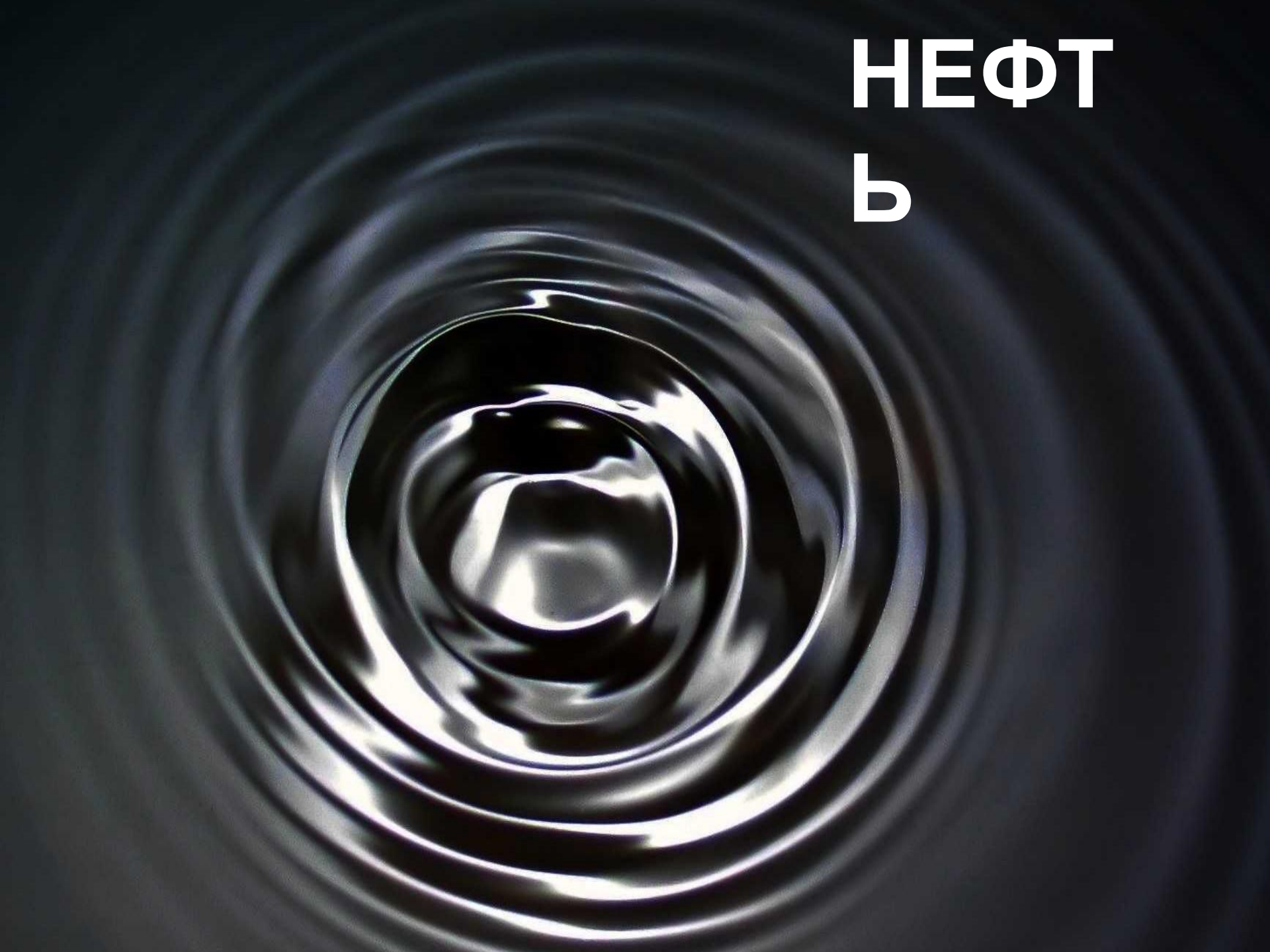


**НЕФТЬ И ГАЗ.
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И
СВОЙСТВА**

НЕФТ
Ь



НЕФТЬ: АБИОГЕННАЯ ТЕОРИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ

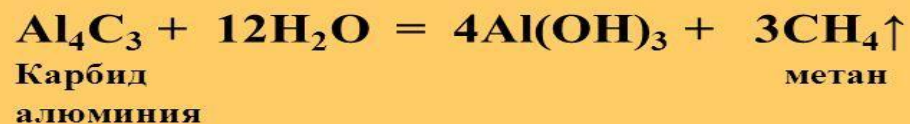
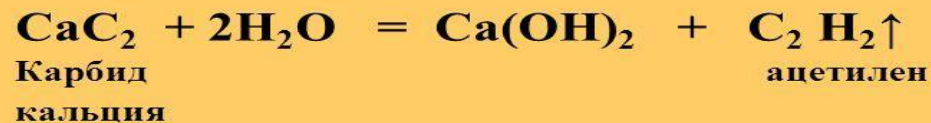
Нефть (из тур. *neft*, от персидск. нефт) — природная маслянистая горючая жидкость со специфическим запахом, состоящая в основном из сложной смеси углеводородов различной молекулярной массы и некоторых других химических соединений.

