканах преобладают "нечетные" углеводороды.

АЛКАНЫ

Унаследованные разветвленные **и-алканы**:

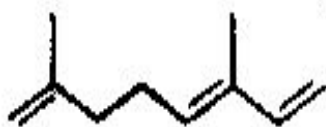
2-, 3-метилалканы с преобладанием нечетного числа



Образованные из кислородсодержащих производных терпенов:



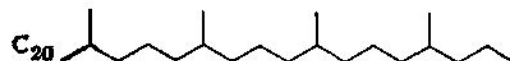
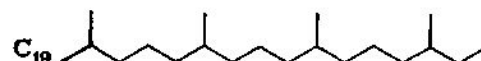
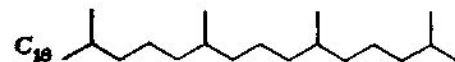
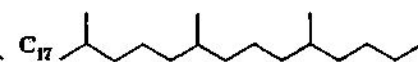
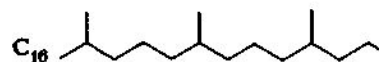
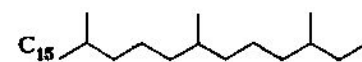
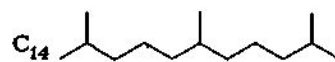
мирцен



оцимен

Изопреноидные
структуры живого
вещества

**изопреноидные алканы
нефти:**



НАФТЕНЫ

Унаследованные биосинтетические углеводороды живого вещества:



Лимонен



α -пинен



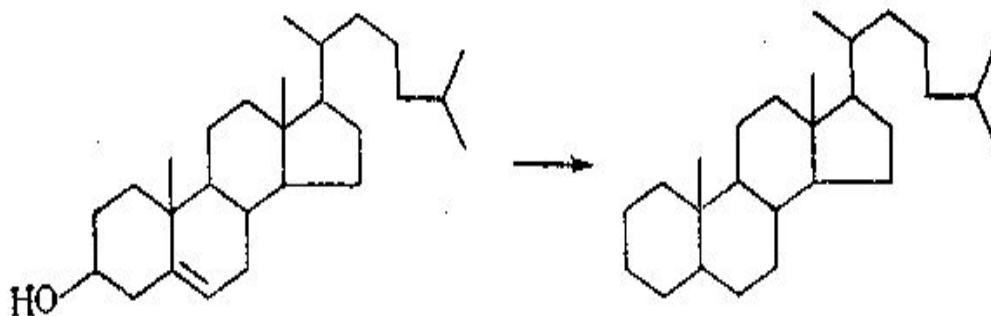
Камфен

НАФТЕНЫ

Вторым более важным источником циклоалканов в нефти являются присутствующие в живом веществе организмов кислородсодержащие производные различных циклических терпенов с функциями спиртов, кетонов и кислот.

Образование циклоалканов из них происходило в результате потери функциональных кислородных групп и реакций диспропорционирования водорода при почти полном сохранении основы молекулярной структуры исходных терпеноидов живого вещества.

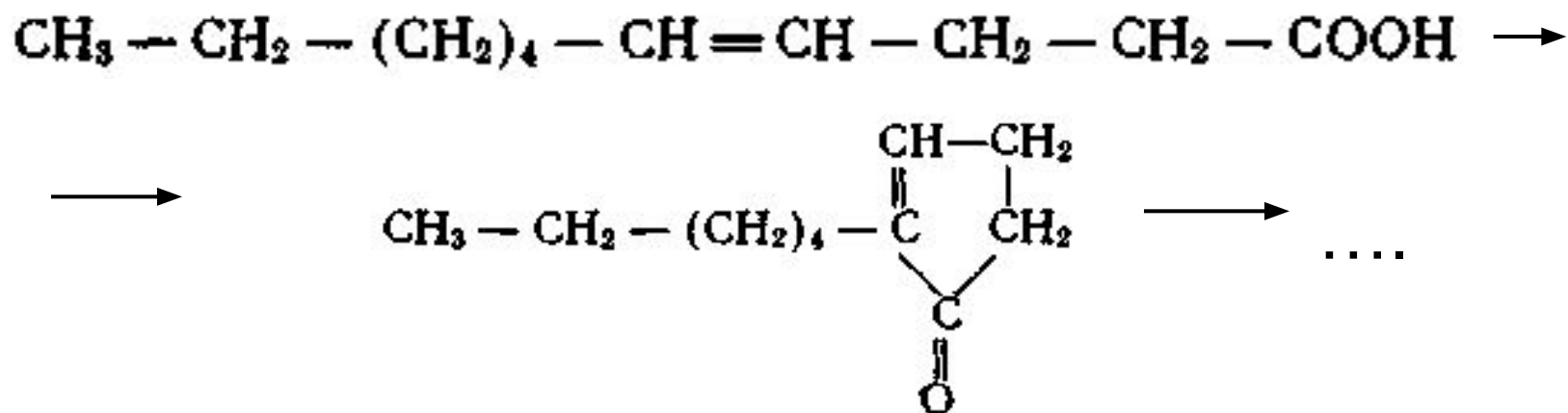
Холестерин
(спирт)



Холестан
(углеводород)

НАФТЕНЫ

Еще более значительный источник образования циклоалканов связан с **дегидратационной циклизацией** непредельных жирных кислот:



Из образующихся циклоалкенов при дальнейших превращениях получают **нафтеновые** и **нафтеново-ароматические** углеводороды.

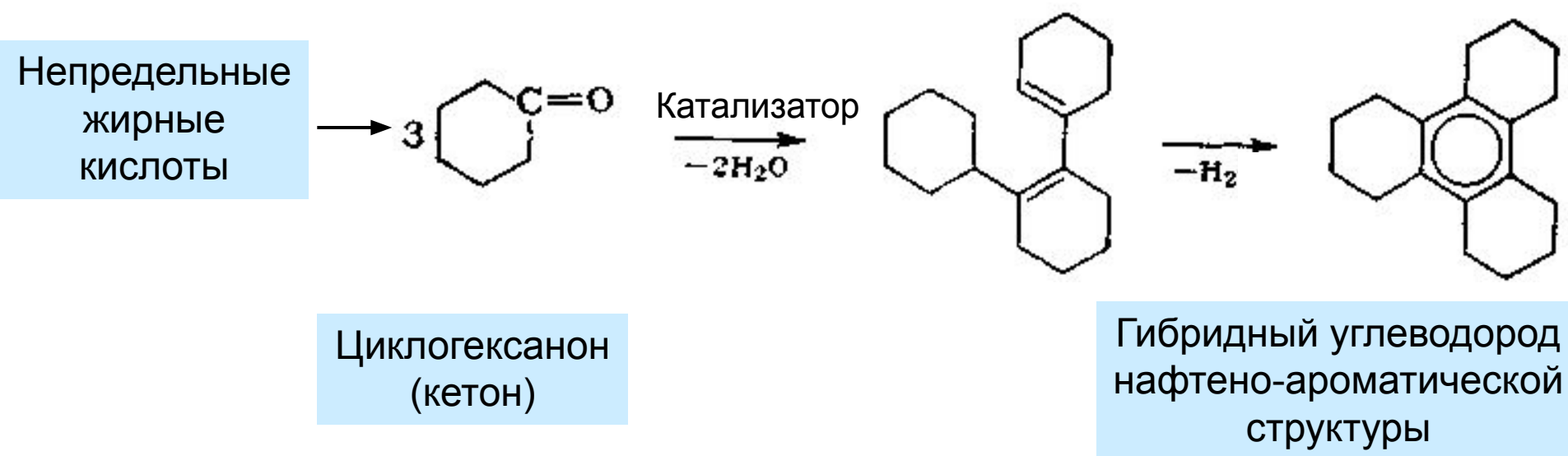
АРЕНЫ

Для живого вещества ароматические структуры не характерны, в то время как в нефтях содержание ароматических углеводородов составляет 10 - 35 %.

Поэтому образование аренов в сапропелевом органическом веществе осадков и в нефтях следует связывать со вторичными процессами преобразования органического вещества, происходящими в осадках на стадиях диагенеза и, особенно, катагенеза в зоне повышенных температур.

АРЕНЫ

При превращении непредельных жирных кислот в присутствии глины как катализатора образуются сначала предельные пятичленные и шестичленные кетоны и неконденсированные нафтены. Дальнейшее превращение предельных циклических кетонов идет по реакции дегидратационной конденсации, для циклогексанона, например, следующим образом:



2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

- **элементный химический состав** – относительное содержание отдельных элементов: **C, H, O, N, S** и др.;
- **фракционный состав** – содержание соединений нефти, выкипающих в определенных интервалах температур;
- **вещественный состав** – содержание углеводородов, гетероатомных и смолисто-асфальтеновых соединений;

- **групповой состав** – содержание соединений различных структурных типов: групповой углеводородный состав; групповой состав гетероатомных соединений;
- **структурно-групповой состав** – распределение углерода по типам главных химических структур углеводородов: парафиновых, нафтеновых, ароматических;
- **индивидуальный состав** – концентрация конкретных соединений известного строения.

2.1 ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

- **УГЛЕРОД** – **83 – 87** % (масс.).
- **ВОДОРОД** – **11 – 14** % (масс.).
- **СЕРА** – **0,02 – 0,5** % - в малосернистых,
1,5 - 6,0 % - в высокосернистых нефтях
- **АЗОТ** – **0,01 – 0,6** % (масс.).
- **КИСЛОРОД** – **0,05 – 0,8** % (масс.).
- **МЕТАЛЛЫ** – до **0,05** % (масс.)

2.2 ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

– отражает содержание соединений нефти, выкипающих в определенных интервалах температур;

Разгонка нефти на фракции

- основа промышленного процесса нефтепереработки
- старейший метод исследования нефти

Нефть «разгоняют» до температур **500 – 550 °С**.

Все фракции, выкипающие до **300 – 350 °С**, называют светлыми.

Остаток после отбора светлых дистиллятов (выше **350 °С**) – мазутом.

▶ Фракции, выкипающие **до 200 °С**, называют легкими или бензиновыми,
от 200 до 300 °С – средними или керосиновыми,
выше 300 °С – тяжелыми или масляными.

При атмосферной перегонке нефти получают следующие фракции, выкипающие **до 350** °С – светлые дистилляты:

- **н.к.** (начало кипения) – **140** °С – бензиновая фракция;
- **140 – 180** °С – лигроиновая (тяжелая нафта);
- **140 – 220** °С – керосиновая фракция;
- **180 – 350** (220 – 350) °С – дизельная фракция (легкий газойль, соляровый дистиллят).

Мазут разгоняют **под вакуумом**. При этом получают следующие фракции в зависимости от направления переработки нефти:

для получения топлива:

- **350 – 500** °С – вакуумный газойль (вакуумный дистиллят);
- **более 500** °С – вакуумный остаток (гудрон);

для получения масел:

- **300 – 400** °С – легкая фракция;
- **400 – 450** °С – средняя фракция;
- **450 – 490** °С – тяжелая фракция;

2.3 ГРУППОВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

Химический состав нефти характеризуется содержанием основных групп соединений:

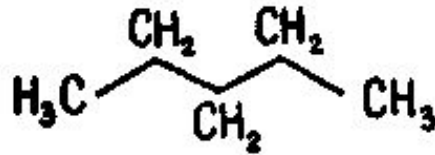
- углеводороды;
- гетероатомные соединения: S-, N-, O-, металлсодержащие соединения, смолы и асфальтены.

2.3.1 ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

- парафиновые (метановые) углеводороды или алканы;
- нафтеновые (полиметиленовые) углеводороды или цикланы (циклопарафины, циклоалканы);
- ароматические углеводороды, или арены;
- непредельные углеводороды, или алкены

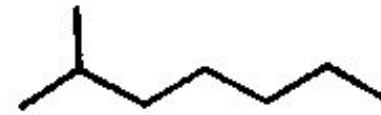
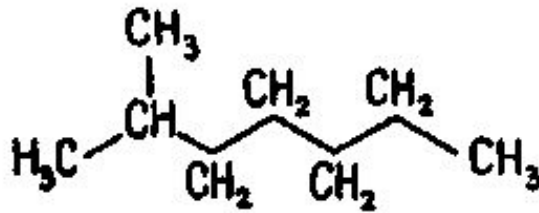
АЛКАНЫ:

- нормальные;



пентан

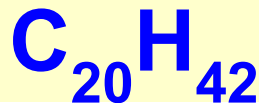
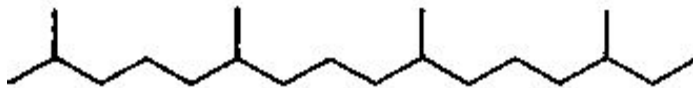
- изо-строения;



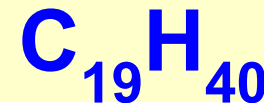
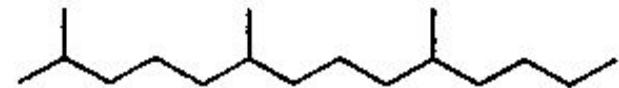
2-метилгептан

- В Т.Ч. **изопреноидные:**

Фитан



Пристан



В нефти присутствуют:

- Газообразные алканы $C_1 - C_4$ (в виде растворенного газа, метан, этан....);
- Жидкие алканы $C_5 - C_{15}$; (пентан.....)
- Твердые алканы $C_{16} - C_{53}$ и более. Их содержание – до **5** % (масс.), входят в состав нефтяных парафинов (ВМС).

СВОЙСТВА АЛКАНОВ

- ❖ Алканы насыщены водородом и по сравнению с углеводородами других классов имеют минимальную плотность;
- ❖ Нормальные углеводороды, молекулы которых лучше упаковываются в жидкой фазе, имеют более высокие температуры кипения и плотность, чем разветвленные.
- ❖ Твердые алканы кристаллически.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

УГЛЕВОДОРОД	ПЛОТНОСТЬ, кг/м ³ , при 20 °С	t _{кип} , °С
Н - ГЕКСАН	664,7	68,7
И - ГЕКСАН	654,2	60,2

- ❖ Алканы практически не растворимы в воде, но хорошо растворимы в ароматических углеводородах.
- ❖ Алканы химически наиболее инертная группа углеводородов, но для них свойственны реакции замещения, дегидрирования, изомеризации и окисления.
- ❖ Н-алканы могут легко окисляться микроорганизмами.
- ❖ И-алканы труднее н-алканов подвергаются воздействию микроорганизмов.

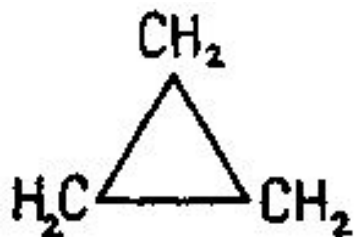
ТВЕРДЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ

```
graph TD; A[ТВЕРДЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ] --> B[НЕФТЯНЫЕ ПАРАФИНЫ]; A --> C[ЦЕРЕЗИНЫ];
```

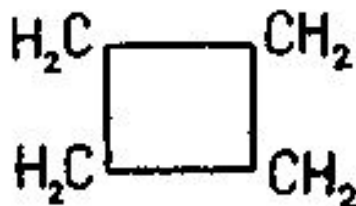
НЕФТЯНЫЕ ПАРАФИНЫ

ЦЕРЕЗИНЫ

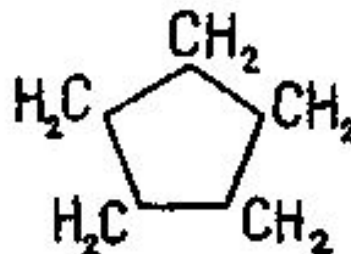
НАФТЕНЫ:



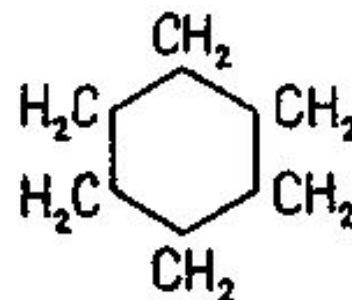
Циклопропан



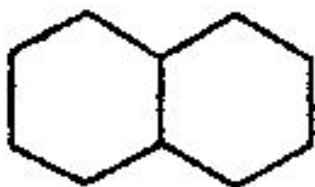
Циклобутан



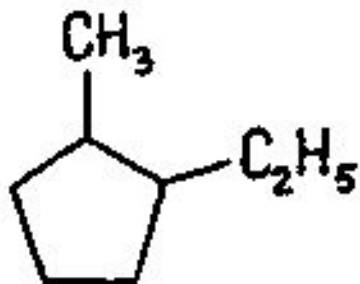
Циклопентан



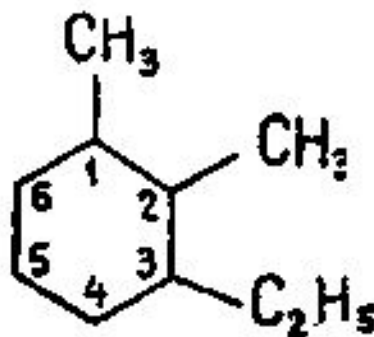
Циклогексан



Бициклодекан (декалин)



1-метил-2-этил-
циклопентан



1,2-диметил-3-этил-
циклогексан

- моноциклические;

- бициклические;

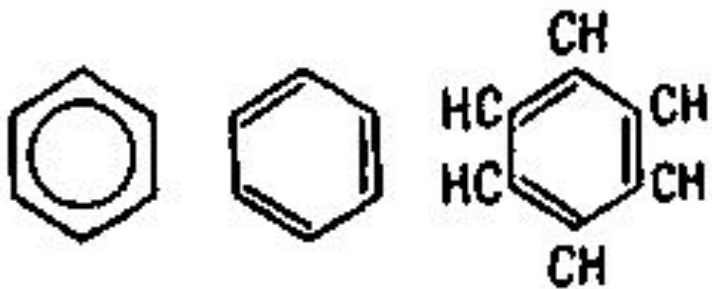
- три- и полициклические.

Цикланы $C_3 - C_4$ – газы,
 $C_5 - C_7$ – жидкости,
 C_8 и выше – твердые вещества.

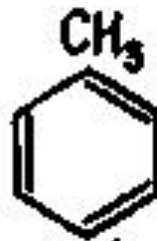
В нефтях структуры $C_3 - C_4$ не обнаружены, а доминируют **пяти-** и **шестичленные** циклы.

АРЕНЫ:

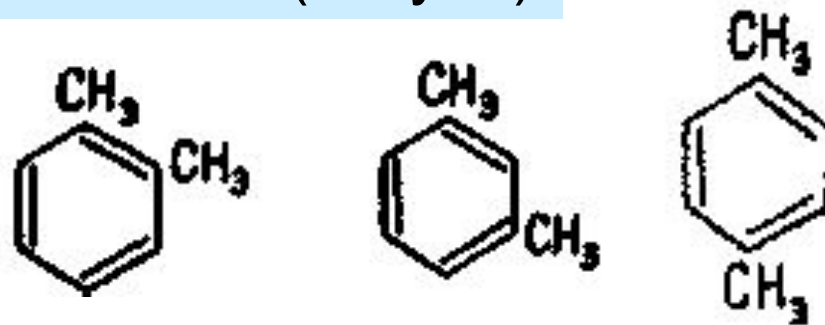
- **моноциклические:** бензол и его производные;
- **бициклические:** бифенил и нафталин и их производные;
- **три- и полициклические:** фенантрен, антрацен, хризен, пирен и их гомологи.



Бензол



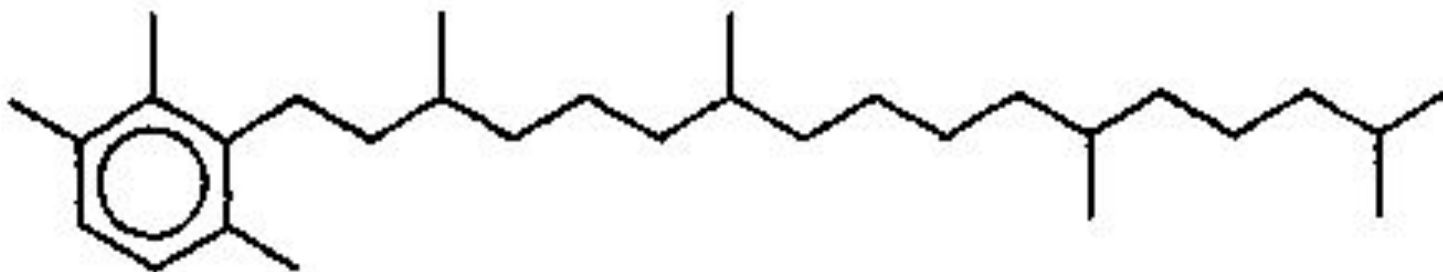
Метилбензол (толуол)



Ксилолы: орто-, мета-, пара-.

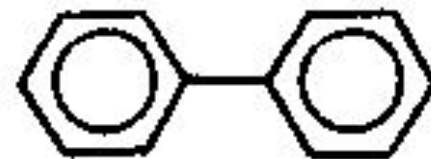
Моноциклические арены нефтей представлены алкилбензолами.

Алкилбензолы, содержащие в бензольном ядре до 3-х метильных и один длинный заместитель линейного или изопреноидного строения, являются высококипящими углеводородами.





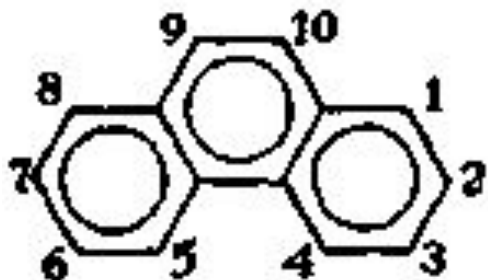
Нафталин
Бифенил



Среди бициклических аренов преобладают производные **нафталина**, которые могут содержать до **8** насыщенных колец в молекуле.

Второстепенное значение имеют производные **дифенила** и дифенилалканов.

Трициклические арены представлены в нефтях производными **фенантрена** и **антрацена**, которые могут содержать в молекулах до **4 – 5** насыщенных циклов.

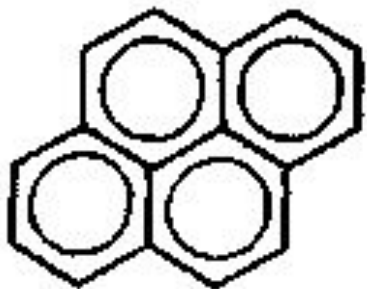


Фенантрен

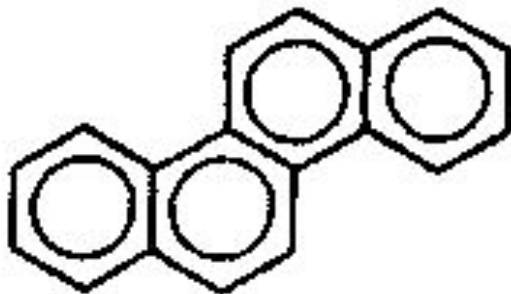


Антрацен

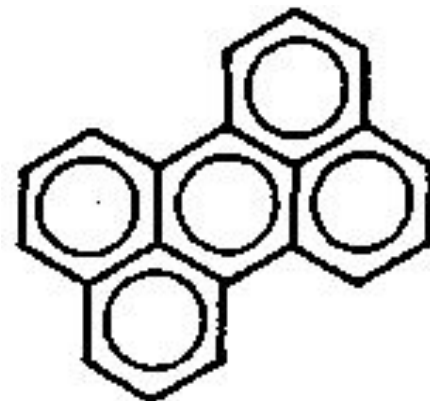
Полициклические:



Пирен



Хризен



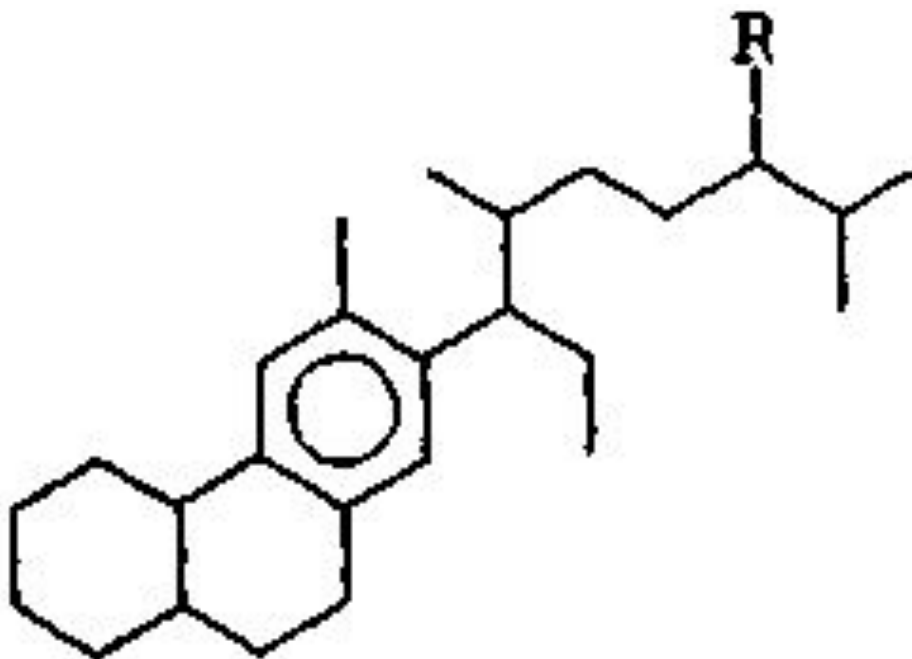
Перилен

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ АРЕНОВ РАЗНЫХ ТИПОВ, % от общего содержания аренов

ТИП АРЕНОВ	ЧИСЛО КОЛЕЦ	СОДЕРЖАНИЕ
Бензольные	1	67
Нафталиновые	2	18
Фенантроновые	3	8
Хризеновые	4	3
Пирен	4	2
Антраценовые	3	1
Прочие	-	1

ГИБРИДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Это углеводороды, включающие не только ароматические циклы и алкановые цепи, но и насыщенные циклы.



