

ХИМИЯ

НЕФТИ И ГАЗА

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Рябов В.Д. Химия нефти и газа. -М., 2004, 2009гг.
- 2. Корзун Н.В., Магарил Р.З. Химия нефти.- Тюмень , 2004 г.
- 3.Некозырева Т.Н. , Химия нефти и газа.- Тюмень, 2013 г.

- *Нефть* (от персидского *нефт* – вспыхивать, воспламеняться) – горючая, маслянистая жидкость со специфическим запахом от светло-коричневого (почти бесцветного) до темно-бурого (почти черного) цвета.



- В настоящее время в России действует государственный стандарт **Р 51858-2002**, в котором прописаны основные характеристики нефтей, добываемых на территории Российской Федерации.

- ***Сырая нефть*** – жидкая природная ископаемая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битума и кокса.

- ***Товарная нефть*** – нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

- Нефтегазовый комплекс является наиболее экономически значимой составной частью ТЭК. Стоимость за баррель (англ. – бочка, нефтяной объем равен $158,988 \text{ дм}^3$) товарной нефти может создать дефицит или профицит бюджета любой структуры.

- Основным нефтедобывающим регионом остается Югра. Потенциал Баженовой свиты в Югре оценен более чем в 3 млрд. т. извлекаемых запасов (при традиционных способах добычи нефтеотдача из данных коллекторов не превышает 3-8%, если применять инновационные технологии, можно дополнительно получить 1,5-2 млрд. т. нефти).
- По разведанным запасам природного газа Россия занимает 1 место в мире – 31%.

- Новые технологии открывают доступ к огромным запасам углеводородов, которые ранее считались неизвлекаемыми. За последнюю пятилетку доля сланцевого газа в США выросла в 10 раз. На долю сжиженного природного газа приходится уже треть мирового рынка. Возможность глубоководной добычи газогидратов, запасы которых в тысячи раз превышают запасы традиционных углеводородов, способна стать еще одной причиной революционных изменений в энергетике.

Теплота сгорания природных энергоносителей

Энергоносители	Теплота сгорания, МДж/кг
Угли:	
-газовые	33,28
-коксовые	35,38
-тощие	34,33
-антрацит	35,89
-бурый	22,6-31,0
Горючие сланцы	14,6-16,7
Нефть	43,7-46,2
Газ природный	32,7 МДж/м ³

- Из приведенных цифр теплота сгорания нефти имеет самое высокое значение и, вроде бы нефть, первой должна использоваться в качестве котельного топлива, но есть факт, отмеченный еще Д. И. Менделеевым «Топить нефтью – это топить ассигнациями», т.е. сжигать деньги. Факельное сжигание на промыслах углеводородного сырья имеет место по технологической необходимости, это касается попутного нефтяного газа (ПНГ). Те большие объемы ПНГ, которые сжигались еще недавно, в настоящий момент квалифицированно перерабатываются (Сибур, НОВАТЭК). Сверхнормативное сжигание на промысле ПНГ жестко наказывается штрафами.

- Для сравнения по теплоте сгорания разных энергоносителей (например газ и угли) было введено понятие **условное топливо** – теплота сгорания 1 кг или 1 м³ топлива, принята равной – 29,3 МДж или 7000 ккал.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ НЕФТИ

- Существует две основные гипотезы:
 - Органическая;
 - Неорганическая.

- Органическая.

- М.В.Ломоносов первый сделал предположение о связи между горючими полезными ископаемыми и предложил рассмотреть образование нефти (1757 г.) при воздействии повышенной температуры на биогенное органическое вещество осадочных пород, получая асфальты, нефть и «каменные масла». Подтверждение этому получили в конце XIX - начале XX веков при проведении экспериментальных химических и геологических исследований.

- К.О.Энглер (1890г.), разгоняя сельдевый жир получил темно-коричневого цвета масла, горючие газы и воду. В легкой фракции полученных масел содержались углеводороды от C_5 до C_9 , во фракции $>300^\circ C$ - парафины, нафтены, олефины и ароматические углеводороды. Возникла гипотеза образования нефти из жиров животного происхождения.