До сих пор никто не может точно сказать, каким путем образуется нефть, хотя спор об этом ведется еще с XIX века.

АБИОГЕННАЯ ТЕОРИЯ
ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕФТИ (Дмитрий Иванович Менделеев) - углеводороды (нефть и газ) образуются из неорганических соединений глубоко под землей. Во время горообразовательных процессов по трещинам, рассекающим земную кору, поверхностная **вода** просачивается в глубь Земли к металлическим массам и вступает в реакцию с **карбидами металлов**, образуя **гидроксиды металлов и углеводороды**. Затем углеводороды по трещинам поднимаются в верхние слои земной коры и формируют месторождения нефти и газа.

Согласно абиогенной теории, образования новой нефти не придется ждать миллионы лет, она вполне

Гидролиз карбидов:



Д.И. Менделеев

НЕФТЬ: БИОГЕННАЯ ТЕОРИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ

БИОГЕННАЯ ТЕОРИЯ ПРОИСХОЖДЕНИЯ НЕФТИ -

Михайло Ломоносов в середине 18 века в своем трактате «О слоях земных» писал: «Выгоняется подземным жаром из приготовляющихся каменных углей бурая и черная масляная материя ... и сие есть рождение жидких разного сорта горючих и сухих затверделых материй, каковы суть каменного масла, жидковская смола, нефть. Которые хотя чистотой разнятся. Однако из одного начала происходят».

Нефть и природный газ образовались из остатков растительных и животных организмов в ходе многоступенчатого, длящегося миллионы лет процесса.

Запасы нефти невозполняемы и все ее месторождения когда-нибудь иссякнут.

Невозполняемы, разумеется, с учетом быстротечности человеческих цивилизаций: первый алфавит и ядерную энергию разделяет не более четырех тысяч лет, тогда как для образования новой нефти из нынешних органических остатков потребуются миллионы. А значит, нашим не слишком далеким потомкам придется обходиться сперва без нефти, а затем и без газа...



М. В. Ломоносов

НЕФТЬ: ПРОИСХОЖДЕНИЕ, В ПОИСКАХ ДОКАЗАТЕЛЬСТВ

Еще в 1888 году немецкие ученые Гефер и Энглер поставили опыты, доказавшие возможность получения нефти из продуктов животного происхождения. При перегонке рыбьего жира при температуре 400°C и давлении около 1 МПа они выделили из него предельные углеводороды, парафин и смазочные масла.

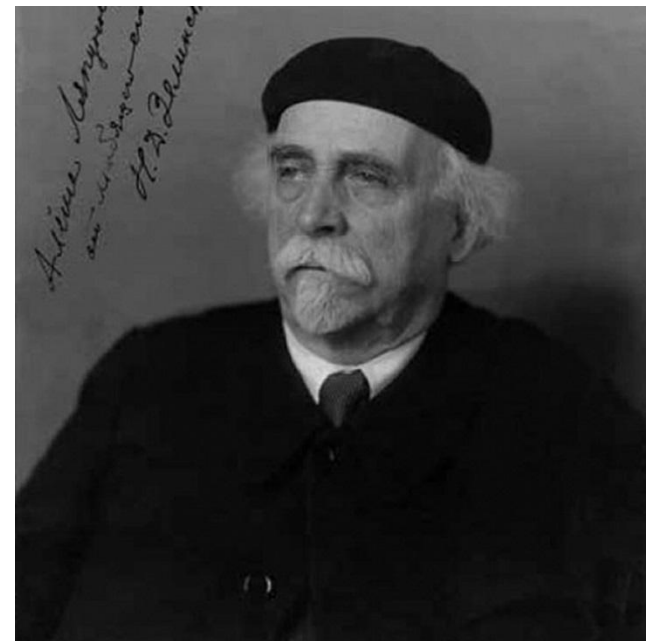
Позже, в 1919 году, академик Зелинский из органического ила со дна озера Балхаш получил при перегонке сырую смолу, кокс и газы — метан, СО, водород и сероводород. Затем из смолы он извлек бензин, керосин и тяжелые масла, опытным путем доказав, что нефть может быть получена и из органики растительного происхождения.