Моноарен стероидной
структуры

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРЕНОВ

По физическим свойствам арены отличаются от алканов и нафтендов с тем же числом углеродных атомов в молекуле:

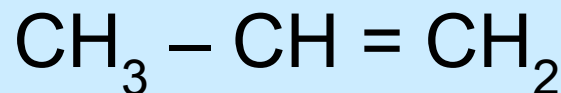
- более высокой плотностью, показателем преломления, температурой кипения;
- более высокой растворимостью в полярных растворителях, воде;
- повышенной склонностью к межмолекулярным взаимодействиям.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

АЛКЕНЫ: углеводороды с открытой цепью, содержат одну двойную связь.



Пропан



Пропен

Фролов Е.Б. и Смирнов М.Б. (1990г.) обнаружили олефины (до 15 %) во многих образцах природных нефтей. По их мнению, олефины – продукт радиолитического дегидрирования (- H₂) насыщенных углеводородов нефти под действием естественного радиоактивного излучения в недрах.

2.3.2 ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ

Во всех нефтях наряду с углеводородами имеется значительное количество соединений, включающих такие гетероатомы, как сера, кислород и азот. Содержание этих элементов зависит от возраста и происхождения нефти. Распределение гетероатомов по фракциям нефти неравномерно. Обычно большая их часть сосредоточена в тяжелых фракциях и особенно в смолах и асфальтенах.

Содержание смолисто-асфальтеновых соединений выше в молодых нефтях, и поэтому они обычно содержат больше гетероатомных соединений.

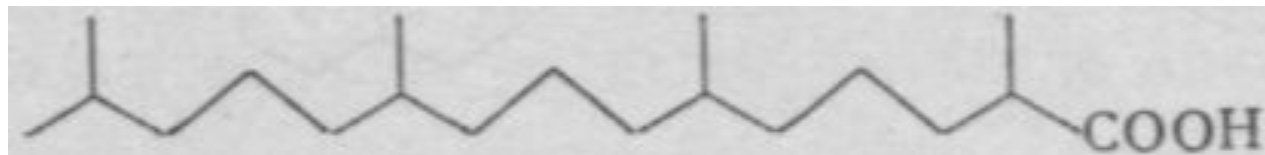
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

- КИСЛОТЫ
- фенолы
- КЕТОНЫ
- эфиры и другие соединения

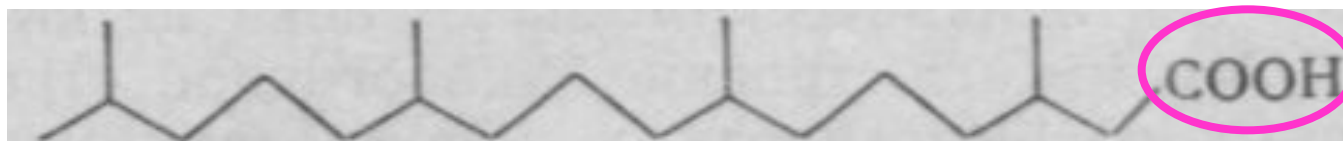


НЕФТЯНЫЕ КИСЛОТЫ

- АЛИФАТИЧЕСКИЕ, в т.ч. изопреноидные;
- НАФТЕНОВЫЕ;
- АРОМАТИЧЕСКИЕ;
- ГИБРИДНОГО СТРОЕНИЯ.

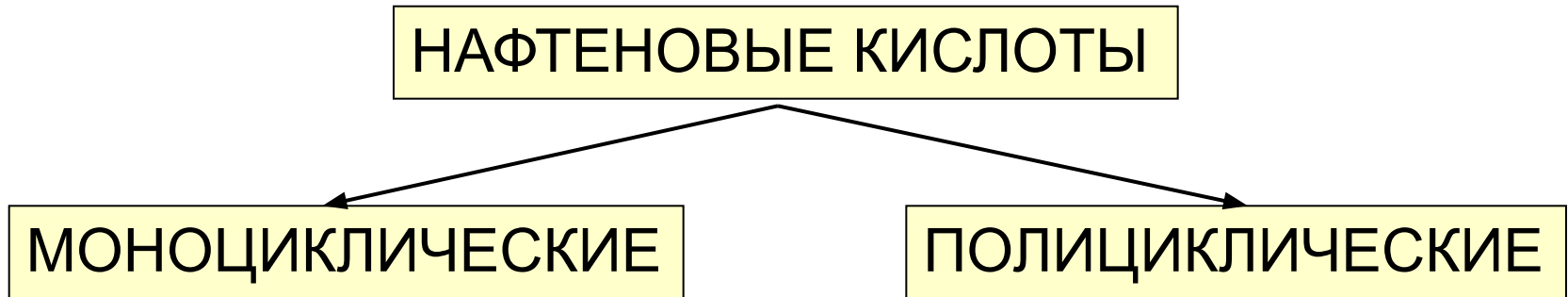


ПРИСТАНОВАЯ

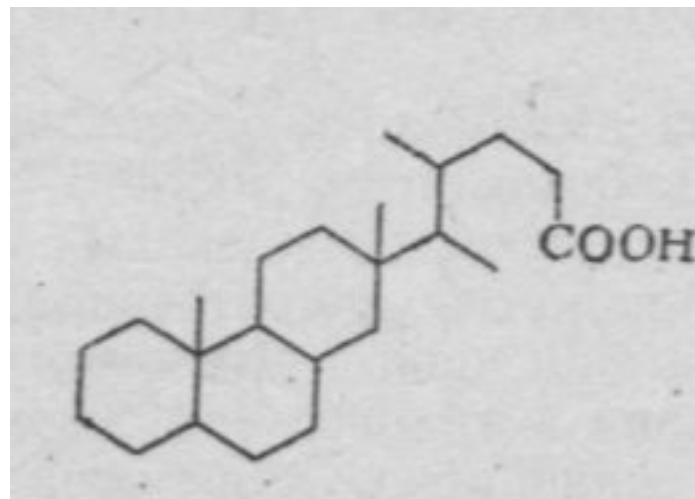
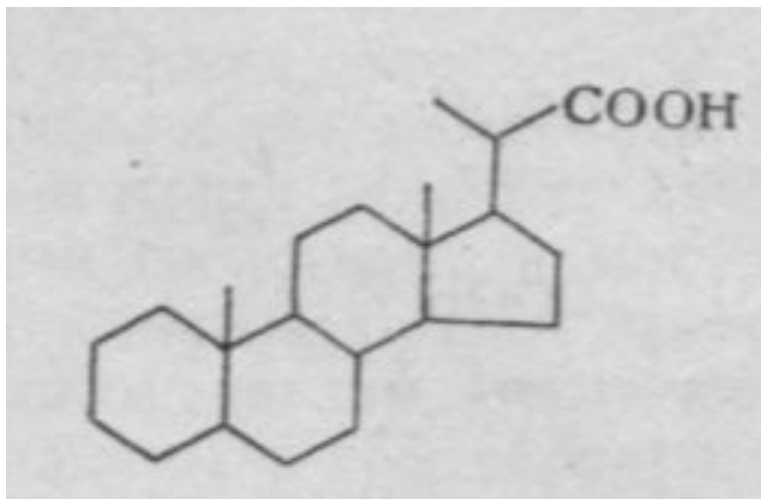


ФИТАНОВАЯ

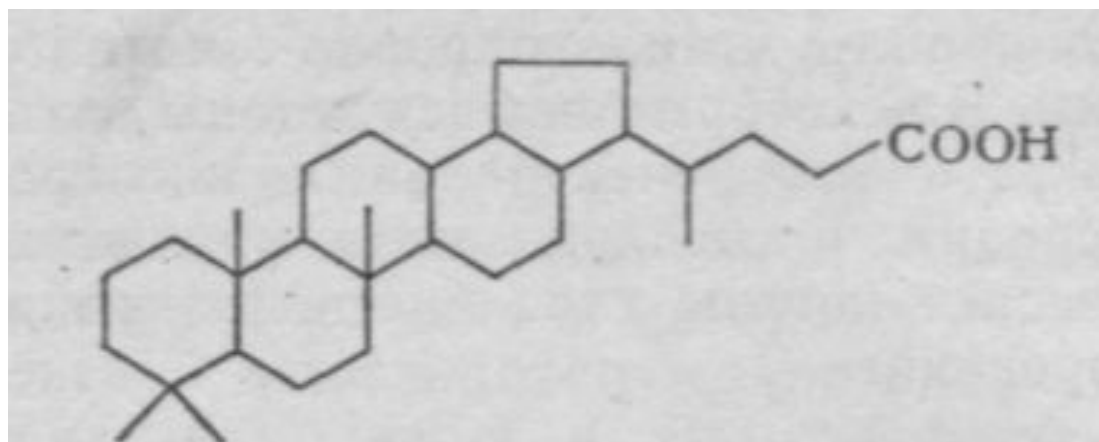
НАФТЕНОВЫЕ кислоты особенно характерны для нефтей нафтенового основания.



Идентифицировано несколько кислот типа:

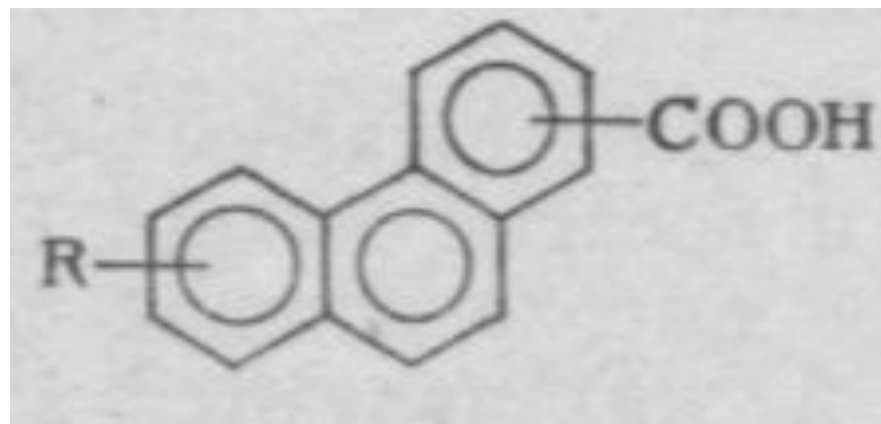
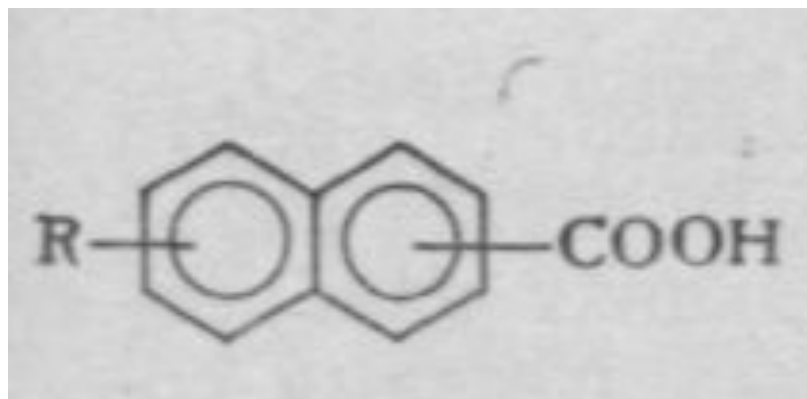


Ни одна из пентациклических кислот пока не выделена индивидуально:

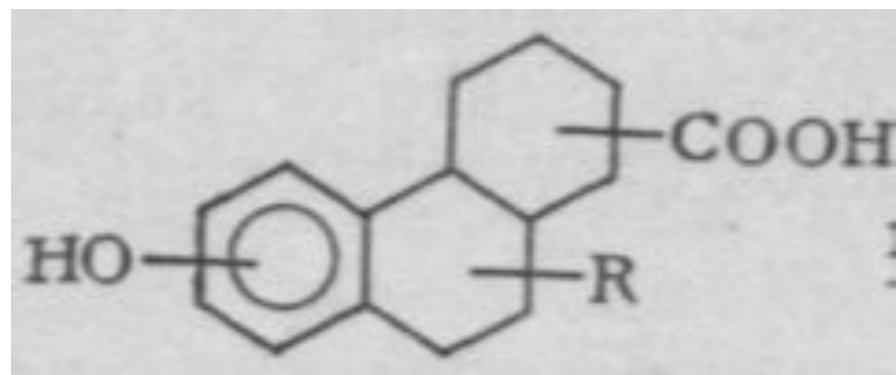
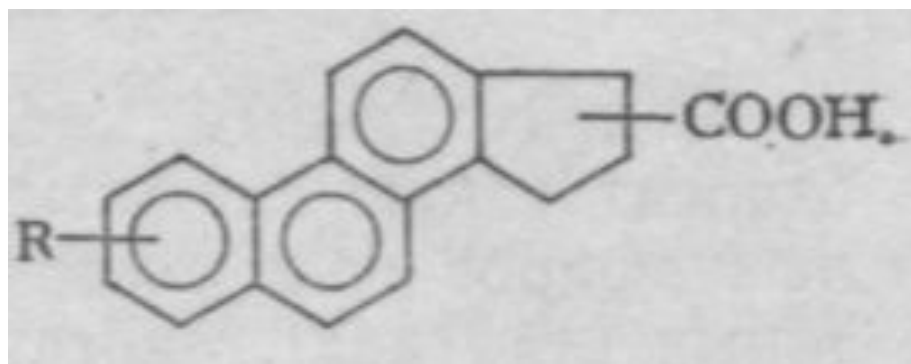


Гопилуксусная кислота

Ароматические кислоты



Нафтеноароматические кислоты

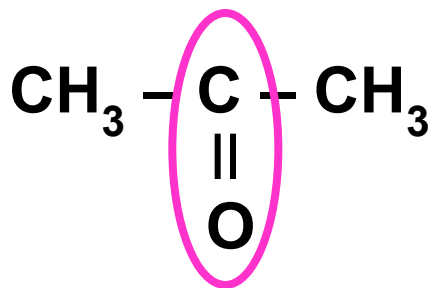


НЕЙТРАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

КЕТОНЫ

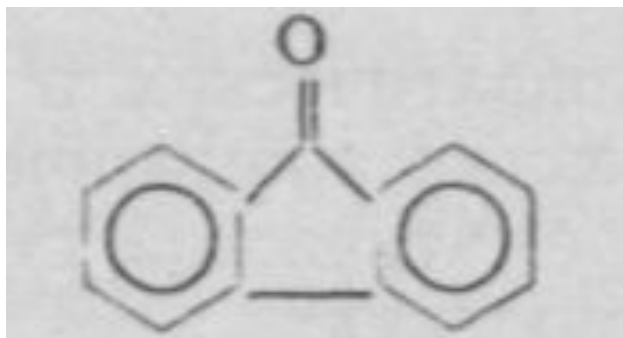
Ацетон

(алифатический)

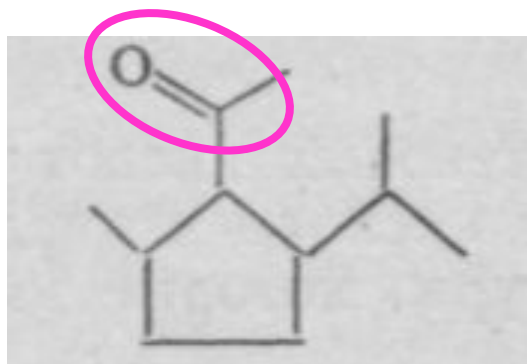


Бензиновая фракция

Циклические кетоны



Флуоренон



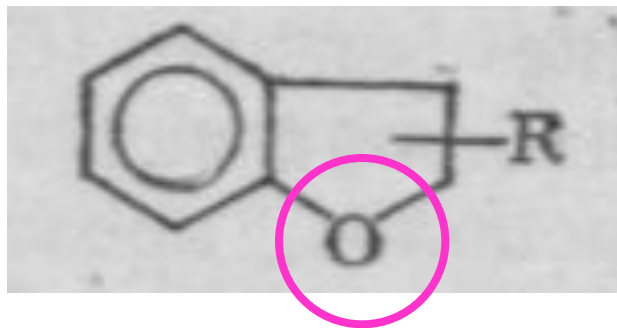
Ацетилизопропил-метилциклопентан

Средние и
высококипящие
фракции

ПРОСТЫЕ И СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

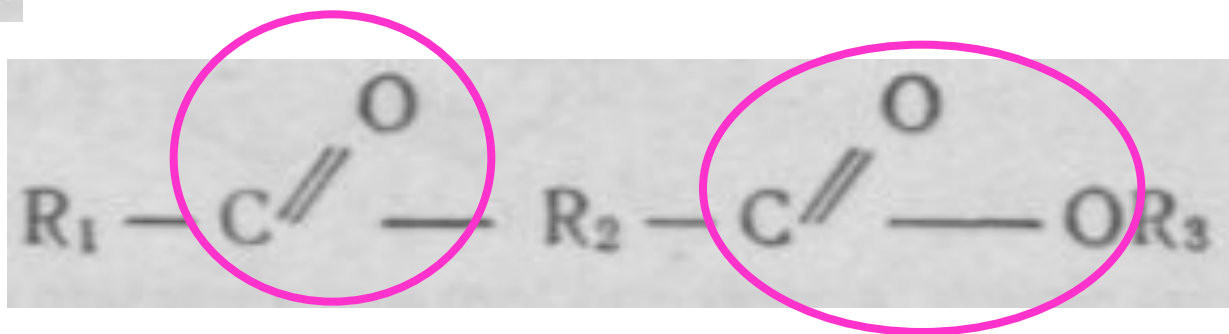
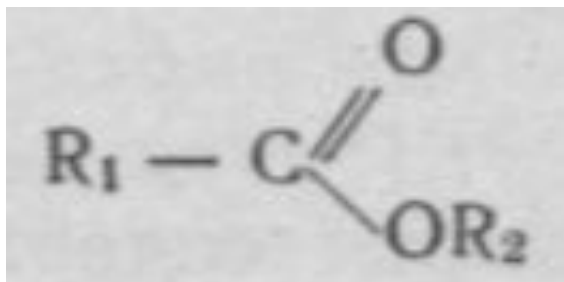
Имеют циклическую структуру типа фурановой:



алкилдигидробензофураны (кумароны)

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Многие из них являются ароматическими соединениями. Сложные эфиры могут иметь и насыщенную структуру типа:



СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сера - наиболее распространенный гетероэлемент в нефтях. Она входит в состав до ~ **60** % углеводородов нефти, превращая их в серосодержащие гетероатомные соединения (ГАС).

Серосодержащие соединения нефти неравномерно распределены по фракциям. В отличие от других гетероэлементов, сера присутствует в дистиллятных фракциях (до 450 – 500 °С).

ФОРМЫ СЕРЫ

Растворенная элементарная сера,

Сероводород,

Меркаптаны,

Сульфиды,

Дисульфиды,

Тиофен и его производные,

Соединения, содержащие

одновременно атомы **серы**, **кислорода**, **азота**.

МЕРКАПТАНЫ

(ТИОСПИРТЫ)



R – УГЛЕВОДОРОДНЫЙ РАДИКАЛ.

Пример: $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \mathbf{SH}$, бутилмеркаптан.

СУЛЬФИДЫ

(ТИОЭФИРЫ)

ДИАЛКИЛСУЛЬФИДЫ

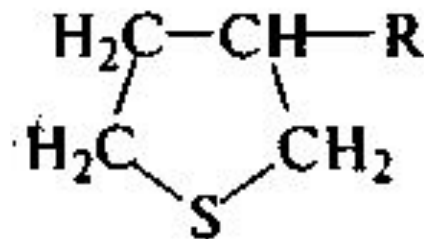


(тиаалканы)

Пример: $H_3C - S - C_3H_7$,
метилпропилсульфид.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ
СУЛЬФИДЫ

(тиацикланы)



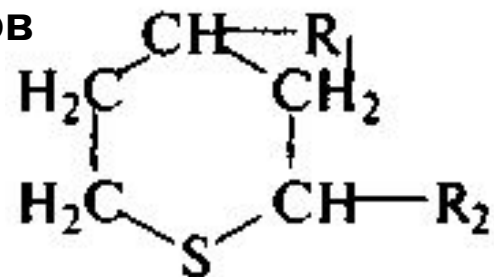
60—70 %

тиациклопентанов

алкилтиофан

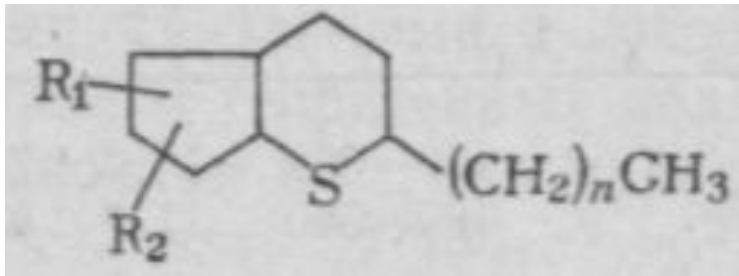
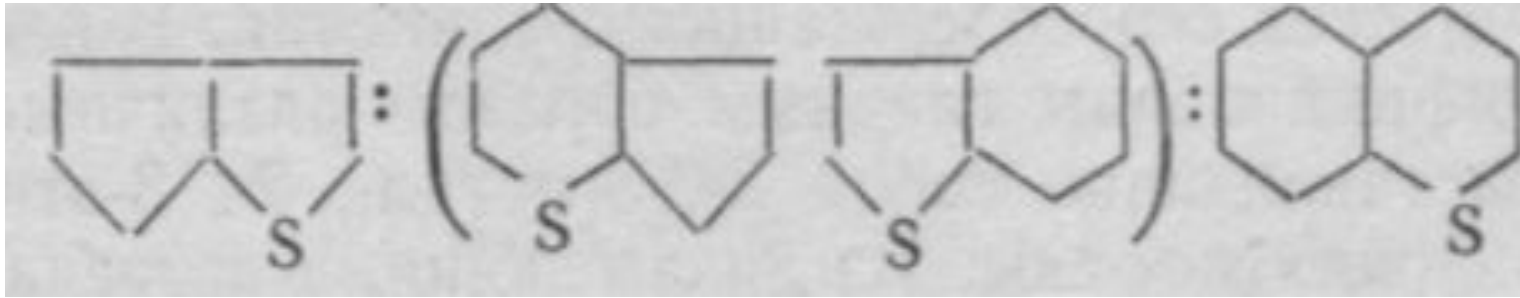
30—40 %

тиациклогексанов



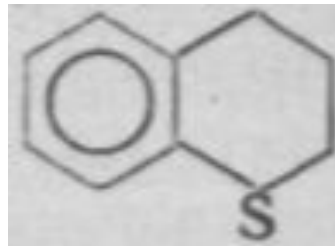
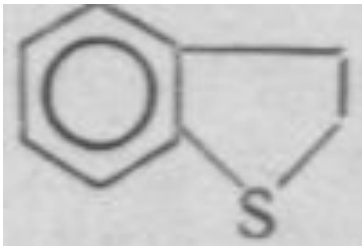
диалкилтиациклогексан

Тиацикланы бициклические. Средние фракции нефти.



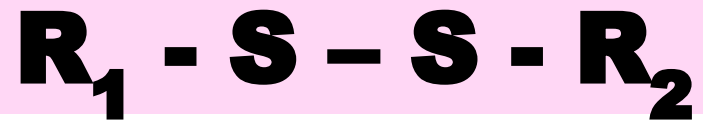
35 : 50 : 15

В меньших количествах в нефтях содержатся би- и полициклические соединения, включающие **ароматические** кольца.



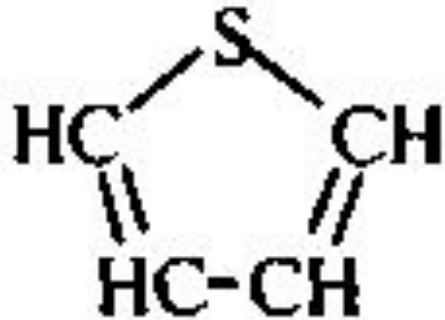
На их долю приходится менее **10 %** тиацикланов.

ДИСУЛЬФИДЫ



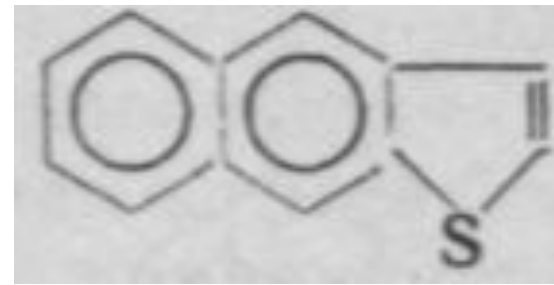
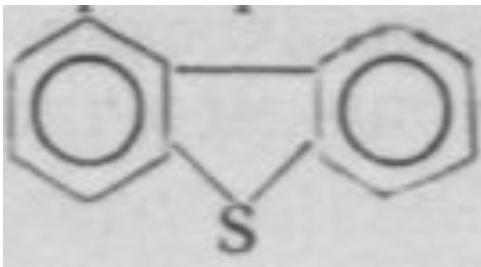
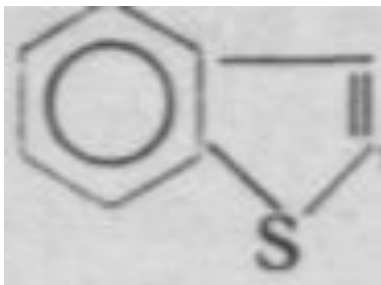
Встречаются в **легких** и **средних** фракциях **безмеркаптановых** нефтей, где их количество может достигать 7 - 15 % от всех серосодержащих соединений этой фракции.