■ Н.Д.Зелинский в 1919 г. перегоняя сапропелевый ил озерный, состоявший из растительных остатков планктонных водорослей с высоким содержанием липидов, получил кокс, смолы и газ. Газ состоял из CH_4 , CO_2 , H_2 и H_2S . Смола содержала бензин, керосин и тяжелые смолистые вещества. В бензине были обнаружены алканы, нафтены и арены; в керосине преобладали циклические полиметиленовые углеводороды. Полученная смесь была сходна с природной нефтью, тяжелые фракции обладали оптической активностью.

■ И.М.Губкин считал, что источником нефти может быть органическая композиция растительно-животного происхождения. Он продолжил гипотезу, что все углеродистые ископаемые, а это нефть, газ, уголь, сланцы, образованы из остатков живых организмов, обитавших в воде и на дне водоемов:

- а) растительных: водоросли, планктон;
- б) животных: бактерии, рачки и т.д.

- Весь этот материал в природных условиях отмирал, разлагался, образуя сапропель, который под воздействием термобарических (температура и давление) условий глубин залегания образующегося пласта, через сотни тысяч лет термокаталитически превращался в нефть.
- В.И. Вернадский выявил в составе нефти азотистые соединения идентичные встречающимся в окружающим нас природном органическом мире.

- Современная органическая теория происхождения нефти дополнена тем, что исходным материалом рассматривают не только сапропель, но и органические остатки наземных растений (гумуса). В подтверждение этой гипотезы было проведено много экспериментальных работ.

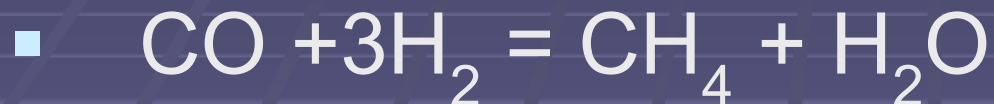
Неорганическая

- Почти 10 лет Д.И.Менделеев склонялся к органическому происхождению нефти, а в 1877 году предложил гипотезу минерального происхождения нефти (карбидная), по которой углеводороды образуются из карбидов металлов при реакции с водой, проникающей с поверхности по трещинам:



- Полученные газообразные углеводороды поднимаются вверх, где температура ниже, конденсируются и накапливаются в пористых породах. Предположение Д.И. Менделеева подтвердилось. Карбиды железа, титана, хрома, кремния найдены в глубинных породах, но их немного. Поэтому, как получить большой объем нефти, объяснить было сложно. По этой гипотезе также сложно объяснить почему из одного и того же сырья получают нефти очень разного состава, даже в одной географической точке.

- Гипотезу минерального происхождения нефти поддержал Н.А. Кудрявцев, он предполагал, что нефть синтезируется из смеси оксида углерода и водорода:



Были и оригинальные версии. В конце 19 века Н.А.Соколовым была выдвинута гипотеза космического происхождения нефти, по которой синтез углеводородов происходит из простых веществ только на первой космической стадии появления Земли.

- В основе этой гипотезы были углерод и водород в хвостах комет и углеводороды в метеоритах. Этот факт подтвердился, только неясно их происхождение.

Предполагается, что нахождение органических веществ в метеоритах к минеральной нефти из глубин Земли, никакого отношения не имеет.

- Важным доказательством органического происхождения нефти было открытие в её составе **биомолекул или биомаркеров, свойственных живому веществу:**
- Холестерин – оптически активное вещество, имеющее место в нефти и перешедшее в её состав из живого организма.

- Порфирины, состоящие из 4 пиррольных колец, образующие через атом азота комплексные соединения с металлами. Если металл железо - входят в состав гемина (красящего вещества крови). В составе порфиринов могут быть никель и ванадий, их образование из хлорофилла растений бесспорно.
- Изопреноиды – изоалканы, в молекулы которых входит повторяющееся углеводородное звено (углеродный скелет соответствует структуре изопрена).