ТИОФЕН и его производные:



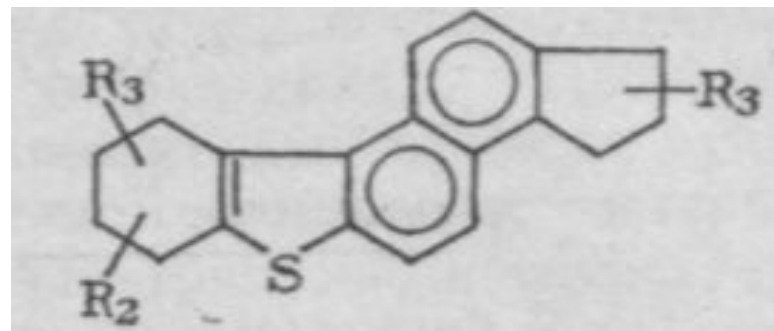
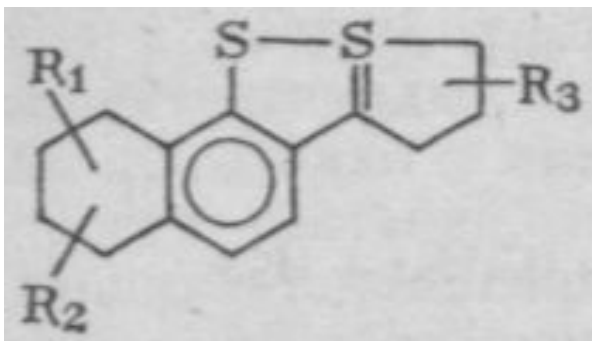
- **алкил**тиофены;

- **арил**тиофены: **бензо**тиофен,
дибензотиофен,
нафтотиофен:



Тиофен и его производные содержатся главным образом в **средне-** и **высококипящих фракциях** нефти, в которых они составляют **45 - 84 %** всех серосодержащих соединений.

Тetra- и **пентациклические** системы, включающие **тиофеновое** кольцо, характерны для **тяжелых и остаточных фракций** нефти.



Эти системы, помимо **ароматических**, содержат **нафтеновые** кольца и **алкильные** заместители.

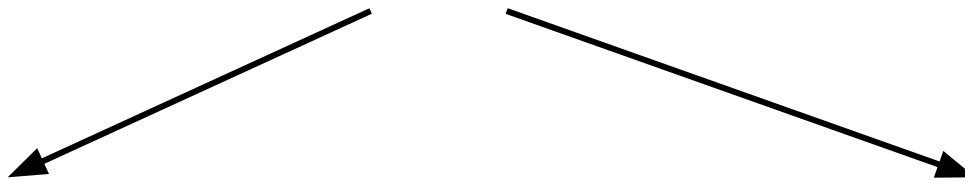
Структурные формулы - гипотетические

Типичное соотношение серосодержащих ГАС, %

Меркаптаны	Сульфиды	Тиофены
0 – 7	7 – 40	50 - 90

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Азотистые соединения сосредоточены в высококипящих фракциях и в тяжелых остатках.

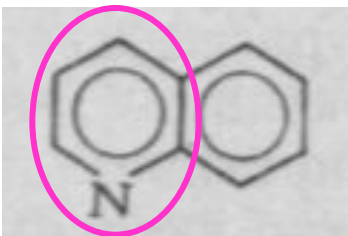


**АЗОТИСТЫЕ
ОСНОВАНИЯ**

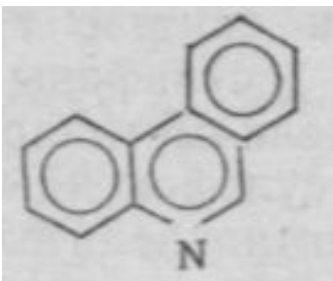
**НЕЙТРАЛЬНЫЕ
АЗОТИСТЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ

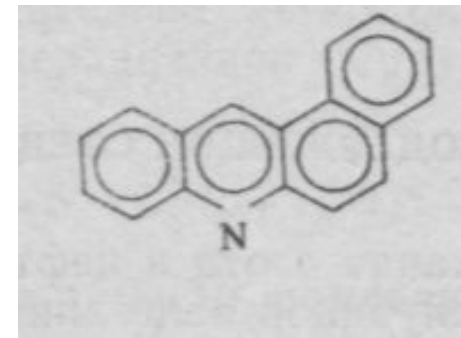
- ароматические гомологи пиридина.



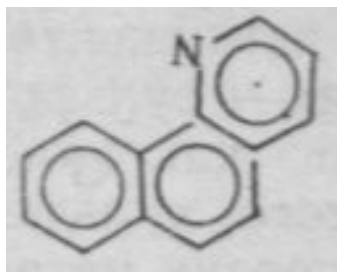
ХИНОЛИН



фенантридин



3,4-бензакридин

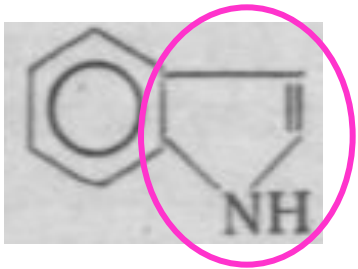


7,8-бензохинолин

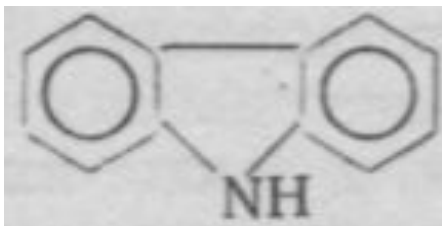
- бициклические;
- трициклические;
- тетрациклические структуры.

НЕЙТРАЛЬНЫЕ АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

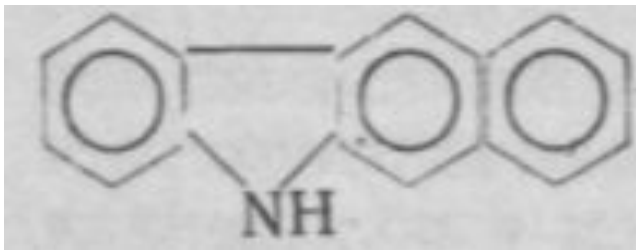
- ароматические производные пиррола и амиды кислот ($-\text{CONH}_2$).



индол

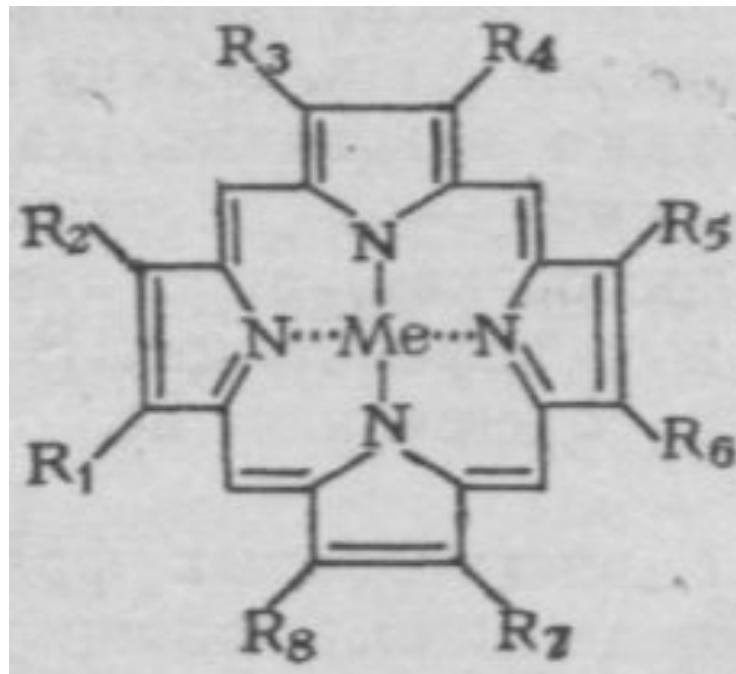


карбазол



бензокарбазол

ПОРФИРИНЫ



Азотсодержащие соединения – нежелательный компонент нефтяных топлив, поскольку являются ядами катализаторов ароматизации, крекинга, гидрокрекинга, в дизельных топливах интенсифицирует осмоление и потемнение топлива.

Азотсодержащие соединения являются природными **ПАВ** и определяют:

- **поверхностную активность** на границах раздела жидких фаз;
- **смачивающую способность** нефти на границах раздела порода – нефть, металл – нефть;
- обладают свойствами **ингибиторов коррозии** металлов.

СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Выделение индивидуальных веществ из остаточных фракций нефти сложно. Поэтому нефтяные остатки разделяют на групповые компоненты: смолы, асфальтены, масла.

В тяжелых нефтяных остатках от 40 до 70 % составляют смолисто-асфальтеновые вещества.

СХЕМА РАЗДЕЛЕНИЯ

НЕФТЬ (НЕФТЯНЫЕ ОСТАТКИ)

n-пентан

АСФАЛЬТЕНЫ

(осадок)

МАСЛА+СМОЛЫ

Al_2O_3

МАСЛА

(*n*-пентан)

СМОЛЫ

(бензол, толуол,
спиртотолуол)

Согласно данной схеме разделения:



Асфальтенами называют фракции нефти, нерастворимые в нормальных алканах, таких как n-пентан, при нормальных условиях, но растворимые в избытке ароматических соединений, таких, как бензол или толуол.



Смолы – фракции нефти, растворимые в n-пентане, толуоле и бензоле при комнатной температуре.

Физико-химическая характеристика смол

Нефть	М	ρ_4^{20}	Элементный состав, %					Н : С
			С	Н	S	N	O	
Бавлинская	594	1,042	84,52	9,48	2,6	0,69	2,76	1,3
Ромашкинская	816	1,055	81,91	9,38	8,7			1,4
Туймазинская	725	1,042	84,10	9,80	4,00	2,1		1,4
Битковская	501	1,021	84,30	10,36	2,79	2,55		1,4
Сагайдакская	769	1,033	86,40	10,01	1,80	2,31		1,4
Радченковская	770	1,014	85,00	10,50	1,00	0,45	3,05	1,5

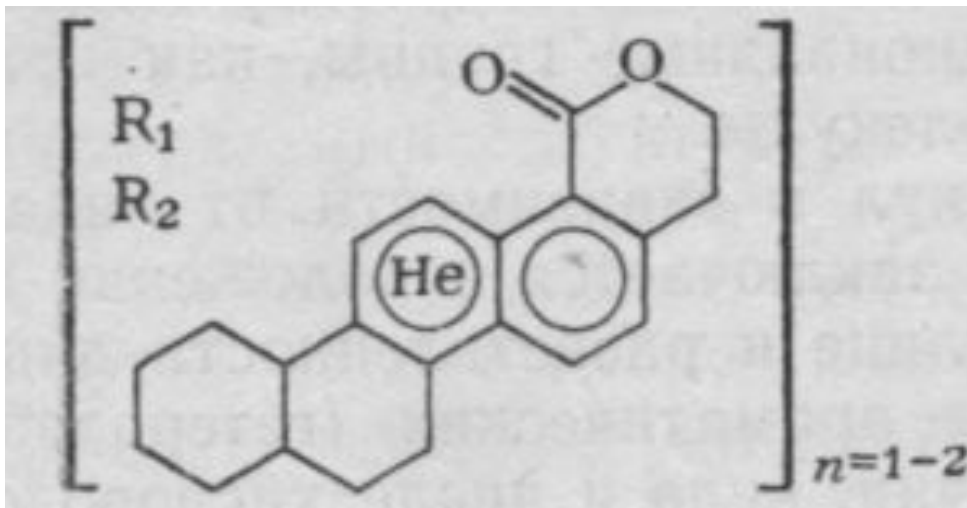
Смолы - вязкие малоподвижные жидкости (или аморфные твердые тела) от темно-коричневого до темно-бурого цвета с плотностью около единицы или несколько больше. Молекулярная масса смол в среднем от 700 до 1000 а. е. м. Смолы нестабильны, выделенные из нефти или ее тяжелых остатков могут превращаться в асфальтены.

Элементный состав асфальтенов

Нефть	Содержание в нефти, %	Элементный состав, %					Н : С
		С	Н	S	N	O	
Бавлинская	2,0	83,50	7,76	3,78	1,15	3,81	1,19
Ромашкинская	3,8	83,66	7,87	4,52	1,19	2,76	1,13
Туймазинская	3,9	84,40	7,87	4,45	1,24	2,04	1,13
Битковская	2,2	85,97	8,49	1,65	0	3,99	1,18
Советская	1,4	83,87	8,67	1,64	1,56	4 62	1,22
Самотлорская	1,4	85,93	9,19	1,76	1,69	2,43	1,16

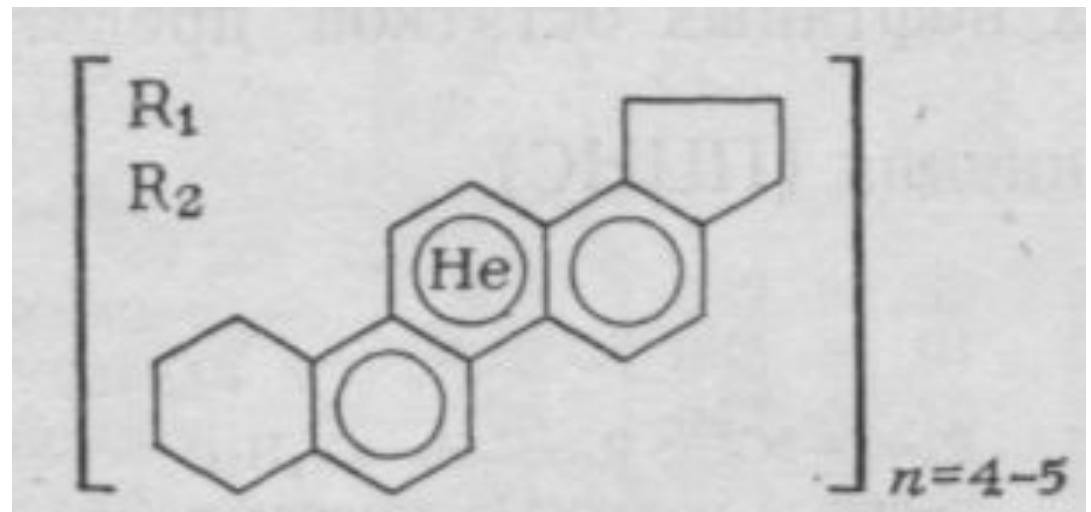
Асфальтены — аморфные твердые вещества темно-бурого или черного цвета. При нагревании не плавятся, а переходят в пластическое состояние ($\sim 300^{\circ}\text{C}$), при более высокой температуре разлагаются с образованием газа, жидких веществ и твердого остатка. Плотность асфальтенов больше единицы. Асфальтены очень склонны к ассоциации, поэтому молекулярная масса в зависимости от метода определения может различаться на несколько порядков (от 2000 до 140000 а. е. м.).

Молекулы смол и асфальтенов представляют собой гибридные соединения. Основой таких молекул является полициклическое ядро, содержащее: 4 - 6, (преимущественно шестичленных), колец, несколько метильных и один длинный ($C_3—C_{12}$) алкильный заместитель. В циклическую часть молекулы могут входить кольца, содержащие серу или азот, кислородные функциональные группы.



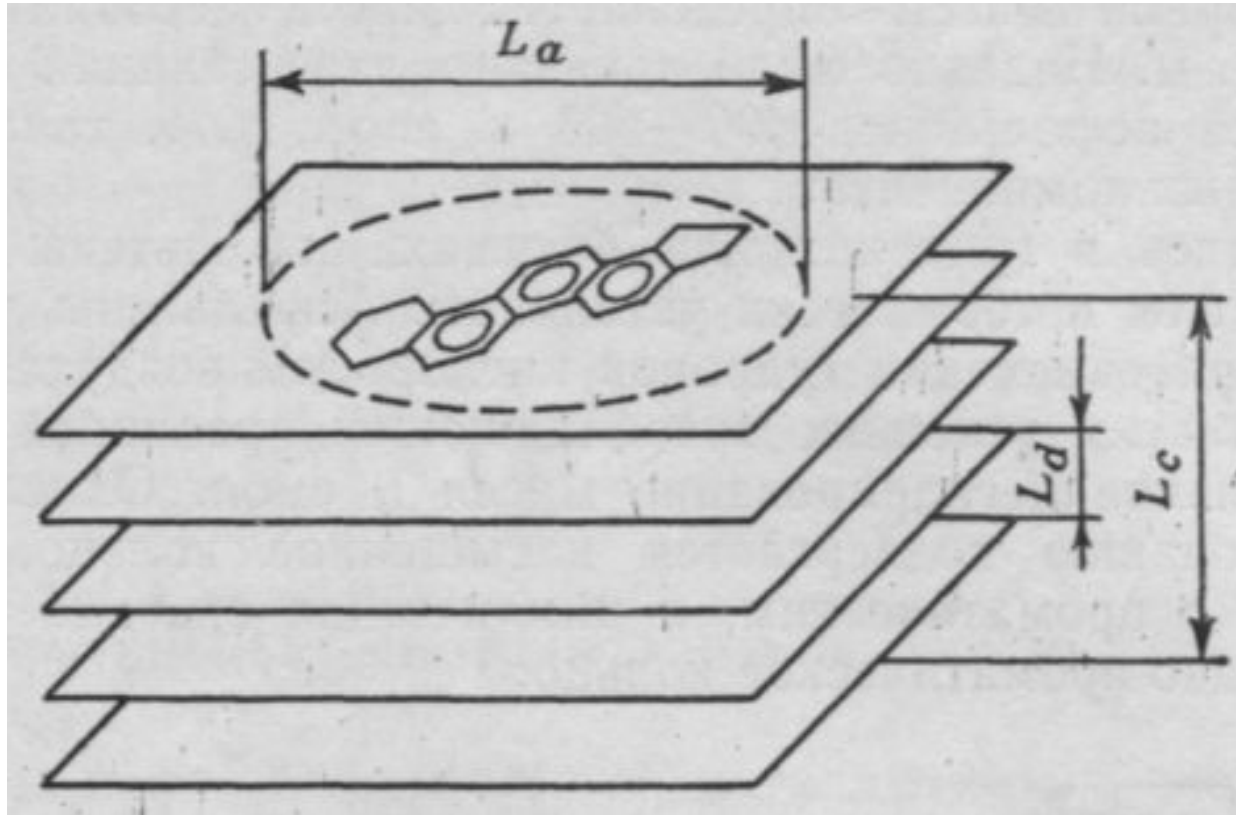
Спиртотолульные смолы

Асфальтены



R_i – алкильные заместители. He – ароматическое кольцо с гетероатомом

Строение асфальтовых частиц (ассоциатов)



L_a - диаметр слоя; L_c - толщина пачки;
 L_d - расстояние между слоями

МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ

- ❖ соли,
- ❖ комплексы металлов,
- ❖ коллоидно-диспергированные минеральные вещества.

Элементы, входящие в состав этих веществ, называют **микроэлементами**, т.к. их содержание колеблется от 10^{-8} до 10^{-2} %.

МЕТАЛЛЫ НЕФТИ

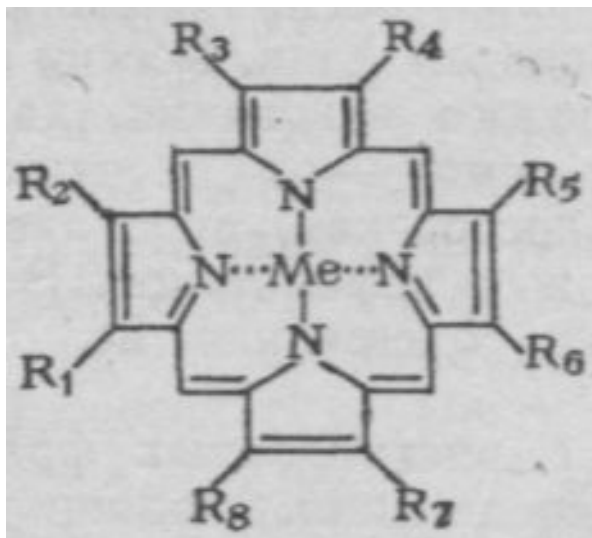
- ❖ щелочные и щелочноземельные (**Li, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg**),
- ❖ металлы подгруппы меди (**Cu, Ag, Au**),
- ❖ подгруппы цинка (**Zn, Cd, Hg**),
- ❖ подгруппы бора (**B, Al, Ga, In, Ti**),
- ❖ подгруппы ванадия (**V, Nb, Ta**),
- ❖ металлы переменной валентности (**Ni, Fe, Mo, Co, W, Cr, Mn, Sn** и др.)

НЕМЕТАЛЛЫ НЕФТИ

Si, P, As, Cl, Br, I и др.

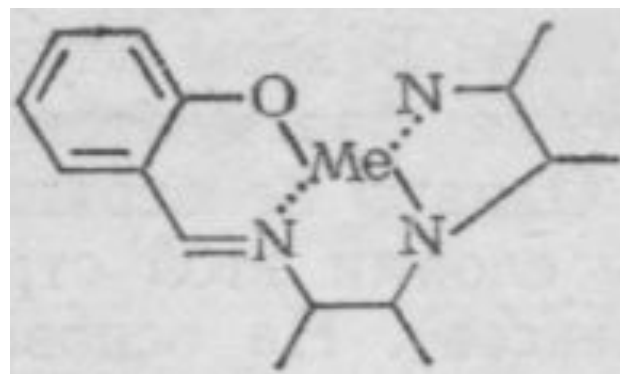
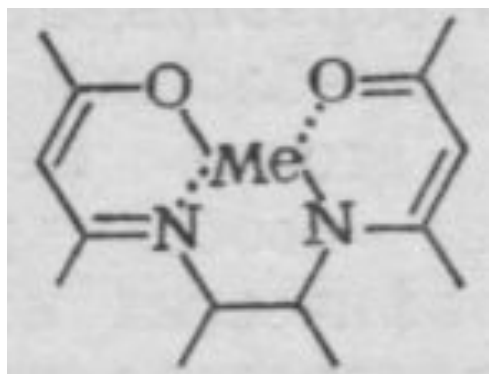
Принято считать, что микроэлементы могут находиться в нефти в виде:

- ❖ мелкодисперсных водных растворов солей,
- ❖ тонкодисперсных взвесей минеральных пород,
- ❖ химически связанных с органическими веществами комплексных или молекулярных соединений, которые подразделяют на:
 - элементорганические соединения, (хлор – углерод);
 - соли металлов (-COO--Na);
 - хелаты, т. е. внутримолекулярные комплексы металлов (порфирины);
 - комплексы с гетероатомами или π-системой полиароматических асфальтеновых структур и др.



Внутримолекулярные комплексы относительно хорошо изучены на примере порфириновых комплексов **ванадия** (VO^{2+}) и **никеля**. Остается невыясненным, почему в нефти встречаются только ванадил- и никельпорфирины.

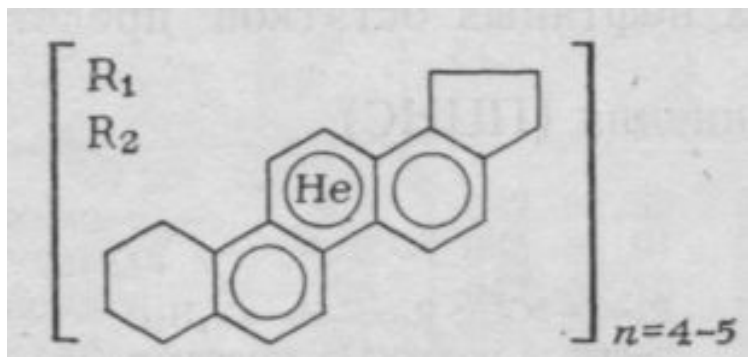
Более сложные **внутримолекулярные комплексы** встречаются в **смолах** и **асфальтенах**:



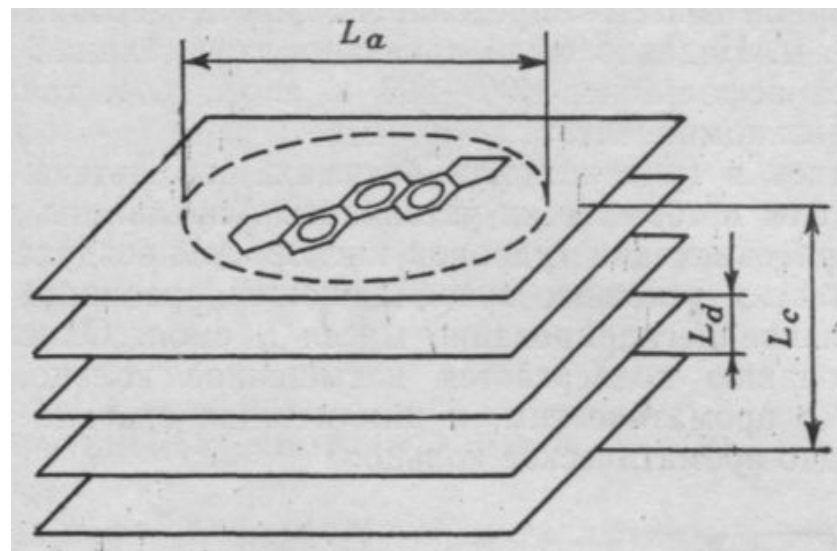
Здесь помимо **азота** в комплексообразовании принимают участие атомы **кислорода** и **серы**. Такие комплексы могут образовывать **медь, свинец, молибден** и другие металлы.

Для асфальтенов установлено, что:

- ❖ концентрация **микроэлементов** возрастает с увеличением молекулярной массы асфальтенов, ароматичности, содержания **N, S, O**.



Предполагают, что атомы **металлов** создают комплексные соединения с **гетероатомами асфальтенов** по донорно-акцепторному типу. В этом случае комплексы могут образовываться **по периферии** фрагментов асфальтеновой слоисто-блочной структуры. Однако возможно и проникание атомов металлов **между слоями** этой структуры.



Характерной особенностью нефти является то, что в ней **ванадий** и **никель** встречаются в значительно больших концентрациях, чем другие элементы. Обычно в сернистых нефтях превалирует ванадий, а в малосернистых нефтях (с большим содержанием азота) — никель.

Следует отметить, что в порфириновых комплексах связано от **4** до **20** % ванадия и никеля, находящихся в нефти, остальное количество обнаружено в других, более сложных соединениях, которые пока не идентифицированы.

РОЛЬ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Ванадилпорфирины в составе **асфальтенов** вносят вклад в поверхностную активность нефтей.

Большинство **микроэлементов** являются ядами катализаторов нефтепереработки. Поэтому для выбора **типа катализатора** необходимо знать состав и количество **микроэлементов**.

Поскольку большая часть микроэлементов концентрируется в смолисто-асфальтеновой части нефти, при сжигании мазутов образующийся оксид ванадия корродирует топливную аппаратуру и отравляет окружающую среду. Современные электростанции, работающие на **сернистом** мазуте, могут выбрасывать **в атмосферу** вместе с дымом до тысячи килограммов V_2O_5 в сутки. С другой стороны, **золы** этих ТЭЦ значительно богаче по содержанию **ванадия**, чем многие промышленные руды. В настоящее время уже работают установки по извлечению V_2O_5 из золы ТЭЦ.

Сведения о составе и количестве **микроэлементов** нефти необходимы и геологам для решения вопросов:

- о происхождении нефти,
- для оконтуривания районов ее залегания,
- изучения вопросов миграции и аккумуляции нефти.

4. КЛАССИФИКАЦИИ НЕФТИ

ВИДЫ КЛАССИФИКАЦИЙ

- ХИМИЧЕСКАЯ
- ГЕОХИМИЧЕСКАЯ (ГЕНЕТИЧЕСКАЯ)
- ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ (ПРОМЫШЛЕННАЯ, ТОВАРНАЯ)

4.1 ХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ

КЛАССИФИКАЦИЯ ГРОЗНИИ

1. ПАРАФИНОВЫЕ
2. ПАРАФИНО-НАФТЕНОВЫЕ
3. НАФТЕНОВЫЕ
4. ПАРАФИНО-НАФТЕНО-АРОМАТИЧЕСКИЕ
5. НАФТЕНО-АРОМАТИЧЕСКИЕ
6. АРОМАТИЧЕСКИЕ

4.2 ГЕНЕТИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ

КЛАССИФИКАЦИЯ ПЕТРОВА Ал.А.

К категории А относят нефть в том случае, если на хроматограммах фракции 200—430°С проявляются в аналитических количествах пики н-алканов. На хроматограммах этой фракции нефтей категории Б пики н-алканов отсутствуют.

В свою очередь, в зависимости от относительного содержания нормальных и изопреноидных углеводородов в нефтях категории А и от наличия или отсутствия изопреноидных углеводородов в нефтях категории Б, нефти каждой категории разделяют на два подтипа: A_1 , A_2 , B_1 , B_2 .

Тип	Алканы			Цикло- алканы	Арены
	Сумма	н- строени я	Разветвл ённые		
A ¹	15-60	5-25	0,05-6,0	15-45	10-70
A ²	10-30	0,5-5	1,0-6,0	20-60	15-70
B ¹	4-10	-	-	20-70	25-80
B ²	5-30	0,5	0,5-6,0	20-70	20-80

4.3 ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ

Класс	Содержание серы, %				Тип	Содержание фракций до 350 °С	Группа	Потенциальное содержание базовых масел, %	
	в нефти	в бензине	в реактивном топливе	в дизельном топливе				на нефть	на мазут
I	≤ 0,50	≤ 0,10	≤ 0,10	≤ 0,20	T1	≥ 55,0	M1	> 25,0	> 45,0
							M2	0,15–24,9	< 45,0
II	0,51–2,00	≤ 0,10	≤ 0,25	≤ 1,00	T2	45,0–54,9	M3	15,0–24,9	30–44,9
III	> 2,00	> 0,10	> 0,25	> 1,00	T3	< 45,0	M4	< 15,0	< 30,0

Подгруппа	Индекс вязкости базовых масел	Вид	Содержание парафинов в нефти, %	Депарафинизация	
				не требуется	требуется
И1	> 95	П1	≤ 1,50	Для получения реактивного и дизельного топлива, дистиллятных базовых масел	—
И2	90–95				
И3	85–89,9	П2	1,51–6,00	Для получения реактивного и дизельного летнего топлива	Для получения дизельного зимнего топлива и дистиллятных базовых масел
И4	< 85	П3	> 6,00	—	Для получения реактивного и дизельного топлива, дистиллятных базовых масел

Действующая технологическая классификация по физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяют на **классы, типы, группы, виды.**

Классы нефти

Класс	Наименование	Массовая доля серы, %
1	Малосернистая	до 0,60 включ.
2	Сернистая	от 0,61 до 1,80
3	Высокосернистая	от 1,81 до 3,50
4	Особо высокосернистая	св. 3,50

По плотности, а при поставке на экспорт — дополнительно по выходу фракций и массовой доле парафина, нефть подразделяют на **пять типов** (таблица 2):

- особо легкая;
- легкая;
- средняя;
- тяжелая;
- битуминозная.

ТИПЫ нефти

Параметр	Норма для нефти типа									
	0		1		2		3		4	
	для страны	для экспорта	для страны	для экспорта	для страны	для экспорта	для страны	для экспорта	для страны	для экспорта
Плотность, кг/м ³ , при температуре										
20 °С	Не более 830,0	830,1--850, 0	850,1-870, 0	870,1-895, 0	Более 895,0					
15 °С	Не более 834,5	834,6-854, 4	854,5-874, 4	874,5-899, 3	Более 899,3					

Группы нефти

По степени подготовки нефть подразделяют на группы **1—3**

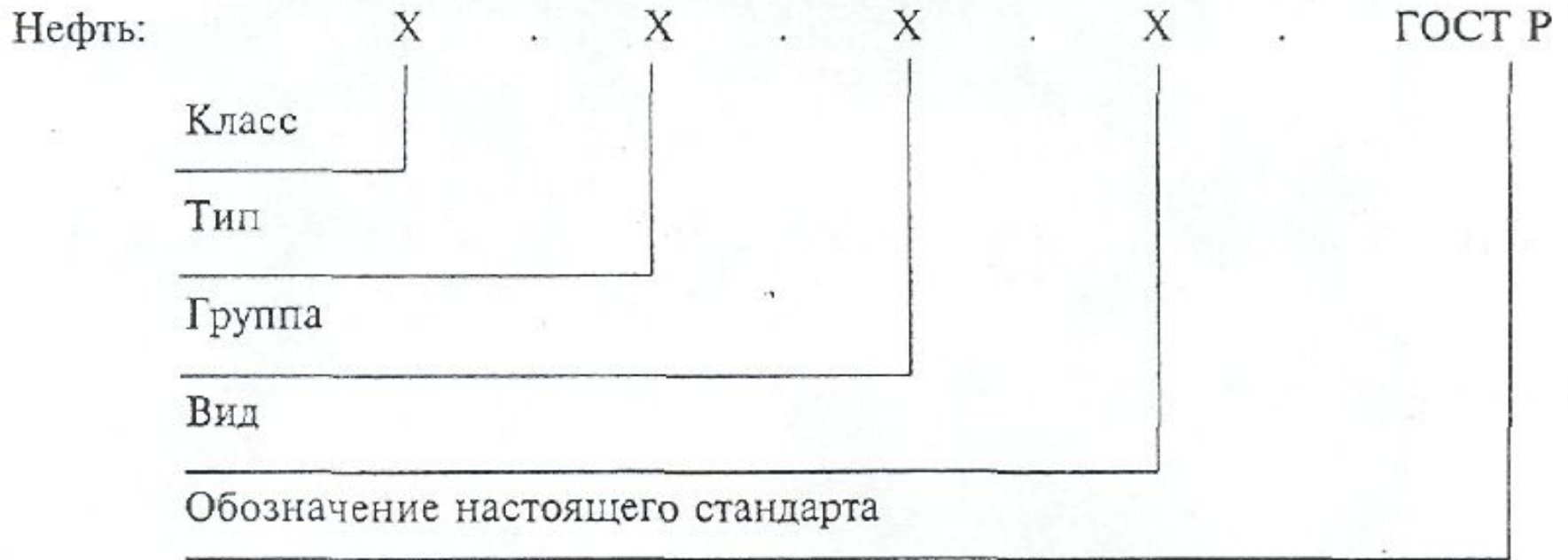
Параметр	Норма для нефти группы		
	1	2	3
1 Массовая доля воды , %, не более	0,5	0,5	1,0
2 Концентрация хлористых солей , мг/дм ³ , не более	100	300	900
3 Массовая доля механических примесей , %, не более	0,05	0,05	0,05
4 Давление насыщенных паров , кПа (мм рт. ст.), не более	66,7 (500)	66,7 (500)	66,7 (500)
5 Содержание хлорорганических соединений , млн. ⁻¹ (ppm)	Не нормируется Определение обязательно		

Виды нефти

По массовой доле сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяют на виды

Параметр	Норма для нефти вида	
	1	2
1 Массовая доля сероводорода, млн, ⁻¹ (ppm), не более	20	50
2 Массовая доля метил- и этил меркаптанов в сумме, млн, ⁻¹ (ppm), не более	40	60

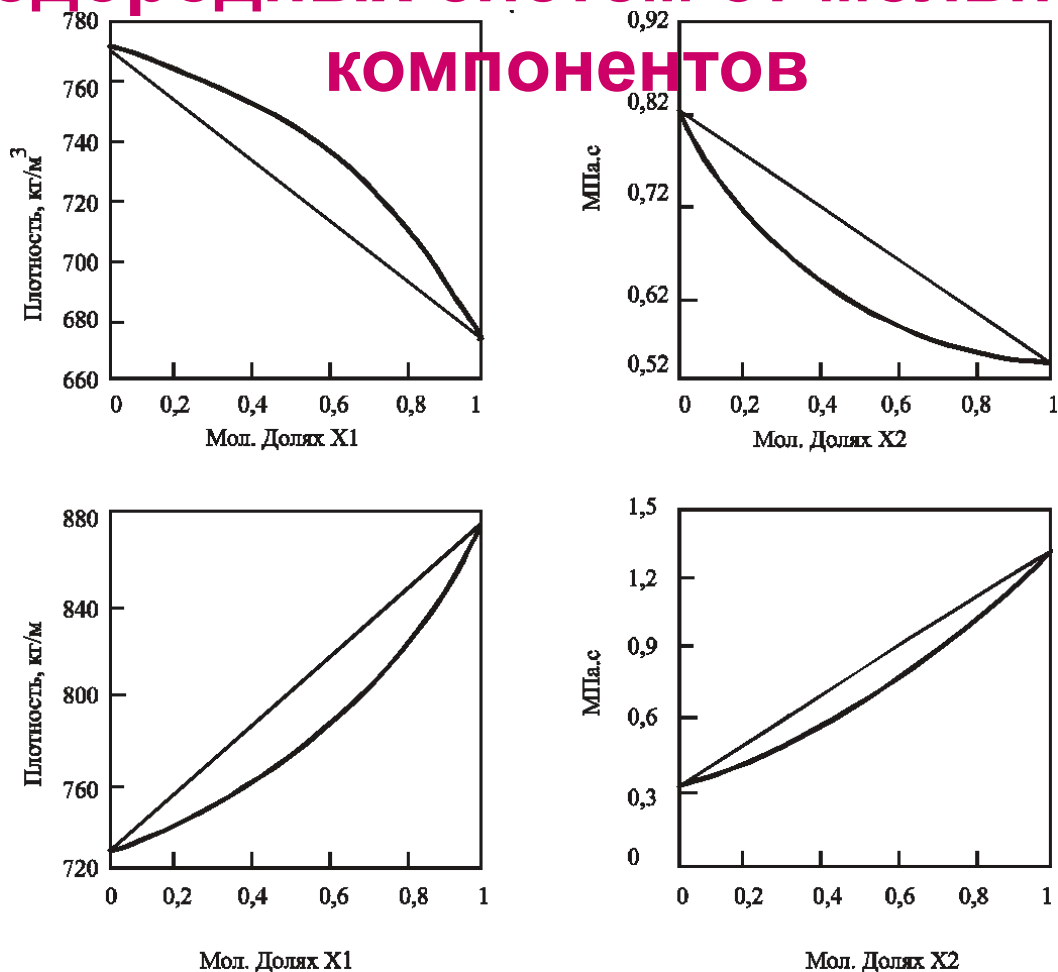
Условное обозначение нефти состоит из четырех цифр, соответствующих обозначениям **класса, типа, группы** и **вида** нефти. При поставке нефти на экспорт к обозначению типа добавляется индекс «Э». Структура условного обозначения нефти:



5 НЕФТЬ КАК ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА

В терминах физической химии нефть можно определить как многокомпонентную смесь сложного состава, способную в широком интервале значений термобарических параметров изменять агрегатное состояние и, соответственно, объемные свойства.

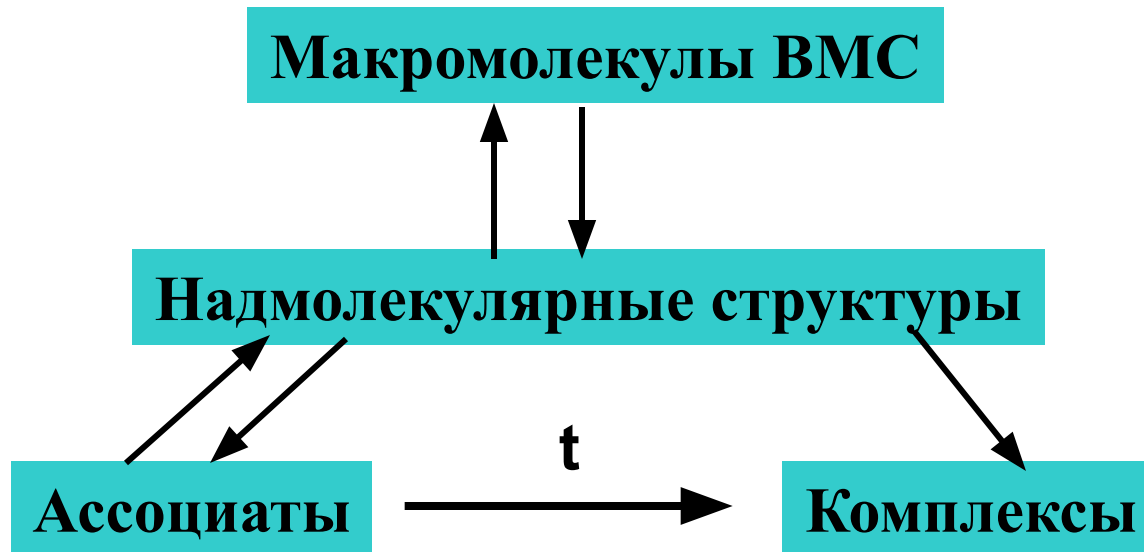
Зависимость плотности и вязкости бинарных углеводородных систем от мольной доли



Бинарные углеводородные системы: 2,2 – диметилпентан - гексадекан (а), бензол-декан (б), гексан-додекан (в), циклогексан-толуол (г)

Дисперсные системы – гетерогенные системы, состоящие из двух или более фаз с развитой поверхностью раздела между ними. Одна из фаз образует непрерывную дисперсионную среду, в которой распределена дисперсная фаза в виде мелких твердых частиц, капель жидкости или пузырьков газа.

Нефть - это сложная многокомпонентная смесь, которая в зависимости от внешних условий проявляет свойства молекулярного раствора или дисперсной системы



Надмолекулярные структуры имеют размеры $10^{-4} - 10^{-9}$ м, отличаются от макромолекул ВМС в несколько раз большей молекулярной массой, наличием поверхности раздела фаз между ними и дисперсионной средой, высокой плотностью, малой летучестью и придают нефтяной системе специфические свойства.

Система приобретает:

- структурно-механическую прочность
- неустойчивость

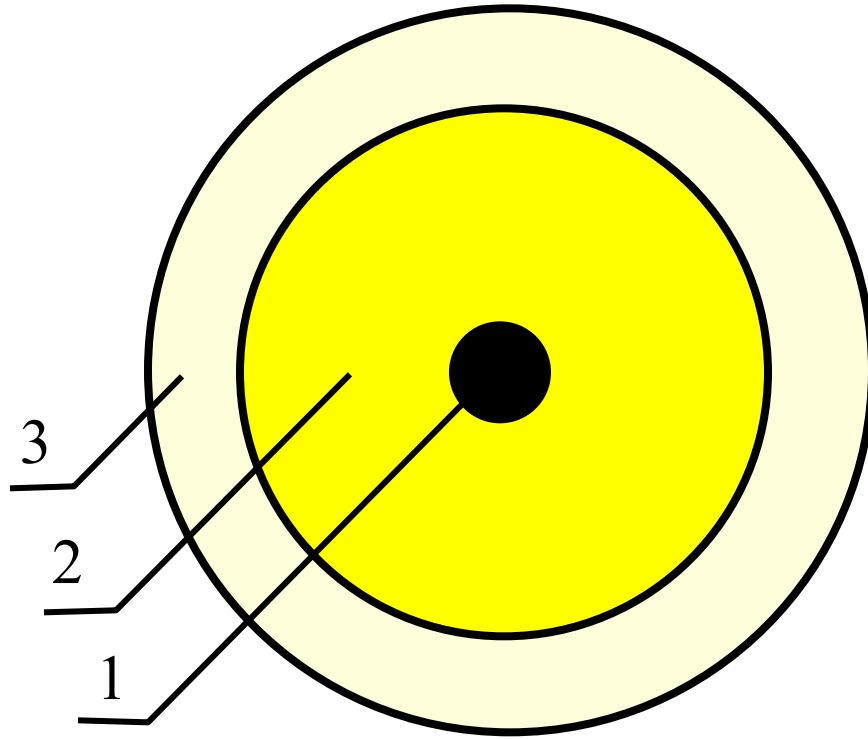
Основные понятия физико-химической механики нефтяных дисперсных систем

Цель физико-химической механики – установление закономерностей **образования** пространственных структур в дисперсных системах, а также процессов **деформации** и **разрушения** таких структур в зависимости от физико-химических и механических факторов.

Структурные единицы нефтяной дисперсной системы имеют сложное строение, обусловленное природой и геометрической формой макромолекул ВМС, поверхностными силами между ними, взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой и другими факторами.

Для описания явлений в нефтяной дисперсной системе предложена модель **сложных структурных единиц** (ССЕ).

Сложная структурная единица



1 - ядро; 2 - сольватная оболочка;
3 - промежуточный слой

ССЕ могут образовывать свободнодисперсные системы (золи) и связаннодисперсные системы (гели).

В свободнодисперсной системе частицы дисперсной фазы не связаны друг с другом и могут перемещаться под действием внешних сил (силы тяжести или броуновского движения).

Дисперсная фаза связаннодисперсных систем образует сплошной каркас (пространственную структуру), внутри которой содержится дисперсионная среда.

Под структурно-механической прочностью НДС понимается ее способность сопротивляться действию внешних сил. Чем больше силы взаимодействия макромолекул ВМС в ассоциате и между ассоциатами в системе, тем выше структурно-механическая прочность НДС.

Структурно-механическая прочность нефтяных дисперсных систем определяется толщиной сольватной оболочки вокруг надмолекулярной структуры.

Структурно-механическую прочность НДС оценивают степенью отклонения структурной вязкости μ_{\max} от динамической вязкости μ_{\min} .

При повышении температуры СМП снижается и исчезает, когда система переходит в состояние молекулярного раствора.

Под кинетической устойчивостью НДС понимается способность дисперсной фазы сохранять в течение определенного времени равномерное распределение ССЕ в дисперсионной среде).

Неустойчивость проявляется укрупнением частиц дисперсной фазы за счет их слипания (т.е. коагуляции) под влиянием межмолекулярного взаимодействия друг с другом. При этом теряется кинетическая устойчивость и происходит разделение фаз, т.е. частицы выпадают в осадок.

Одни и те же соединения, из которых состоит нефть как дисперсионная среда, по разному влияют на поведение ассоциатов различной природы в нефтяной системе.

Парафины хорошо растворяются в парафиновых углеводородах.

Твердые парафины лучше растворяются в высокомолекулярной части неполярных растворителей.

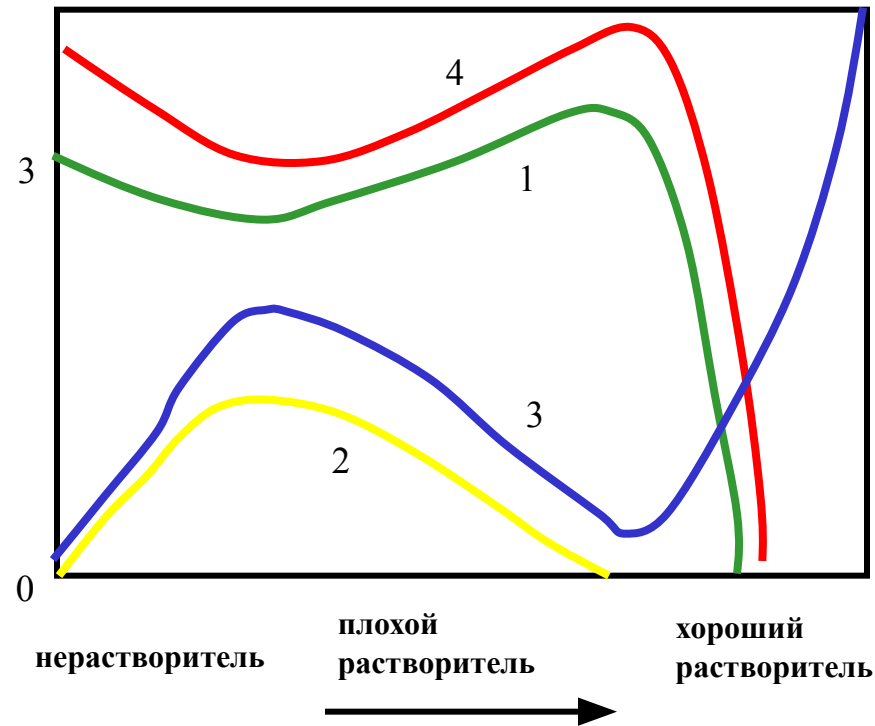
Таким образом, степень полярности дисперсионной среды по-разному влияет на размер различных по природе ассоциатов в нефтяной дисперсной системе, обуславливая различную концентрацию надмолекулярных структур в нефти.

Область условий, при которых нефтяная система является молекулярной, зависит от ее химического состава. С ростом содержания смолисто-асфальтеновых соединений область молекулярного состояния постепенно вырождается и нефтяная система становится дисперсной при любых значениях давления и температуры.

Причины возникновения нефтяных систем, содержащих ССЕ

1. Удаление из системы углеводородов, являющихся растворителями надмолекулярных структур.
2. Введение в нефтяную систему специальных добавок
3. Понижение или повышение температуры.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАТИМОЙ НЕФТЯНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ



- 1 - радиус ядра надмолекулярной структуры;
- 2 - толщина сольватного слоя;
- 3 - устойчивость;
- 4 - структурно-механическая прочность.

Процессами физического агрегирования можно управлять изменением следующих факторов:

- температура;
- давление;
- отношение структурирующихся компонентов к неструктурирующимся;
- растворяющая сила среды;
- степень диспергирования ассоциатов,

применяя различные способы:

- механические,
- электрические и
- магнитные поля,
- ПАВ,

6 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ

- Плотность
- Молекулярная масса
- Вязкость
- Температура застывания
- Поверхностное натяжение
- Давление насыщенных паров
- Температура вспышки и воспламенения
- Реологические свойства

6.1 ПЛОТНОСТЬ

Лабораторная работа

6.2 МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА

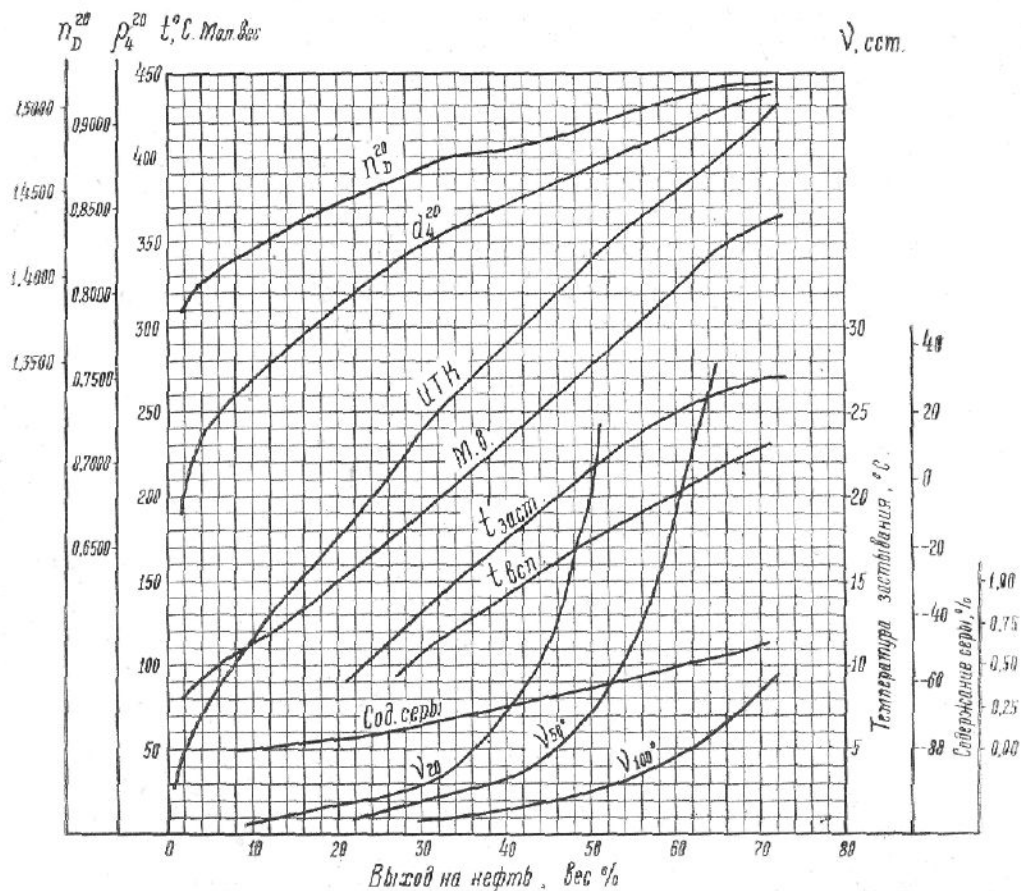
Молярная масса - важнейшая характеристика нефти. Средняя молярная масса многих нефтей 250—300.