- Наличие биомаркеров говорит о возможности происхождения нефти из органического материала, а это:

- а) белки



- б) жиры

- в) углеводы

- $\text{C}_n (\text{H}_2\text{O})_n$

**Нефть в химическом смысле
представляет собой сложную
многокомпонентную смесь,
взаиморастворимых твердых,
жидких и газообразных
углеводородов различного
химического строения**

Нефть в физическом смысле представляет собой

- Маслянистую жидкость от светло-бурого до черного цвета с характерным запахом , нерастворимую в воде, растворимую органических растворителях

Фракционный состав

Из-за сложности состава разделить нефть на индивидуальные углеводороды методом перегонки не удастся

Разделение на фракции проводят на установках первичной перегонки нефти с применением процессов дистилляции и ректификации (отбор фракций происходит по $t_{НК}$ и $t_{КК}$)

На промышленных установках
обычно выделяют фракции:

н.к. – 180°C – бензиновую;
 $180 - 240^{\circ}\text{C}$ – керосиновую;
 $240 - 350^{\circ}\text{C}$ – дизельную.

Фракции, отбираемые до 350°C ,
называются светлыми.

Остаток выше 350°C – мазут

Из него при вакуумной разгонке отбирают масляные фракции:

**$350 - 420^{\circ}\text{C}$ – легкая масляная фракция
(трансформаторный дистиллят)**

**$420 - 490^{\circ}\text{C}$ – средняя масляная
фракция (машинный дистиллят)**

**$450 - 500^{\circ}\text{C}$ – тяжелая масляная
фракция (цилиндровый дистиллят).**

Выше 500⁰С

остается самый тяжелый
остаток перегонки – гудрон

Элементный состав нефти

C – 82,5-87% (масс)

H – 11,5-14,5 % (масс)

S – до 5,3 % (масс)

N – до 1,8 % (масс)

O – до 0,05-0,35 % (масс)

**Всего в нефтях найдено более 50
элементов**

**Спектральный анализ позволил
расположить эти элементы в порядке
уменьшения их содержания –**

Ванадий

Калий

Никель

Кремний

Кальций

Железо

Магний

Натрий

Алюминий

Марганец

Свинец

Серебро

Золото

Медь

Групповой химический состав:

Углеводороды

Гетероатомные соединения

**Смолисто-асфальтеновые
вещества**

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ

Выходящая из недр Земли по скважине на поверхность нефть не является только смесью углеводородов, она выносит с собой попутный газ, воду и механические примеси .

Под **КОМПОНЕНТНЫМ СОСТАВОМ**

нефти понимают содержание в потоке, выходящем из нефтяной скважины, веществ,

различающихся фазовым состоянием (жидкость, газ)

и природой (органические или минеральные вещества).

Все эти компоненты нефти взаимно нерастворимы и образуют дисперсную систему, которая может быть подвергнута разделению.

углеводородный газ,
называемый попутным газом;
он растворен в нефти и
механически смешан с нею,
количество газа $\text{м}^3/\text{т}$ нефти
называется газовым фактором
скважины;

пластовая вода в количестве от 5 до 90% на нефть, сильно минерализованная (до 10 г/л минеральных солей), причем, чем дольше эксплуатируется скважина, тем больше воды содержит добываемая нефть в виде эмульсии;

механические примеси

(до 1% на нефть), состоящие из песчинок пластовой породы, выносимых нефтью из пласта, и незначительного количества кристалликов минеральных солей, окалин и др.

Минеральные соли

в пластовой воде находятся практически полностью в растворенном состоянии.

пластовые воды по
химическому составу
растворенных в них солей

делят на :

- хлоридно – кальциевые
- щелочные

Содержание основных солей - хлоридов различных металлов (%) в пластовых водах

Месторождение	$MgCl_2$	$NaCl$	$CaCl_2$
Самотлорское	6	59	35
Ромашкинское (Т)	6	86	8
Арланское (Б)	10	56	34