Первый представитель жидких углеводородов нефти — пентан — имеет ММ 72. У наиболее высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти, смол и асфальтенов, ММ ~ 1200—2000 и выше.

Знание молекулярной массы нефтяных фракций необходимо при структурно-групповом анализе масляных фракций, при определении содержания непредельных углеводородов, при технологических расчетах, например, процесса сепарации нефти от газа.

Войновым показано, что для парафиновых углеводородов средний молекулярный вес (M_{cp}) зависит от их средних температур кипения (t_{cp}).

$$M = 60 + 0,3 \cdot t + 0,001 \cdot t^2 ,$$



Кривые разгонки нефти

Молярная масса - величина **аддитивная** и для смеси различных фракций может быть вычислена как отношение суммы масс компонентов смеси к сумме числа молей тех же компонентов в смеси:

$$M_{см} = \frac{m_1 + m_2 + m_3 + \dots}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \frac{m_3}{M_3} + \dots},$$

где m_i - массы компонентов, кг (г);

M_i - молярные массы тех же компонентов.

По этой формуле возможно вычислить молярную массу нефти, если известны молярные массы полученных из нее дистилятов.

При экспериментальном определении молекулярной массы нефти пользуются криоскопическим и эбулиоскопическим методами.

При определении молекулярной массы криоскопическим методом наблюдают за понижением температуры замерзания раствора исследуемого вещества в выбранном растворителе по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя (Δt) и рассчитывают молекулярную массу (M) по формуле

$$M = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta t_3}$$

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ НЕФТИ

Криоскопия (от греч. *kryos* – холод, мороз, лед, и *skopeo* – смотрю, наблюдаю) — физико-химический метод исследования жидких растворов, основанный на понижении температуры замерзания (кристаллизации) раствора по сравнению с температурой замерзания чистого растворителя.

Для любой химически чистой жидкости кристаллизация идет при постоянной температуре - температуре кристаллизации, которая совпадает с температурой плавления данного кристалла.

1883 г., французский химик Ф. М. Рауль сделал открытие:

понижение температуры замерзания, вызываемое разными растворенными веществами, взятыми в одинаковых молярных количествах, одинаково для данного растворителя.

Закон Рауля гласит:

относительное понижение парциального давления пара растворителя над разбавленным раствором неэлектролита равно молярной доле растворенного вещества.

Для многих многокомпонентных смесей закон Рауля выполняется с достаточной точностью при молярной доле растворенного вещества в пределах 0,1 – 0,5.

Понижение температуры замерзания Δt , измеряемое высокочувствительными термометрами или термопарами, связано с числом молей n растворенного вещества соотношением:

$$\Delta t = \frac{n \cdot R \cdot t_0^2}{1000 \cdot \lambda_{пл}} = n \cdot K$$

где R - универсальная газовая постоянная;

t_0 и $\lambda_{пл}$ - соответственно температура замерзания и удельная теплота плавления чистого растворителя;

K – криоскопическая постоянная растворителя.

Криоскопическая постоянная характеризует понижение температуры замерзания, вызываемое **1** молем растворенного вещества ($6,02 \cdot 10^{23}$ недиссоциированных частиц) в **1** кг растворителя.

Итак, депрессия Δt , т. е. понижение температуры замерзания растворителя при растворении в нем исследуемого вещества, пропорциональна его **молярной** концентрации **C**:

$$\Delta t = K \cdot C,$$

Тогда:

$$C = a / M = n ,$$

где a – количество вещества (нефти), г;

M – молярная масса вещества.

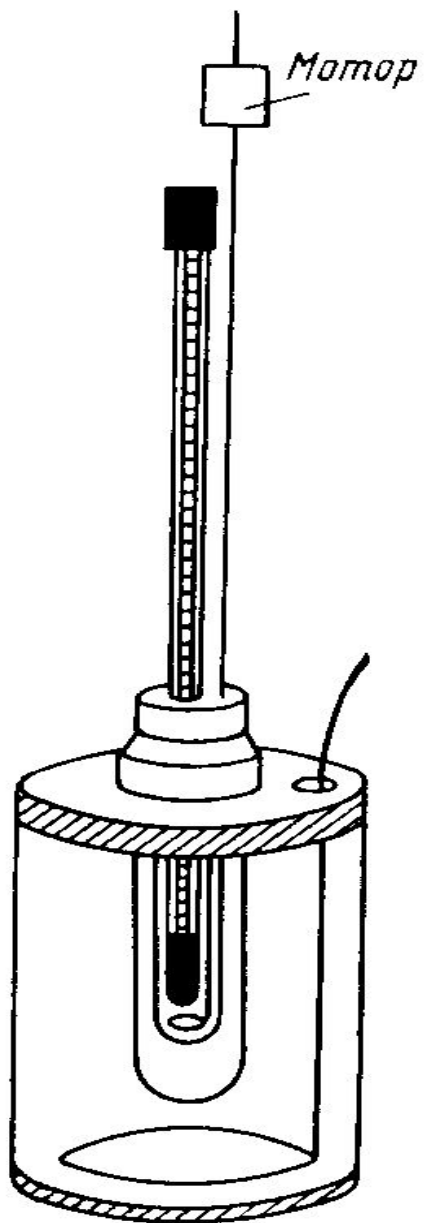
Отсюда: $M = a \cdot K / \Delta t$

Молекулярная масса и депрессия для нефти и нефтепродуктов, растворенных в бензоле

Нефтепродукт	C, масс. %	M	$\Delta t, ^\circ\text{C}$
Калинская нефть	1,59	229	0,357
Бензин	2,02	103	1,000
Лигроин	1,12	130	0,435
Керосин	1,65	168	0,502
Машинное масло	1,16	387	0,157

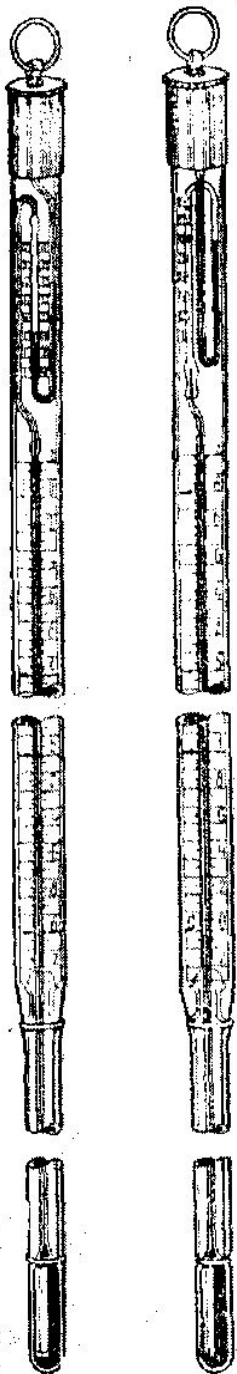
Недостатки криоскопического метода:

- ❖ закон Рауля применим к разбавленным растворам;
- ❖ в применяемых растворителях многие вещества проявляют склонность к ассоциации;
- ❖ при небольших навесках получаемая депрессия слишком мала и возможны ошибки при отсчете.



Прибор Бекмана

- 1 - пробирка с пробкой;
- 2 - пробирка с пробкой;
- 3 – охлаждающая баня;
- 4 - термометр Бекмана;
- 5- мешалка
- 6 - отвод для введения пробы.



Термометр Бекмана относится к числу **дифференциальных термометров**, позволяющих измерять не саму температуру, а ее изменение. Термометр имеет большой ртутный резервуар и особое устройство верхней части капиллярной трубки, позволяющее изменять количество ртути и измерять различные температурные интервалы.

Шкала термометра длиной около **25 см** разделена на **5** или **6** градусов калибровкой через 0,020, 0,010, или 0,005°. Температуру отсчитывают с точностью до **0,001°** при помощи лупы или зрительной трубки.

Недостаток термометров Бекмана: недостаточно точное измерение небольших изменений температуры кристаллизации или температуры кипения растворителя.

6.3 ВЯЗКОСТЬ

Лабораторная работа

6.4 ТЕМПЕРАТУРА ЗАСТЫВАНИЯ

Температура, при которой нефть в стандартных условиях теряет подвижность, называется температурой застывания.

Согласно ГОСТ 20287-74 , температура, при которой охлаждаемая в пробирке нефть не изменяет уровня при наклоне пробирки на 45° , считается температурой застывания. Точность определения составляет 2°C .

Нефть из-за многокомпонентности состава не имеет четкой температуры застывания.

Индивидуальные вещества характеризуются температурой кристаллизации.

Температура застывания нефтей изменяется в широких пределах: от **— 62** до **+35** °С. Экстремальные значения температуры застывания имеют малопарафиновая эхабинская нефть (**—62°С**) и высокопарафиновая тасбулатская нефть (**+35 °С**).

От температуры застывания нефтей и нефтепродуктов зависят условия их добычи, транспортировки, хранения и эксплуатации оборудования.

На температуру застывания нефти и нефтепродукта существенное влияние оказывает содержание парафинов, способных при соответствующих температурах к структурированию и образованию ассоциатов (надмолекулярных структур). С увеличением молекулярной массы углеводородов (особенно *n*-алканов) их ассоциирующая способность возрастает, и соответственно с утяжелением нефтяных фракций (бензиновая - дизельная – масляная - остаточная) повышается их температура застывания.

С позиций физико-химической механики нефтяных дисперсных систем **температура застывания нефти (нефтепродукта) определяется как переход из свободно-дисперсного в связанно-дисперсное (твердое) состояние.**

6.5 ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Лабораторная работа

6.6 ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ

Лабораторная работа

6.7 ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ, ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

Температурой вспышки называется минимальная температура, при которой пары нефтепродукта образуют с воздухом смесь, способную к кратковременному образованию пламени при внесении в нее внешнего источника воспламенения (пламени, электрической искры).

Большинство нефтей имеют температуру вспышки паров ниже 0 °С. Температура вспышки усть-балыкской и самотлорской нефтей равна соответственно —30 °С и —35 °С.

По температуре вспышки нефтепродукты делятся на **легковоспламеняющиеся** и **горючие**.

К легковоспламеняющимся относятся нефтепродукты, имеющие температуру вспышки паров не более 61 °С в закрытом тигле (не более 66 °С в открытом тигле). К классу горючих относятся нефтепродукты с температурой вспышки более 61 °С в закрытом тигле (более 66 °С в открытом тигле).

Легковоспламеняющимися нефтепродуктами являются моторные топлива. Так, автомобильный бензин имеет температуру вспышки в закрытом тигле —50 °С, авиационный —30 °С. В зависимости от сортности топлива для реактивных двигателей должны иметь температуру вспышки не ниже 28—60 °С, а топлива для быстроходных дизелей 35—61 °С.

Температура вспышки связана с **температурой кипения** исследуемого вещества. Для индивидуальных углеводородов эта зависимость по Орманди и Кревину выражается равенством:

$$T_{\text{всп}} = K \cdot T_{\text{кип}}$$

где $T_{\text{всп}}$ — температура вспышки, К; K — коэффициент, равный 0,736; $T_{\text{кип}}$ — температура кипения, К.

Температура вспышки — величина неаддитивная. Опытное ее значение всегда ниже рассчитанного по правилам аддитивности среднеарифметического значения температур вспышек компонентов, входящих в состав смеси. Это объясняется тем, что температура вспышки зависит, главным образом, от давления пара низкокипящего компонента, а высококипящий компонент служит передатчиком тепла.

Пример: попадание 1 % бензина в смазочное масло снижает температуру вспышки от 200 до 170°С, а 6 % бензина снижают её почти вдвое.

Температурой воспламенения называется минимальная температура, при которой пары испытуемого продукта при внесении внешнего источника воспламенения образуют устойчивое незатухающее пламя.

Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки, часто довольно значительно — на несколько десятков градусов.

Температура воспламенения дизельных топлив находится в пределах **57—119°C**.

Температурой самовоспламенения называется минимальная температура, при которой пары нефтепродуктов в смеси с воздухом воспламеняются без внешнего источника воспламенения.

На этом свойстве нефтепродуктов основана работа дизельных двигателей внутреннего сгорания.

Температура самовоспламенения выше температуры вспышки на несколько сот градусов.

Температура самовоспламенения нефтепродукта с увеличением его молекулярной массы уменьшается: если бензины самовоспламеняются при температурах выше 500°C , то дизельные топлива - при $300\text{—}330^{\circ}\text{C}$.

По температурам вспышки, воспламенения и самовоспламенения оценивают пожаро- и взрывоопасность нефти и нефтепродуктов.

Нефть относят к легковоспламеняющимся жидкостям 3-го класса (ГОСТ 19433).

6.8 РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реология – наука, которая изучает механическое поведение твердо- и жидкообразных тел (реос – течение; логос – учение).

Представим, что к противоположным сторонам кубика приложена касательная сила F . Она создает численно равное ей напряжение сдвига τ . Под действием напряжения сдвига происходит деформация кубика: смещение его верхней грани по отношению к нижней на величину γ . Это смещение численно равно $\tan \gamma$ - тангенсу угла отклонения боковой грани, т.е. относительной деформации сдвига γ .

Связь между величинами напряжения сдвига τ , деформации γ и их изменениями во времени есть выражение механического поведения, которое составляет предмет реологии.

Существуют две модели жидкости:

- модель идеальной жидкости
- модель вязкой жидкости

Жидкие среды, для описания которых модель вязкой жидкости не подходит, называются **НЕНЬЮТОНОВСКИМИ**.

Неньютоновские вязкие жидкости делятся на две группы:

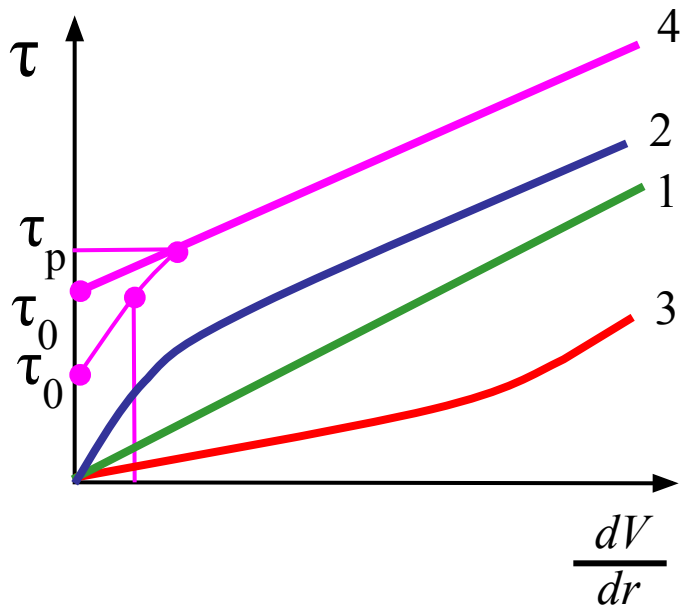
а) жидкости, обладающие начальным напряжением сдвига **τ_0** ;

б) жидкости не обладающие начальным напряжением сдвига **τ_0** .

Для неньютоновских вязких жидкостей вводится понятие *кажущейся вязкости*.

Вязкость неньютоновской жидкости не является постоянной величиной, а зависит от величины напряжения сдвига:

$$\mu^* \neq \text{const}, \quad \mu^* = f(\tau, du/dr, T)$$

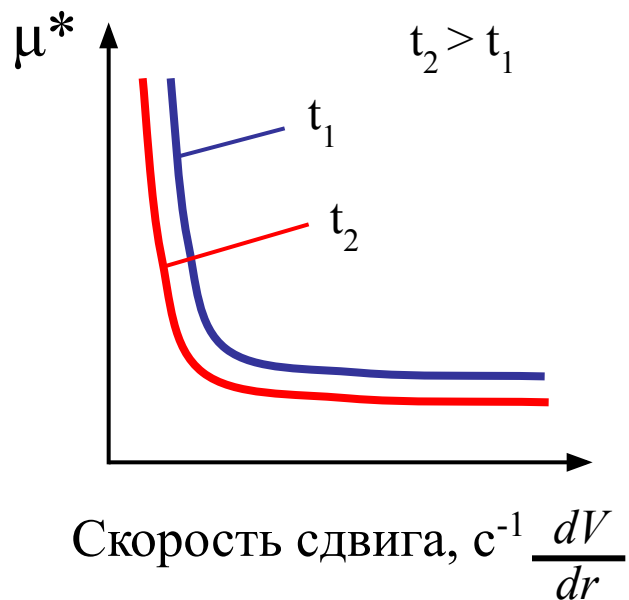


$$\tau = k \left(\frac{dv}{dr} \right)^n ,$$

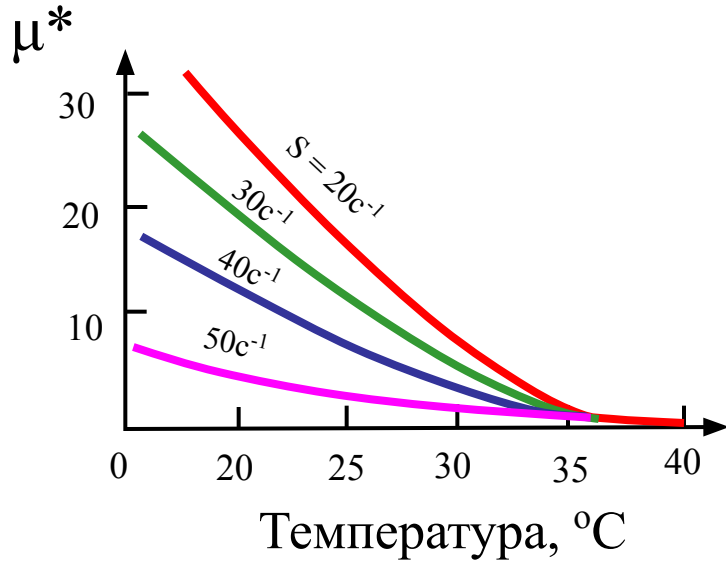
$n = 1$ - ньютоновская жидкость;
 $\text{tg } \alpha = \mu = \text{const}$;
 $n < 1$ - псевдопластичная жидкость;
 $n > 1$ - дилатантная жидкость;

- 1 - ньютоновская жидкость;
- 2 - псевдопластичная жидкость;
- 3 - дилатантная жидкость;
- 4 - вязкопластичная жидкость

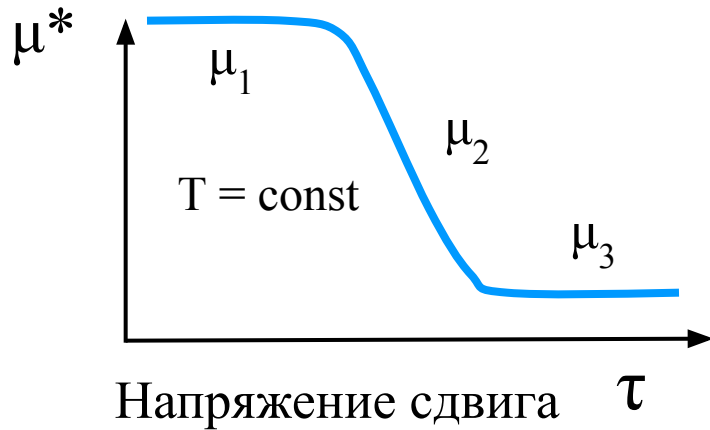
Зависимость кажущейся вязкости неньютоновской жидкости от скорости сдвига и температуры



Зависимость кажущейся вязкости неньютоновской жидкости от температуры и скорости сдвига



Кривая эффективной вязкости нефти



- Способность к самопроизвольному восстановлению структуры после ее разрушения называется *тиксотропией*.

Тиксотропные свойства нефти зависят от:

- ❖ содержания, химического состава, дисперсного состояния высокомолекулярных парафинов нефти,
- ❖ содержания и адсорбционного действия на процессы кристаллизации парафина смолисто-асфальтеновых веществ,
- ❖ температурного воздействия на нефть и др.

II. ГАЗ

7. Ресурсы и месторождения природного газа

Мировые извлекаемые запасы газа оцениваются в 113 трлн. м³.
Разведанные запасы газа:

- Россия — ~ 38 % от мировых (1 место в мире).
- Ближний и Средний Восток - ~ одна треть общемировых его запасов приходится (преимущественно нефтяной): Иран (14,2% от мировых запасов — 2 место в мире), Абу Даби (4,6 %), Саудовская Аравия (4,5 % — 3 место в мире), Катар (4,1 %), Ирак (2,4 %) и Кувейт (1,2 %).
- Азиатско-Тихоокеанский регион: Индонезия (2,5%), Малайзия (1,5 %), Китай (1 %}, Индия и Австралия (в сумме 1,2 % от мировых).
- Африка (7,5 %): Алжир (3,2 %), Нигерия (2,2 %) и Ливия (0,7 %).
- Американский континент: 14,1 % от мировых запасов, в т.ч. США — 4,1 % (4 — 5 место), Венесуэла - 2,9 %, Канада - 2,7 % и Мексика - 2,1 %.
- Западная Европа: 5,4 % от мировых запасов, в т.ч. Норвегия — 2,3 %, Нидерланды — 1,7 % и Великобритания — 0,6 %.

Уникальных (с запасом более 1 трлн. м³) месторождений природного газа в мире насчитывается 11. Из них 7 находится в России.

Уникальные месторождения	Страна	Начальные запасы, трлн м ³
Уренгойское	Россия	4
Ямбургское	Россия	3,78
Штокмановское	Россия	3
Медвежье	Россия	1,55
Заполярное	Россия	2,6
Астраханское	Россия	
Оренбургское	Россия	1,78
Манхандл — Хьюготон	США	2
Слохстерен	Нидерланды	1,65
Пассунд	Иран	1,4

7.1 КЛАССИФИКАЦИИ ГАЗОВ

Углеводородные газы принято подразделять (классифицировать) в зависимости от происхождения на следующие группы:

- 1) природные (сухие), состоящие преимущественно из метана, добываемые из чисто газовых месторождений;
- 2) нефтяные (жирные), состоящие из метана и его низкомолекулярных гомологов (C_1 — C_5), добываемые попутно с нефтью;
- 3) газоконденсатные, добываемые из газоконденсатных месторождений;
- 4) искусственные, — получаемые при переработке нефти (нефтезаводские) и твердых топлив (коксовый, генераторный, доменный и др.);
- 5) каменноугольные газы, содержащиеся в углях.

Состав газа, % об.

Месторождение	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H _{12+B}	CO ₂	H ₂ S	N ₂
Газовое								
Уренгойское	96,00	0,09	0,01	0	0,01	0,49	-	3,40
Медвежье	99,20	0,08	0,01	0,07	0,02	0,06	-	0,57
Ямбургское	95,20	0,04	0,01	0,00	0,01	0,30	-	4,00
Газлинское	92,70	3,20	0,90	0,47	0,13	0,10	-	2,50
Газоконденсатное								
Астраханское	54,15	5,54	1,68	0,93	1,57	21,55	12,60	1,98
Оренбургское	81,70	4,50	1,80	1,00	3,55	2,35	4,00	1,10
Карачаганакское	75,31	5,45	2,62	1,37	5,98	4,79	3,69	0,79
Шатлыкское	95,70	1,70	0,23	0,04	0,02	1,24	-	1,40
Нефтяное								
Туймазинское	41,00	21,00	17,40	6,80	4,60	0,10	2,00	7,10
Ишимбайское	42,40	12,00	20,50	7,20	3,10	1,00	2,80	11,00
Жирновское	82,00	6,00	3,00	3,50	1,00	5,00	-	1,50
Мухановское	30,10	20,20	23,60	10,60	4,80	1,50	2,40	6,80

Газы газовых, газоконденсатных и нефтегазовых месторождений представляют собой смесь предельных углеводородов.

Газ содержит также неуглеводородные компоненты: азот, диоксид углерода, сероводород, инертные газы - гелий, аргон и др.

Нефтяной газ является важным источником углеводородного сырья. До недавнего времени попутный газ в СССР в основном сжигался в факелах на промыслах и лишь частично использовался на местные нужды. Так, в 1991 г. при общеотраслевых ресурсах нефтяного газа в 45,1 млрд м³ было добыто 35 млрд м³ и более 10 млрд м³ сожжено в факелах и только 7,4 млрд м³ газа поставлено на переработку и компремирование.

В настоящее время нефтяной газ 1 – ой ступени сепарации используется для выработки электроэнергии на промыслах, используется как топливо в технологических целях (печи подогрева нефти) или сдается на переработку на ГПЗ.

Газ 2 – ой ступени сепарации, наиболее богатый тяжелыми углеводородами и поэтому являющийся ценным химическим сырьем, продолжает сжигаться на факелах.

Газоконденсатные залежи — это скопления в недрах газообразных углеводородов, из которых при снижении давления выделяется жидкая углеводородная фаза — конденсат (смесь углеводородов — пентана и более высоких гомологов метана).

Т.е. продукцией г/к скважины является газ и конденсат.

Нефтяная залежь: газ растворен в жидкости (нефти).

Г/к залежь: жидкость (углеводороды) растворены в сжатом газе.

В газах этих месторождений содержатся **2—5** % и более жидких углеводородов.

Содержание конденсата в газе различных газоконденсатных залежей изменяется в широких пределах: от **5—10** см³/м³ (Рудки, Пунгинское) до **300—500** см³/м³ (Русский Хутор, Вуктыл) и даже **1000** см³/м³ и более (Талалаевское).

Продукция газовой промышленности:

1. **Природные и нефтяные газы**
2. **Газообразные чистые углеводороды**
3. **Жидкие смеси углеводородов**
4. **Твердые продукты газопереработки**

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЗОВ РАЗЛИЧНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Залежь	ТУ, %	<u>Этан, %</u> $C_2 - C_4$	<u>Пропан, %</u> $C_2 - C_4$	<u>Бутаны, %</u> $C_2 - C_4$
Газовая	до 5	80 - 100	1 - 15	1 - 5
Г/ К	5 - 15	60 - 80	15 - 35	5 - 15
НефтеГ/ К	до 30	40 - 60	20 - 40	10 - 25
Нефтяная	> 30	$C_{2+B} > C_1$	$C_3 > C_2$	$C_4 > C_2$

Для дополнительной **характеристики** химического состава газов и **прогноза типа залежей** используют различные коэффициенты:

■ коэффициент «жирности» - отношение суммы гомологов метана к содержанию метана C_{2+V} / CH_4 ;

■ коэффициент обогащенности углеводородами – отношение суммы углеводородов к азоту

$$(CH_4 + C_2H_6 + V) / N_2;$$

■ коэффициент этанизации – отношение этана к пропану C_2H_6 / C_3H_8 :

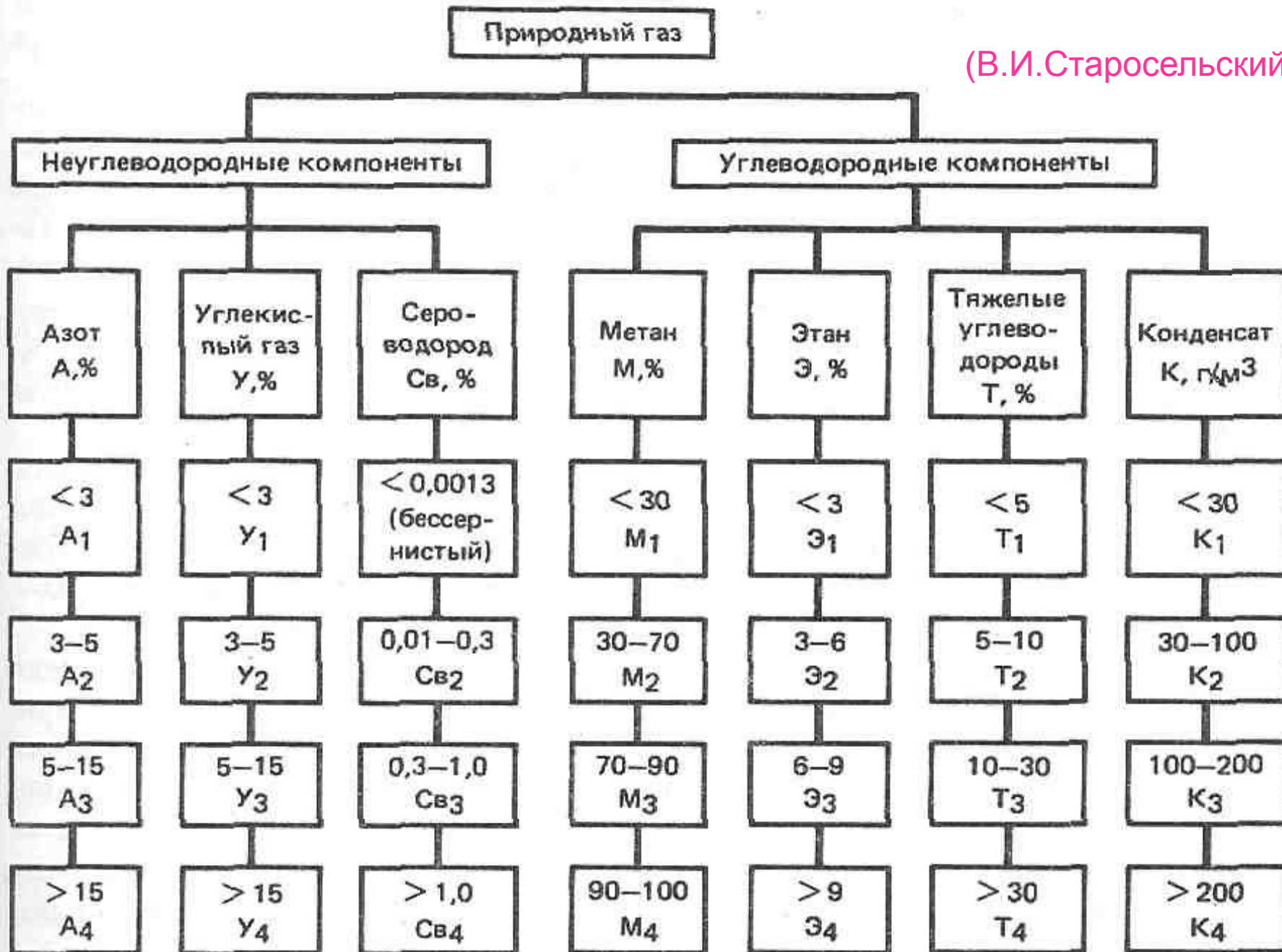
◆ 0,3 – 1,5 газ нефтяной залежи;

◆ 1 – 3 газ нефтегазоконденсатной залежи;

◆ 2 – 6 газ газоконденсатной залежи;

Классификация природных газов по содержанию полезных компонентов

(В.И.Старосельский)



НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ГАЗОВ

Азот – наиболее распространенный неуглеводородный компонент природного газа. Среднее содержание N_2 не превышает **8 %**.

Сероводород – служит источником получения газовой серы. Его концентрация в природных газах **0,01 – 25 %**. Месторождения сероводородсодержащих газов в России, общие разведанные запасы которых составляют более 4 трлн m^3 , находятся в основном в Архангельской, Оренбургской, Астраханской и Пермской областях, а также в Башкортостане.

Диоксид углерода – обычно его содержание коррелирует с содержанием сероводорода. В малосернистых и бессернистых газах концентрация CO_2 не превышает **0,5 %**, а в сернистых и высокосернистых она составляет **3 – 6,5 %**.

В группе инертных газов промышленную ценность имеет **гелий**. Для промышленного производства гелия используют природные и нефтяные газы с содержанием гелия не менее **0,2 – 0,3 %** об.

Основной источник **аргона** в осадочной толще – радиоактивный распад ^{40}K . Концентрации аргона в свободных газах **0,001 – 1,0 %** при фоновых значениях **0,01 – 0,02 %**. Максимальные концентрации аргона и гелия обычно связаны с одними и теми же месторождениями. Поэтому высокие концентрации аргона могут служить поисковым признаком гелиеносных газов.

Природные газы могут содержать **ртуть** в промышленных концентрациях. Содержание ртути изменяется в широких пределах: от $1 \cdot 10^{-8}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ **г/м³**, но всегда выше, чем в атмосфере.

По содержанию серосодержащих компонентов горючие газы делятся на:

- **слабосернистые** с содержанием сероводорода и тиоловой серы менее 20 и 36 мг/м³ соответственно, которые не подвергаются специальной сероочистке;

— **сернистые** условно подразделяемые на малосернистые, сернистые и высокосернистые, содержащие сероводород и тиоловую серу более 20 и 36 мг/м³ соответственно, подлежащие обязательной очистке от сернистых соединений и переработке последних в газовую серу.

Сероводород и диоксид углерода являются коррозионно-агрессивными компонентами газов, которые во влажной среде способствуют внутренней коррозии труб и оборудования и приводят к ухудшению топливных качеств газа. Поэтому эти примеси следует удалять перед транспортировкой и переработкой горючих газов.

НЕФТЕЗАВОДСКИЕ ГАЗЫ

При нагревании нефти до высокой температуры тяжелые углеводороды разлагаются (крекируются) с образованием легких углеводородов, в т.ч. метана и водорода.

Нефтезаводские газы, получаемые в процессе крекинга (**500** °С) содержат около **30** % метана и **60** % других углеводородов.

В нефтезаводских газах, получаемых в процессе пиролиза (**700** °С), содержание метана возрастает до **45** % за счет более глубокого разложения углеводородов.

Состав углеводородных газов процессов переработки нефти, %

Компоненты	Первичная переработка нефти	Термический крекинг мазута под давлением	Коксование		Каталитический крекинг	Пирлиз бензинового сырья	Каталитический риформинг		Гидрокрекинг тяжелого газа	Гидроочистка дизельных фракций
			замедленное	В кипящем слое			Обычный режим	Жесткий режим		
$H_2 + CO_2$	-	0,2	0,4	1,5	2,5	16,0	8,5	5,5	-	-
CH_4	—	2,5	4,5	12,5	6,0	29,3	—	—	—	—
C_2H_4	1,8	17,0	21,5	20,0	8,0	5,0	9,5	24,5	21,0	24,5
C_2H_6	—	16,0	32,5	26,5	11,0	34,4	5,0	12,5	27,0	34,0
C_3H_6	—	9,0	4,0	12,5	22,0	10,5	—	—	—	—
C_3H_8	42,2	21,5	15,0	11,0	12,5	0,2	38,0	32,0	41,0	20,5
C_4H_6	—	—	—	—	—	1,5	—	—	—	—
<i>изо</i> - C_4H_8	—	4,5	2,2	5,0	6,0	1,3	—	—	—	—
<i>н</i> - C_4H_8	—	9,8	4,4	5,0	14,0	1,2	-	—	—	—
<i>изо</i> - C_4H_{10}	16,0	5,0	7,0	0,7	14,0	-	19,0	11,0	11,0	21,0
<i>н</i> - C_4H_{10}	40,0	14,5	8,5	4,6	4,0	0,5	20,0	14,5		

Направление использования газа зависит от его состава. Газ каталитического крекинга, богатый бутиленами и изобутаном, — наилучший вид сырья для установок каталитического алкилирования. Из газов риформинга выделяют водород, точнее — водородсодержащий газ с объемной долей водорода **75—90** %.

Водородсодержащий газ используется для проведения гидрогенизационных процессов.

Из нефтезаводских газов на **газофракционирующих установках** (ГФУ) получают следующие углеводородные фракции (чистотой 96–98 %):

- **этановая фракция** — сырье пиролиза, хладагент;
- **пропановая фракция** — сырье пиролиза, хладагент, бытовой сжиженный газ, растворитель в процессе деасфальтизации остаточных продуктов;
- **изобутановая фракция—сырье** для алкилирования и производства синтетического каучука;
- **бутановая фракция** — сырье для пиролиза, производства синтетического каучука, компонент сжиженного бытового газа, добавка к автомобильному бензину для придания ему требуемого давления паров;
- **изопентановая фракция** — сырье для производства изопренового каучука, компонент высокооктановых бензинов;

Из газов, содержащих непредельные углеводороды, выделяются следующие фракции:

- **пропан-пропиленовая** — сырье для производства полимербензина, фенола и ацетона, синтетических моющих средств, бутиловых спиртов;
 - **бутан-бутиленовая** — сырье для алкилирования и полимеризации, используется в производстве синтетических каучуков, присадок к маслам, метилэтилкетона, метил-трет-бутилового эфира (МТБЭ).
-

Около 13 трлн м³ газа относится к нетрадиционным ресурсам газа на территории Сибири. Это залежи метана в Кузбассе.

КАМЕННОУГОЛЬНЫЕ ГАЗЫ

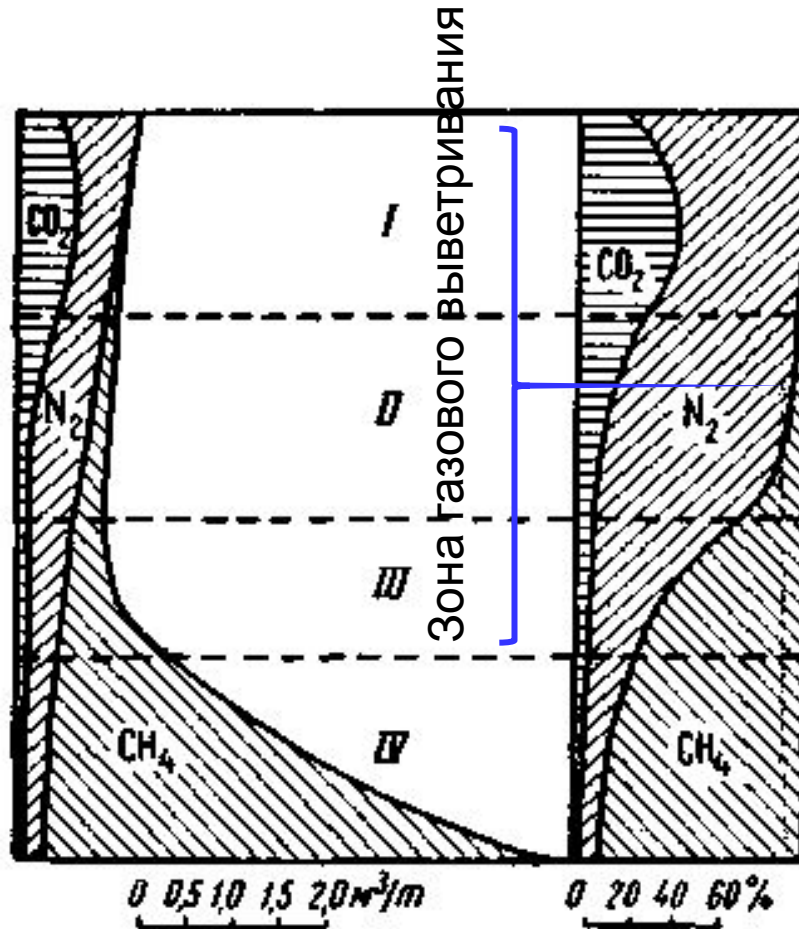
В углях различных марок содержится газ, основным компонентом которого является метан. Происхождение этого газа связано с преобразованием исходного растительного материала и дальнейшим метаморфизмом образующихся углей.

СОСТАВ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ГАЗОВ

По мере превращения бурых углей в каменные, а последних в антрациты уменьшается содержание кислорода, водорода до **3 - 1,5** % и других элементов и возрастает содержание углерода, в антрацитах оно достигает **99** % и более. Это обогащение углеродом связано с отщеплением боковых групп, более богатых водородом и другими элементами, что происходит на протяжении геологического времени при повышенной температуре в толщах горных пород. Отщепление боковых групп приводит к образованию метана и других газов из угольного вещества.

На ранних этапах превращений угольного вещества выделяется, главным образом, углекислый газ, а на последующих — метан.

Газовая зональность угольных месторождений



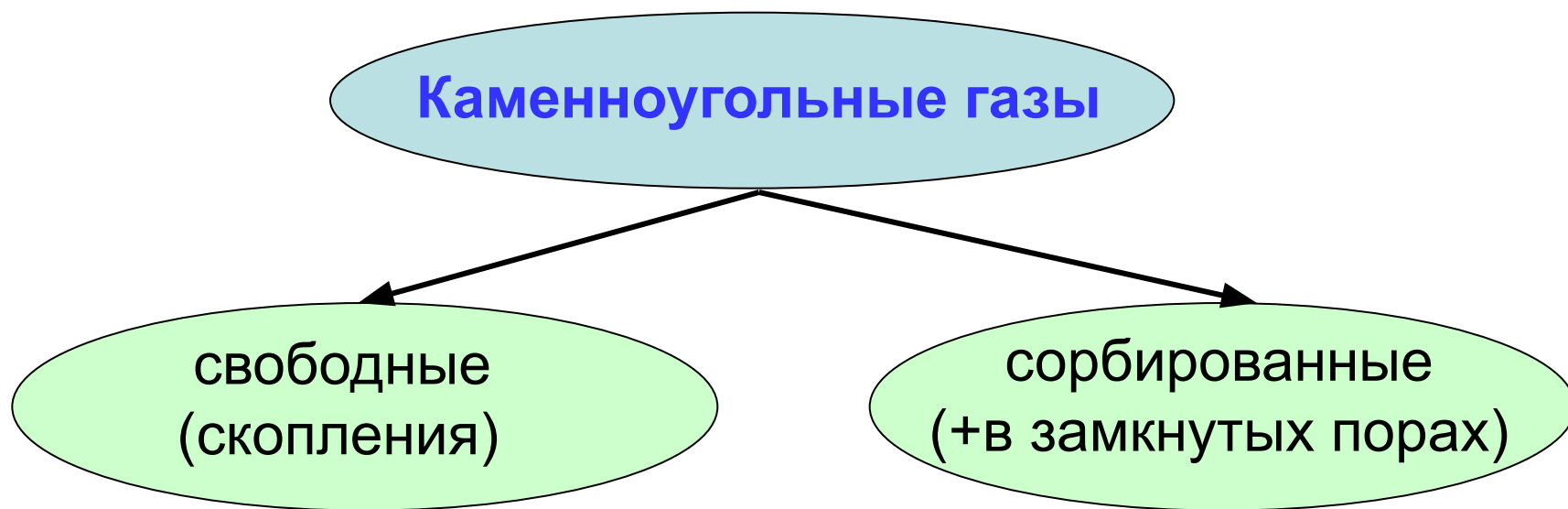
Глубины границ этих зон в разных месторождениях каменного угля неодинаковы и зависят от:

- геологических условий и
- интенсивности газообмена с атмосферой.

Характерной в этом отношении является **верхняя граница метановой зоны**, где газообмен с атмосферой уже не играет существенной роли. Выше этой границы и до земной поверхности располагается **зона газового выветривания**.

В некоторых угленосных бассейнах верхняя граница метановой зоны находится на глубине **50—200** м. Известны районы, где эта граница расположена значительно глубже (**600—800** м). В Печорском бассейне зона полной деметанизации в большинстве месторождений отсутствует. Уже в самых верхних слоях каменноугольный газ содержит заметное количество метана.

Собственно **каменноугольными газами**, т. е. образующимися при метаморфизме каменного угля, следует считать газы метановой зоны.



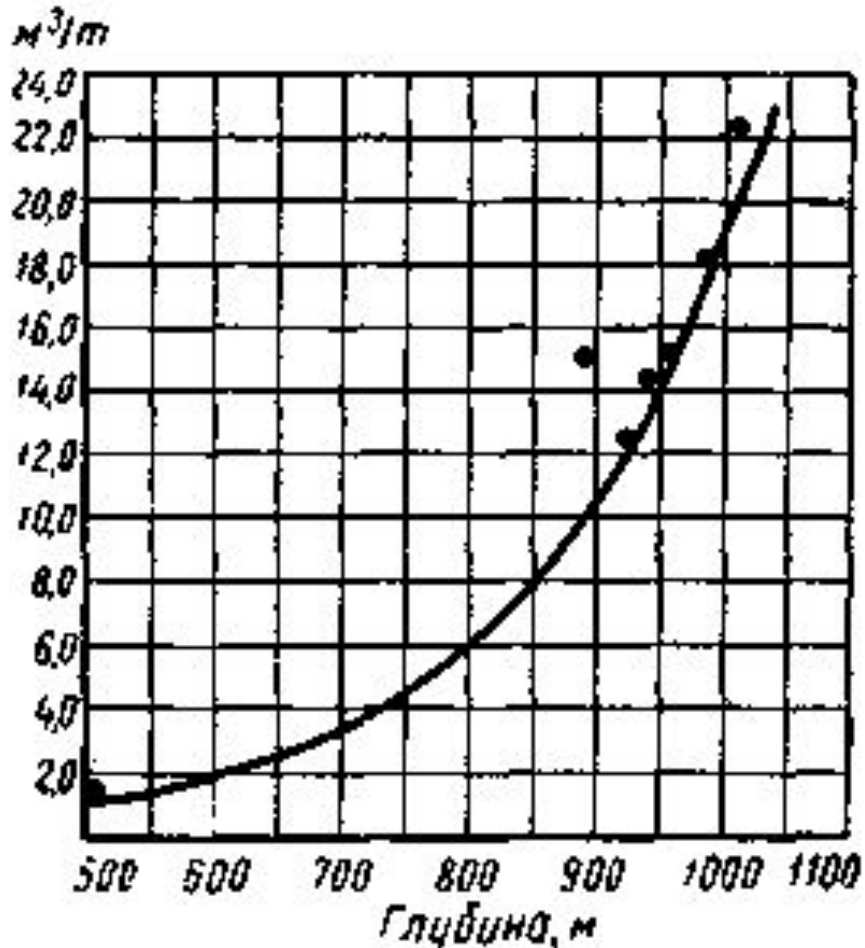
Состав газов в газовых скоплениях каменноугольных месторождений

Месторождение	Глубина вскрытия газовых скоплений, м	CH ₄	N ₂	CO ₂	ТУ
Усинское	120	99,8	0,2	0	0
Воргашорское	163	99,4	0,6	0	0
	340	86,0	13,0	1,0	0
	502	87,0	13,0	0	0
	324	99,8	0	1,2	0
	614	100,0	0	0	0
Воркутинское	—	96,2	3,8	0	
	—	97,0	3,0	0	
Нияшесырьягинское	350	69,0	31,0	0	0
	440	83,4	16,6	0	0

Содержание тяжелых углеводородов в газах угольных пластов Донбасса

Компоненты	Содержание, % об.	Частота встречаемости компонента, % проб
C_2H_6	0,10—8,52	100,0
C_3H_8	0,05—2,90	100,0
C_4H_{10}	0—1,40	74,6
C_5H_{12}	0—0,64	50,9
C_6H_{14}	0—0,43	5,3

ГАЗОНОСНОСТЬ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ



Газоносность углей, т. е. количество газа, приходящееся на единицу веса угля.

Нарастание газоносности горючей массы угля с глубиной (Донбасс)

В порах угля газ находится в свободном состоянии, большая часть газа адсорбирована углем.

Газоносность углей зависит от:

- ❖ давления,
- ❖ температуры,
- ❖ типа или метаморфизма угля.

Из основных газообразных компонентов в наименьшей степени сорбируется азот, более значительно метан и еще более углекислый газ. Сорбция углями тяжелых углеводородов еще более высока, особенно пропана, бутана и более тяжелых.

СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Знание свойств и поведения природного газа позволяет рационально решать вопросы его добычи, переработки и транспорта.

Наиболее важным является вопрос о фазовом состоянии, в котором находятся компоненты природного газа.

Рассмотрим следующие свойства природных газов и их компонентов:

- молекулярная масса;
- плотность;
- вязкость;
- теплотворная способность;
- влажность.

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА СМЕСЕЙ И СВЯЗЬ МЕЖДУ НИМИ

Массовая доля – масса i -го компонента, отнесенная к общей массе системы:

$$g_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i}.$$

Молярная (мольная) доля – число молей i -го компонента, отнесенное к общему числу молей в системе:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^n n_i}.$$

Моль – количество вещества в граммах, численно равное его молекулярной массе.

Число молей равно массе вещества m_i , деленной на молекулярную массу M_i :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}.$$

Тогда:

$$N_i = \frac{g_i}{M_i} \times \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{M_i}}, \quad g_i = \frac{N_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n (N_i \times M_i)}.$$

Объемная доля – отношение объема i -го компонента в системе к общему объему системы:

$$v_i = \frac{V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}.$$

Тогда:

$$g_i = \frac{\rho_i \times V_i}{\sum_{i=1}^n (\rho_i \times V_i)}, \quad v_i = \frac{g_i}{\rho_i} \times \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{\rho_i}}.$$

По закону Авогадро при одинаковых давлении и температуре **1 моль** любого газа занимает одинаковый объем:

при **Н.У.** – 273 К и 0,101 МПа – **22,414** л,

при **С.У.** – 293 К и 0,101 МПа – **24,055** л,

отсюда для газовых смесей:

$$v_i = N_i,$$

объемный состав является и молярным составом.

Средняя **молекулярная масса газовой смеси** может быть вычислена по ее составу:

$$M_{см} = \sum_{i=1}^n (y_i \times M_i),$$

где $y_i = v_i$ или N_i - объемная или мольная **доля** компонента;

$$M_{см} = \sum_{i=1}^n \frac{(y_i \times M_i)}{100},$$

где $y_i = v_i$ или N_i – содержание компонента в смеси **в процентах**.

Тогда весовая доля
компонента:

$$g_i = y_i \times \frac{M_i}{M_{см}}$$

Кроме того:

$$M_{см} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{g_i}{M_i}},$$

$$M_{см} = \frac{\sum_{i=1}^n (v_i \times \rho_i)}{\sum_{i=1}^n \frac{(v_i \times \rho_i)}{M_i}}.$$

7.2.1 ПЛОТНОСТЬ ГАЗОВ

Плотность газовой смеси, как аддитивное свойство, можно рассчитать по составу газа и плотности каждого компонента:

$$\rho_{см} = \sum_{i=1}^n (y_i \times \rho_i),$$

где $y_i = N_i$ или v_i в долях единицы;
 ρ_i - плотность компонента газа.

Плотность компонентов газа можно взять из справочников или рассчитать через молярный объем – объем **1** моля газа:

При нормальных условиях (Н.У.):

$$\rho_{см}^o = \frac{M_{см}}{22,4}, \quad \text{кг} / \text{м}^3$$

При стандартных условиях (С.У.):

$$\rho_{см} = \frac{M_{см}}{24,055}, \quad \text{кг} / \text{м}^3$$

Относительная плотность газа представляет собой отношение массы газа к массе такого же объема воздуха:

$$\rho^- = \frac{\rho_G}{\rho_B} = \frac{M_G}{M_B} = \frac{M_G}{28,97} = \frac{\rho_G}{1,293} = \frac{\rho_G}{1,205},$$

где **1,293** и **1,205** плотность воздуха, кг/м³, при НУ и СУ, соответственно.

7.2.3 ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ

Вязкостью или внутренним трением жидкости или газа называется **свойство**, проявляющееся в **сопротивлении**, которое жидкость или газ оказывает его сдвигу под влиянием действующей силы

Сопротивление сдвига пропорционально скорости сдвига, а не силе сдвига, как у твердых тел.

Закон течения Ньютона связывает тангенциальную силу, приложенную к жидкости (газу) и сопротивление стационарному течению:

$$F_{\tau} = \mu \cdot S \cdot \frac{dv}{dx},$$

$\frac{dv}{dx}$ — производная скорости по расстоянию называется **градиентом скорости**;

S - площадь, к которой приложена сила **F**.

Относя силу к единице площади, $\frac{F}{S}$,

из уравнения Ньютона получаем тангенциальное напряжение:

$$\tau = \mu \frac{dv}{dx}, \quad \text{откуда} \quad \mu = \frac{\tau}{\frac{dv}{dx}}.$$

Эта величина называется коэффициентом вязкости, коэффициентом внутреннего трения, динамической вязкостью или просто вязкостью.

В системе **СГС** за единицу динамической вязкости принят один пуаз (П).

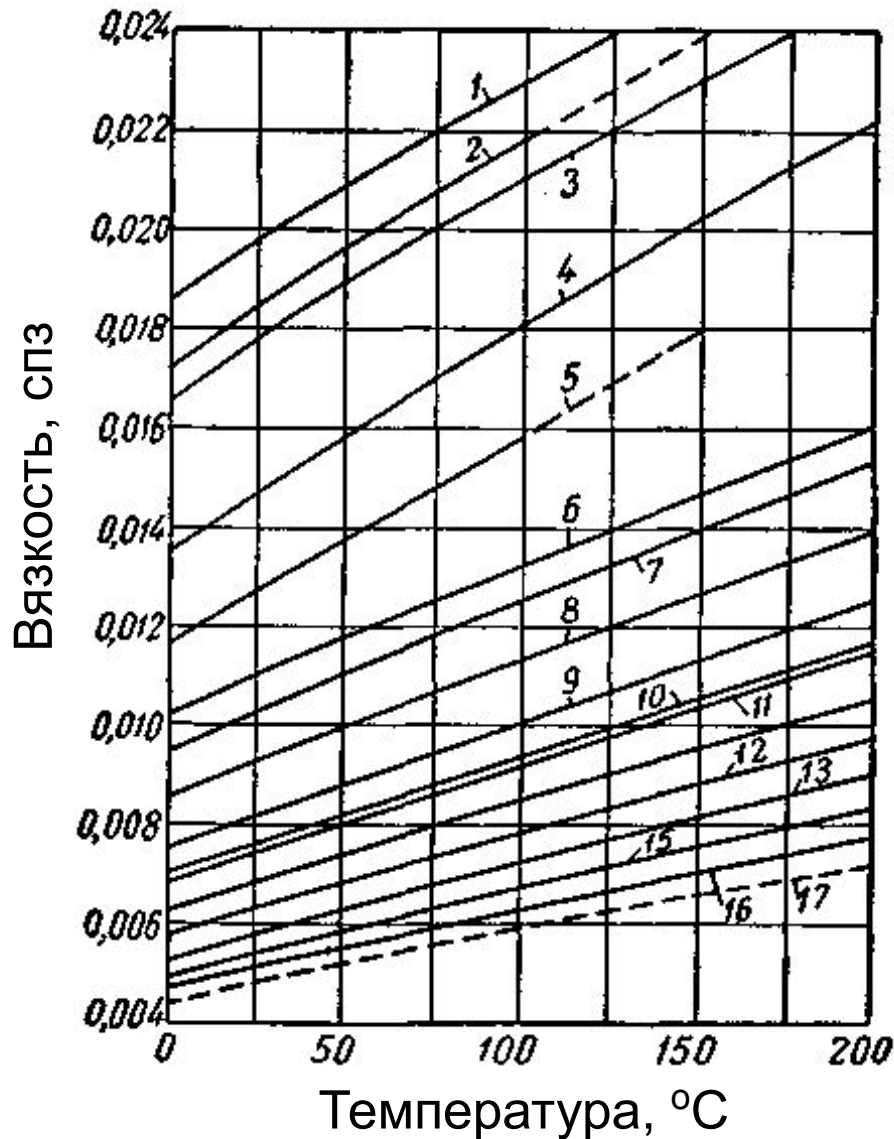
Пуаз — это динамическая вязкость жидкости, оказывающей взаимному перемещению двух ее слоев площадью в 1 см², находящихся друг от друга на расстоянии 1 см и перемещающихся друг относительно друга со скоростью 1 см/сек, силу сопротивления, равную 1 дине:

$$[\mu] = \left[\frac{\text{ДИН} \cdot \text{С}}{\text{СМ}^2} \right] = \left[\frac{\text{Г}}{\text{СМ} \cdot \text{С}} \right] = 1 \text{ пуаз}(\text{П}).$$

В системе **СИ** единица динамической вязкости имеет размерность (н·с)/м² или Па·с, мПа·с. Эта единица в **10** раз больше пуаза.

$$1 \text{ П} = 0,1 \text{ (н} \cdot \text{сек)/м}^2.$$

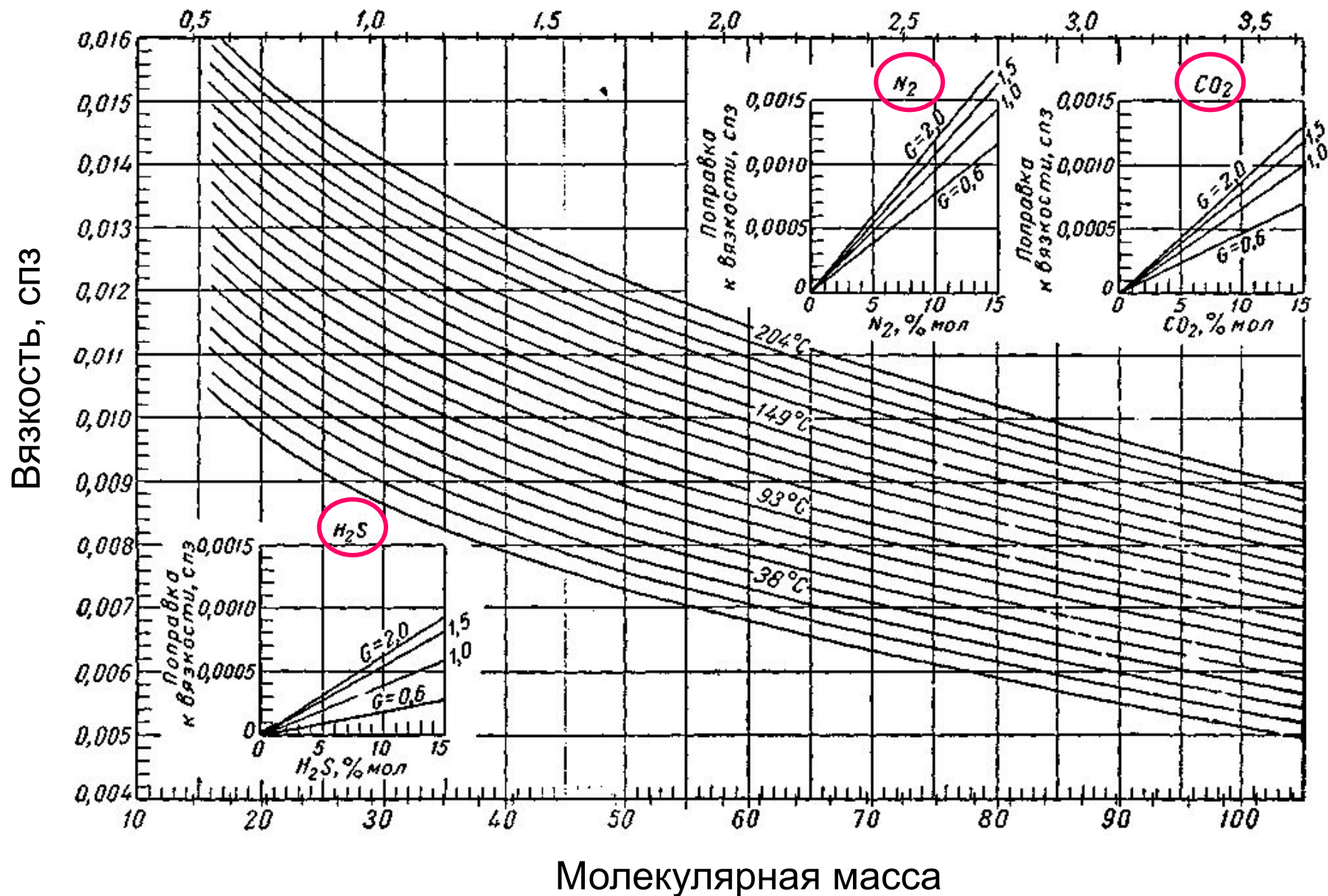
ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ



1– гелий, 2– воздух, 3– азот, 4– углекислый газ, 5– сероводород, 6– метан, 7– этилен, 8– этан, 9– пропан, 10– изобутан, 11– н-бутан, 12– н-пентан, 13– н-гексан, 14– н-гептан, 15– н-октан, 16– н-нонан, 17– н-декан

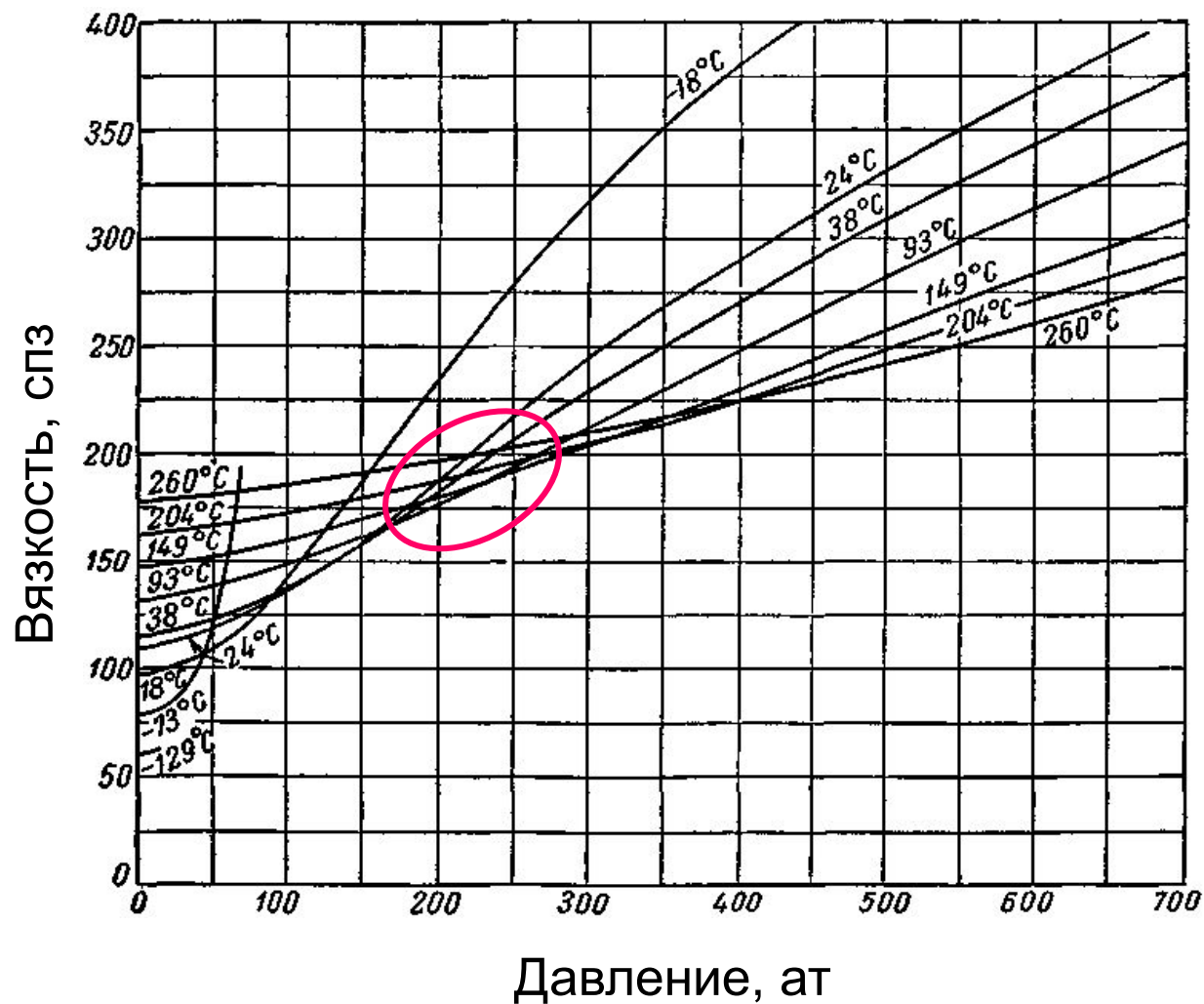
Вязкость газообразных парафиновых углеводородов при атмосферном давлении в зависимости от молекулярной массы

Относительная плотность

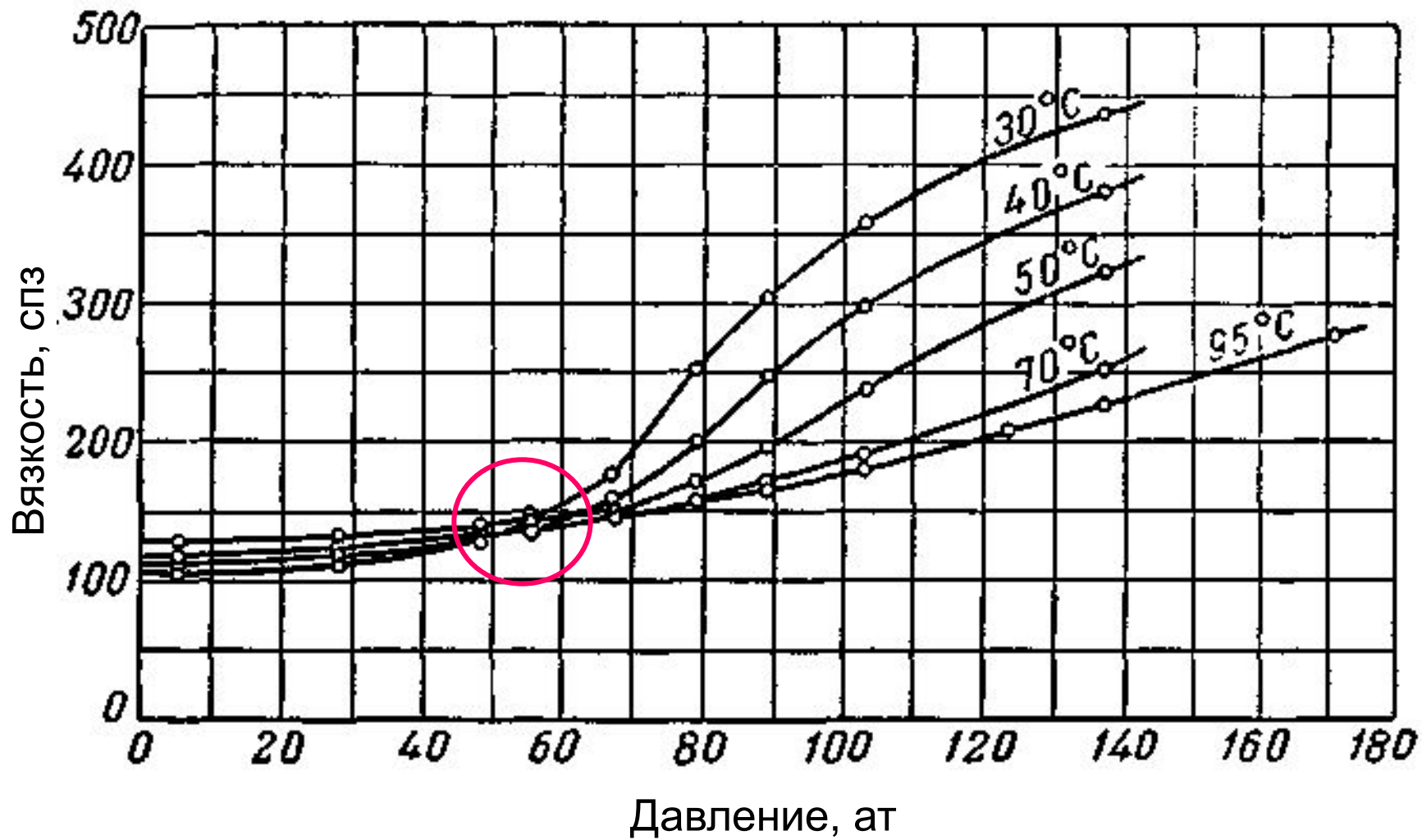


ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

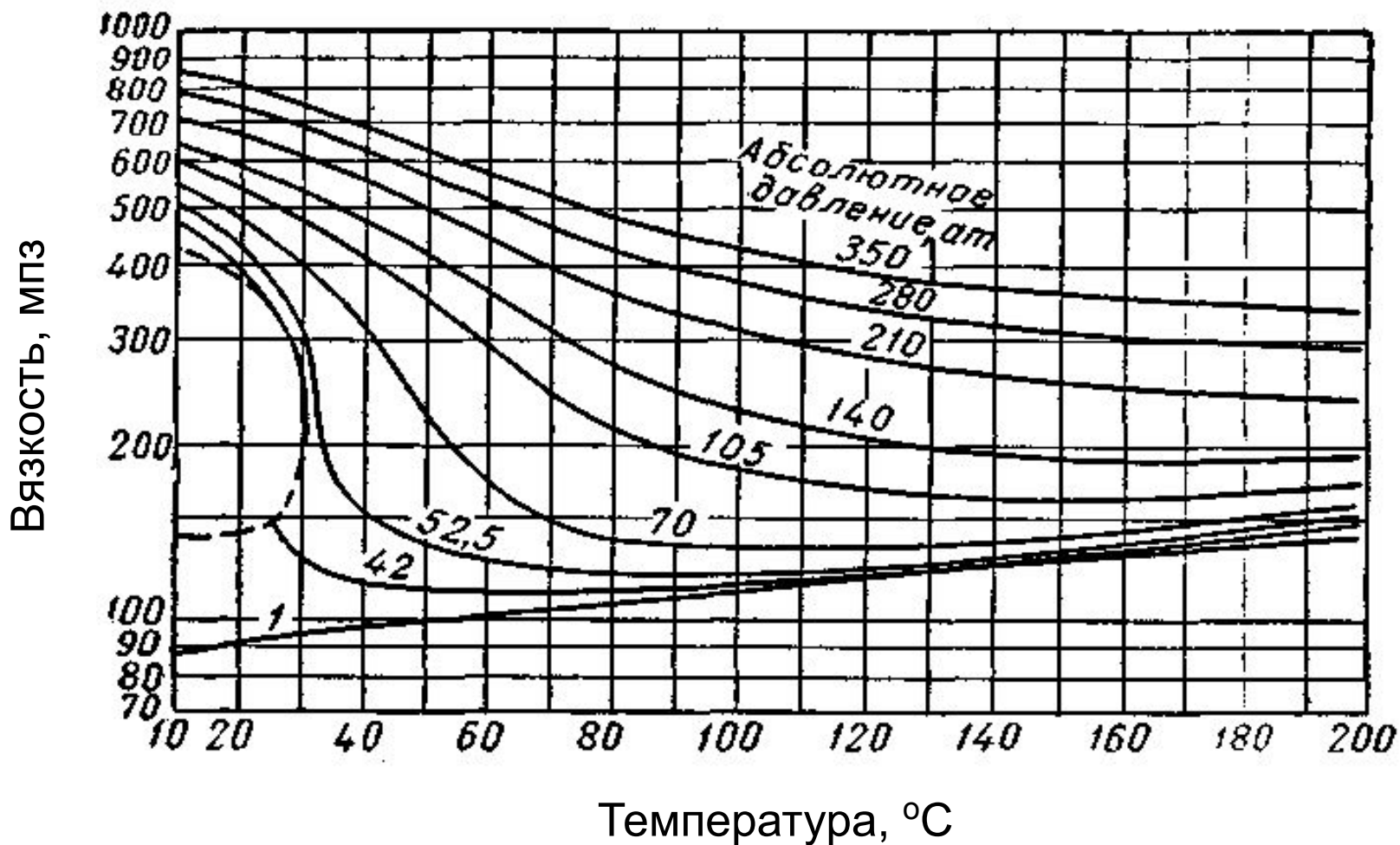
Зависимость вязкости метана от давления и температуры



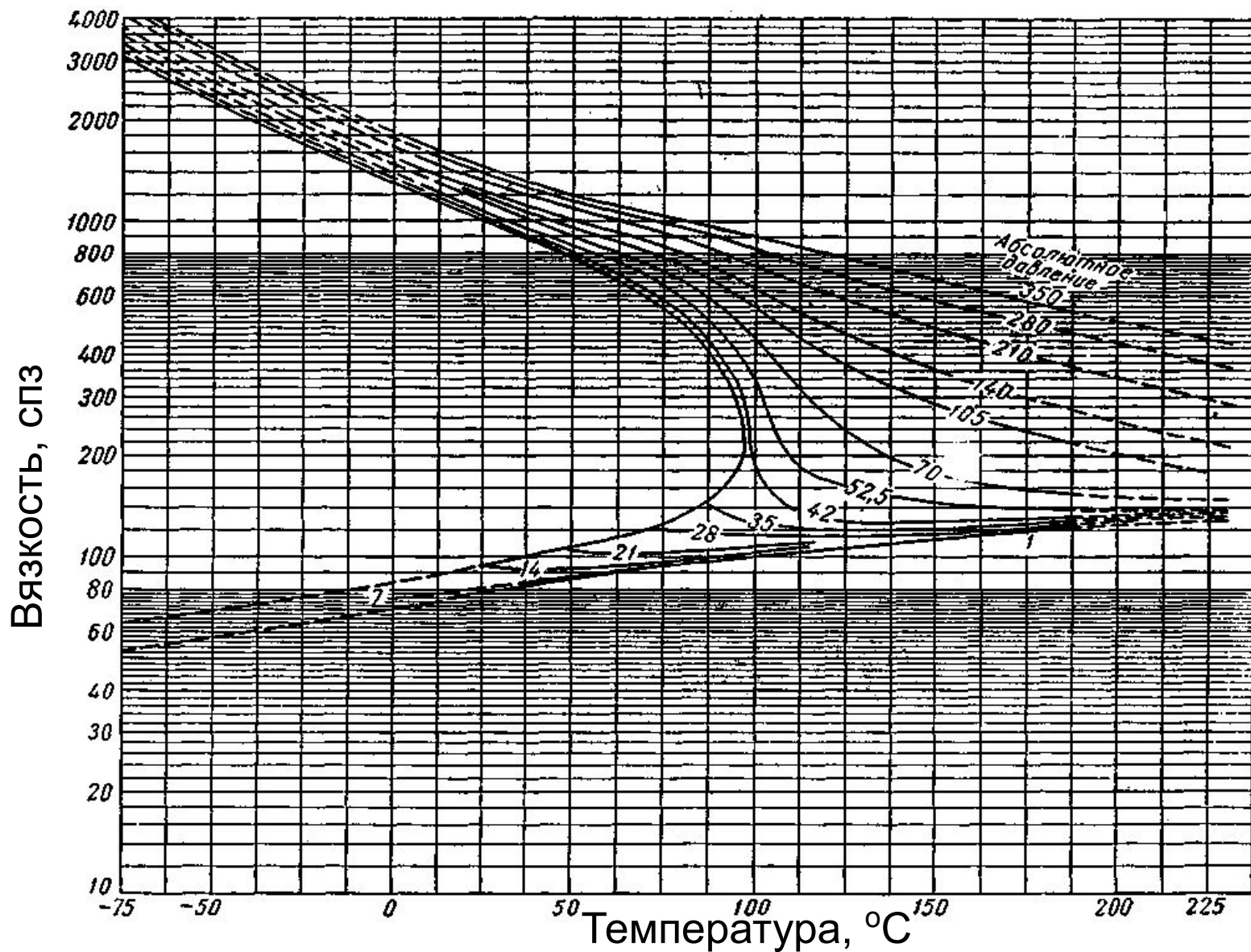
Зависимость вязкости этилена от давления и температуры



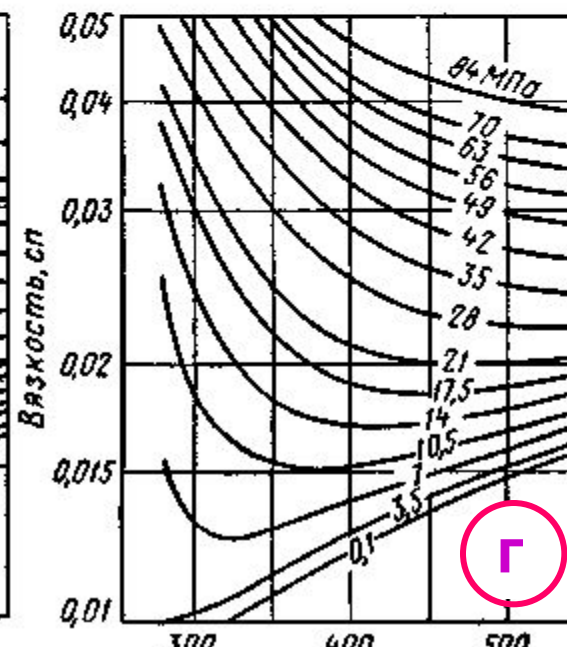
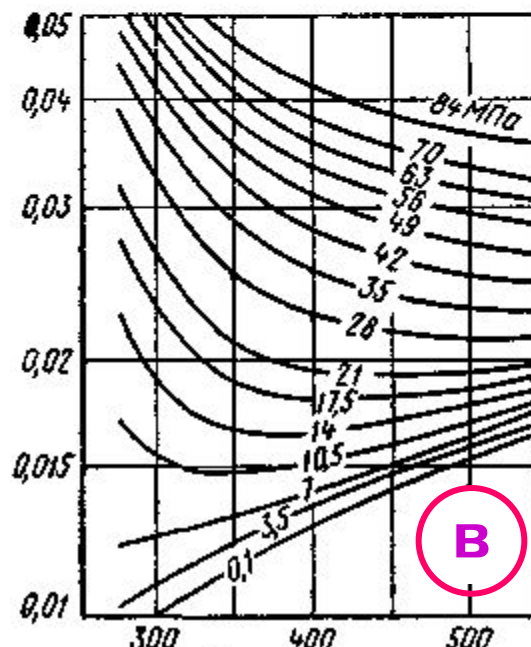
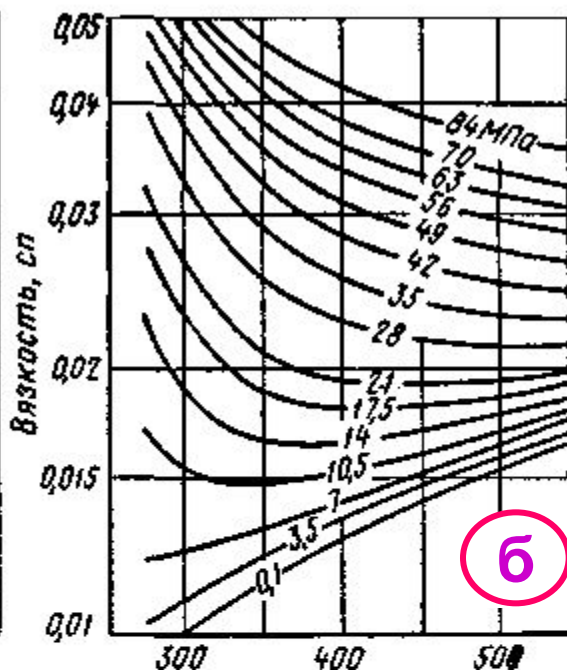
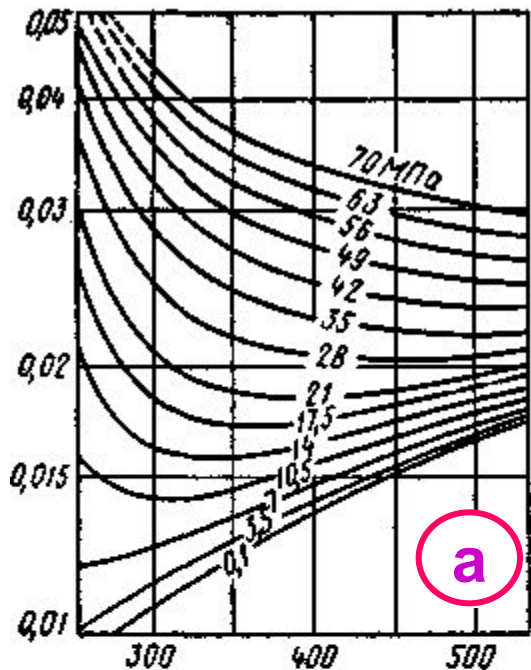
Зависимость вязкости этана от температуры и давления



Зависимость вязкости пропана от температуры и давления



ВЯЗКОСТЬ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ



Относительная плотность:
а – 0,6; б – 0,7; в – 0,8;
г – 1,0

Вязкость, спз

Температура, К

РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ

ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В аналитическом виде зависимость вязкости индивидуальных газов и паров от температуры (при атмосферном давлении) установлена Сатерлендом:

$$\mu = \mu_0 \cdot \frac{273 + C}{T + C} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2},$$

μ - вязкость газа при заданной температуре T ;

μ_0 - вязкость того же газа при 0 К;

T - абсолютная температура газа;

C - константа, зависящая от свойств газа:

$$C_{\text{CH}_4} = 170;$$

$$C_{\text{C}_2\text{H}_6} = 280;$$

$$C_{\text{C}_3\text{H}_8} = 318;$$

$$C_{\text{CO}_2} = 240; \quad C_{\text{N}_2} = 110; \quad C_{\text{Возд}} = 124.$$

Вязкость смеси газов не обладает свойством аддитивности. Вязкость газовой смеси (природный газ, нефтяной газ) при атмосферном давлении можно рассчитать, если известен ее компонентный состав:

$$\mu_{см} = \frac{\sum_{i=1}^n (\mu_i \cdot N_i \cdot \sqrt{M_i})}{\sum_{i=1}^n (N_i \cdot \sqrt{M_i})},$$

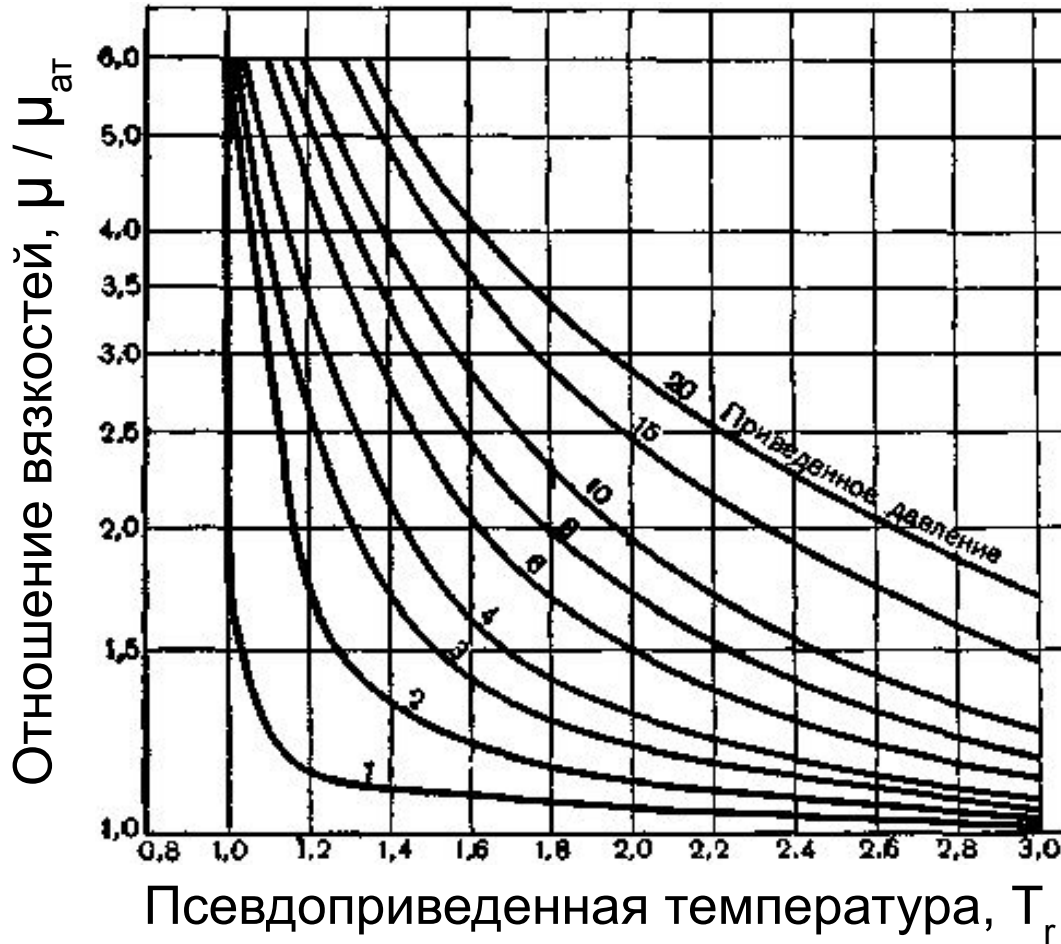
$\mu_{см}$ - вязкость смеси газов;

μ_i - вязкость i – го компонента;

N_i - молярная доля i – го компонента;

M_i - молярная масса i – го компонента.

РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ



Отношение вязкости при высоком давлении к вязкости при атмосферном давлении,

$$\frac{\mu}{\mu_{ат}}$$

является функцией приведенного давления и приведенной температуры:

$$T_r = \frac{T}{T_c}, \quad p_r = \frac{p}{p_c},$$

где T_r , p_r – псевдоприведенные температура и давление смеси газов, T , p и T_c , p_c – рабочие и псевдокритические значения температур и давлений, соответственно.

КРИТИЧЕСКИЕ И ПРИВЕДЕННЫЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

- Критической принято называть такую температуру, выше которой газ под действием давления любого значения не может быть обращен в жидкость.
- Давление, необходимое для сжижения газа при критической температуре, называется критическим.

Критические давление и температуру для смеси газов можно определить по формулам:

$$P_{кр} = P_{кр1}x_1 + P_{кр2}x_2 + \dots + P_{крn}x_n;$$

$$T_{кр} = T_{кр1}x_1 + T_{кр2}x_2 + \dots + T_{крn}x_n;$$

Некоторые физико-химические свойства компонентов природного газа

Параметр	Метан	Этан	Пропан
Молек. масса	16	30	44
$T_{кр}$, К	190,55	305,43	369,82
$p_{кр}$, кгс/см ²	46,95	49,76	43,33
Плотность при НУ, кг/м ³	0,6679	1,263	1,872
Вязкость при СУ, 10 ⁻⁶ , Па·с	1,0484	0,8720	0,7649
Теплота сгорания при 1 атм и 15 °С, ккал/кг	13264 11916	12399 11321	12032 11051

АНАЛИЗ ГАЗОВ МЕТОДОМ ХРОМАТОГРАФИИ

Газовая хроматография как эффективный метод разделения и анализа сложных смесей газов, жидкостей и твердых тел получила широкое признание в **50-х** годах прошлого столетия и с тех пор непрерывно развивается и совершенствуется.

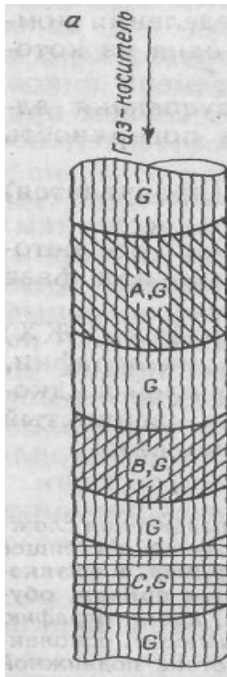
Термин «хроматография» происходит от греческих слов ***chromatos*** — цвет, окраска и ***grapho*** — пишу, описываю.

Любую разновидность хроматографии можно определить как динамический метод разделения смеси веществ, основанный на многократно повторяющемся процессе перераспределения компонентов между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых является неподвижной, а другая — подвижной:

- **неподвижная фаза** — твердый адсорбент, или суспензия адсорбента в жидкости, или жидкость, наносимая на поверхность твердого носителя.
- **подвижная фаза** (газ или жидкость) протекает вдоль слоя неподвижной фазы.

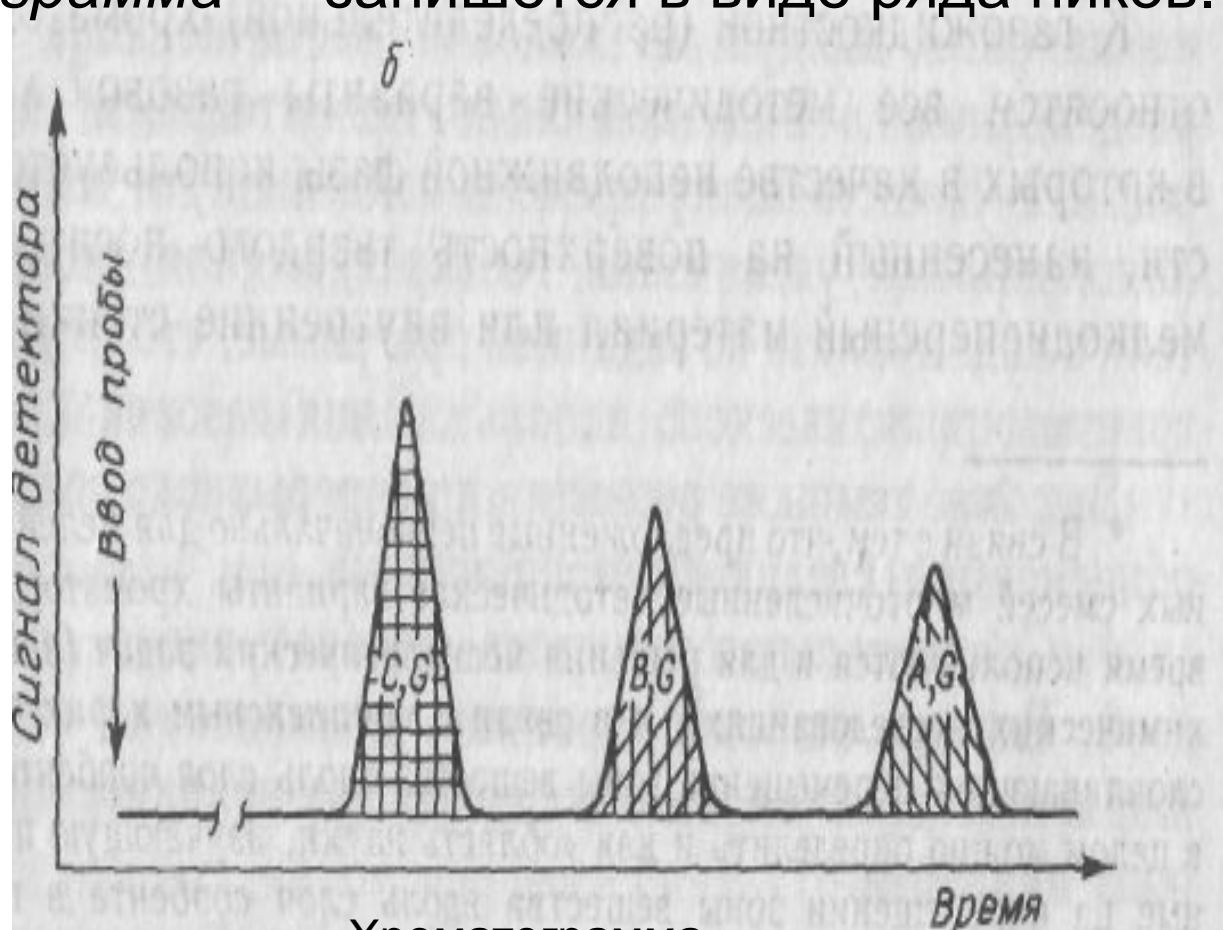
Принципиальная схема проведения газохроматографического анализа

В хроматографическую колонку, содержащую неподвижную фазу, непрерывно подают инертный газ и в этот газ-носитель перед входом в колонку вводят пробу анализируемой смеси компонентов, например **A, B** и **C**.



Вследствие специфических различий в сорбции или растворимости при движении через слой неподвижной фазы компоненты группируются в зоны.

Если на выходе из колонки регистрировать изменение во времени какого-либо физического свойства газового потока, то выходная хроматографическая кривая — *хроматограмма* — запишется в виде ряда пиков.

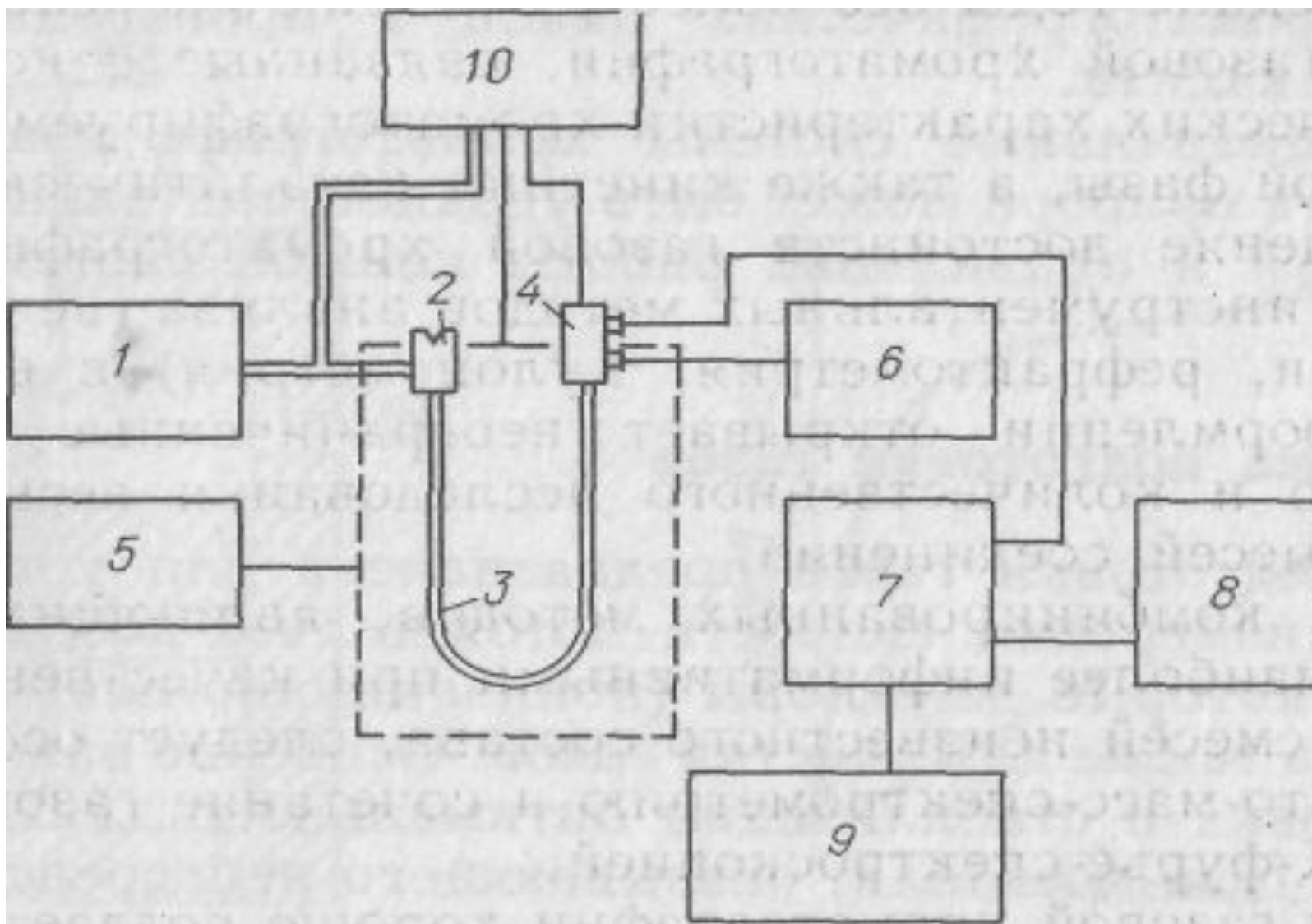


Хроматограмма

Времена выхода компонентов, отсчитываемые от момента ввода пробы до момента регистрации вершины пика, дают качественную характеристику анализируемых веществ.

Сопоставление площадей (или высот) хроматографических пиков позволяет с высокой точностью выполнять количественные определения.

Принципиальная схема газового хроматографа

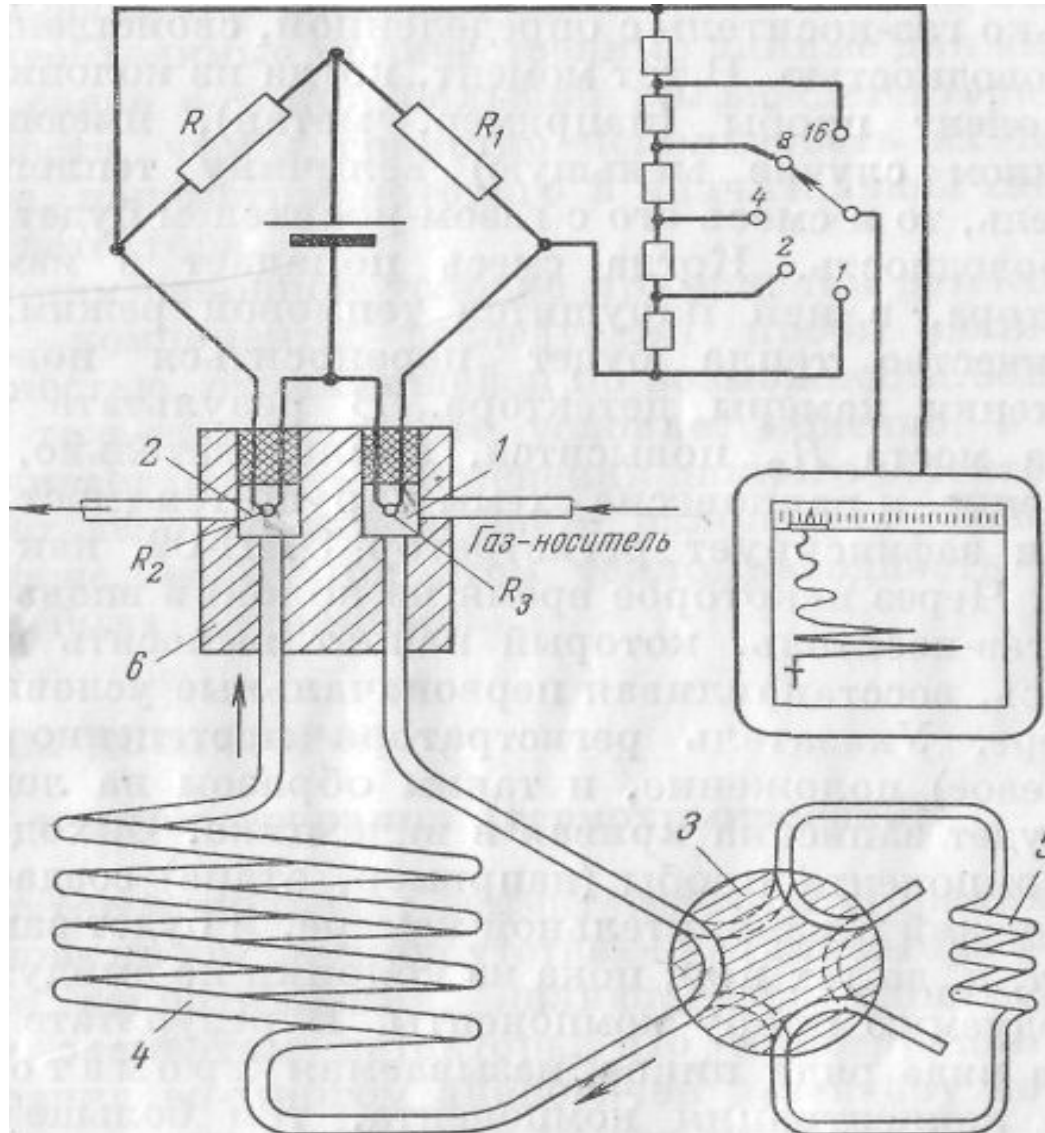


1 - система подготовки газов; 2 - дозирующее устройство; 3 - колонка; 4 - детектор; 5 - терморегулятор; 6 - блок питания детектора; 7 - усилитель; 8 - регистратор; 9 - интегратор или система обработки сигнала детектора; 10 - измерители параметров режима хроматографа (расходов газов, температур, электрического питания детекторов).

Газовые функциональные связи показаны двойной чертой, электрические - одинарной, термостатируемые элементы заключены в пунктирный контур.

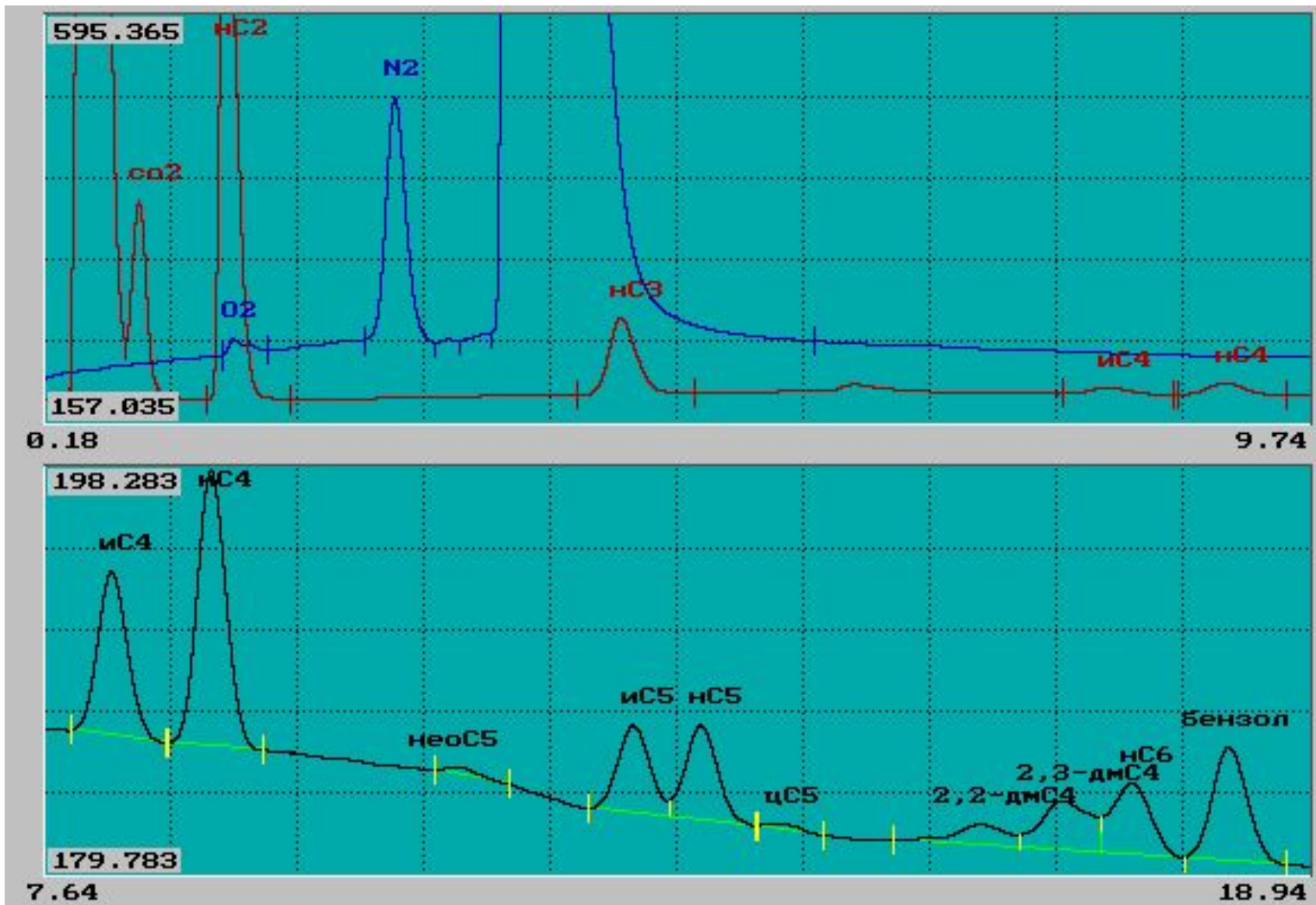
В практике наибольшее значение приобрел и имеет до настоящего времени самое широкое применение детектор по теплопроводности. В нем для обнаружения в потоке газа-носителя компонентов пробы используется различие теплопроводности газа-носителя и компонента.

Принципиальная схема хроматографа с детектором по теплопроводности





Хроматографы «Кристалл», «Кристаллюкс-4000М»



Хроматограмма природного горючего газа