Г.



К. Энглер



Н. Д. Зелинский

НЕФТЬ: ПРОИСХОЖДЕНИЕ, В ПОИСКАХ ДОКАЗАТЕЛЬСТВ

Сторонникам неорганического происхождения нефти пришлось скорректировать свои взгляды: теперь они не отрицали происхождения углеводородов из органики, но считали, что их можно получить и альтернативным, неорганическим способом. Вскоре и у них появились свои доказательства. Спектроскопические исследования показали, что в атмосфере Юпитера и других планет-гигантов, а также их спутников и в газовых оболочках комет присутствуют простейшие углеводороды. Значит, если в природе идут процессы синтеза органических веществ из неорганики, ничто не мешает образованию углеводородов из карбидов на Земле.

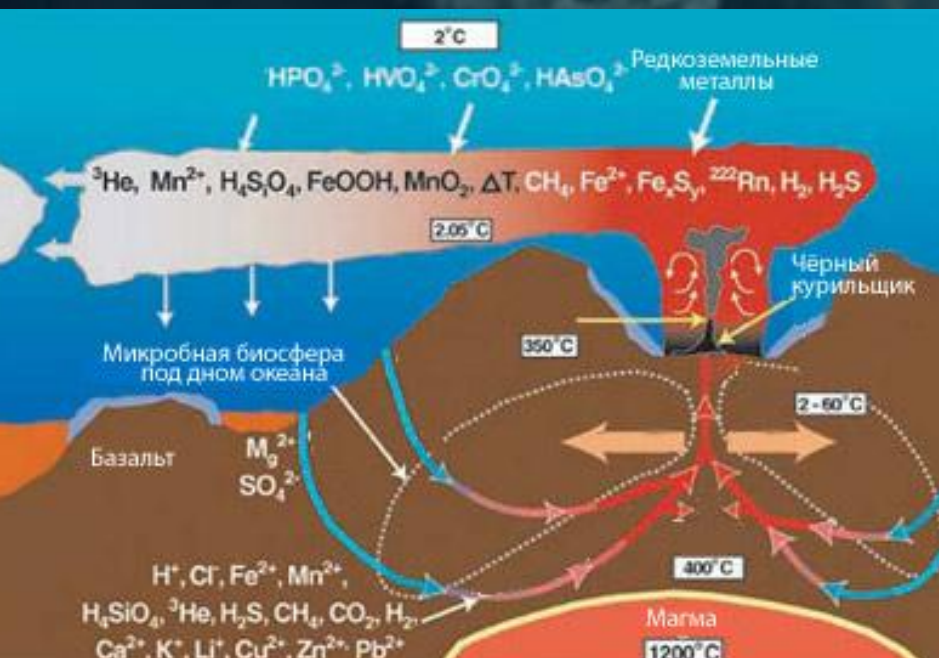
Вскоре были обнаружены и другие факты, не согласовывавшиеся с классической биогенной теорией. **На ряде нефтяных скважин запасы нефти неожиданным образом стали восстанавливаться.**

Один из первых таких парадоксов был обнаружен в месторождении нефти неподалеку от Грозного. В 1895 году одна из скважин дала грандиозный фонтан нефти, который удалось укротить лишь через 3 года, затем он иссяк и от фонтанного способа добычи нефти перешли к насосному. К началу Великой Отечественной войны все скважины сильно обводнились, и некоторые из них законсервировали. После наступления мира добычу восстановили, и, к всеобщему удивлению, почти все высокообводненные скважины начали давать безводную нефть! Спустя еще полвека ситуация повторилась. Сторонники биогенной теории находились в недоумении, тогда как «неорганики» легко объясняли этот парадокс тем, что в данном месте нефть имеет неорганическое происхождение.

Нечто похожее произошло и на одном из крупнейших в мире Ромашкинском нефтяном месторождении, которое разрабатывается уже более 60 лет. По оценкам из скважин можно было извлечь 710 млн. т нефти, однако здесь уже добыли почти 3 млрд. т нефти! Классические законы геологии нефти и газа не могут объяснить наблюдаемые факты. Некоторые скважины как будто пульсировали: падение дебитов вдруг сменялось их долговременным ростом. Пульсирующий ритм был отмечен и у многих других скважин на территории бывшего СССР.

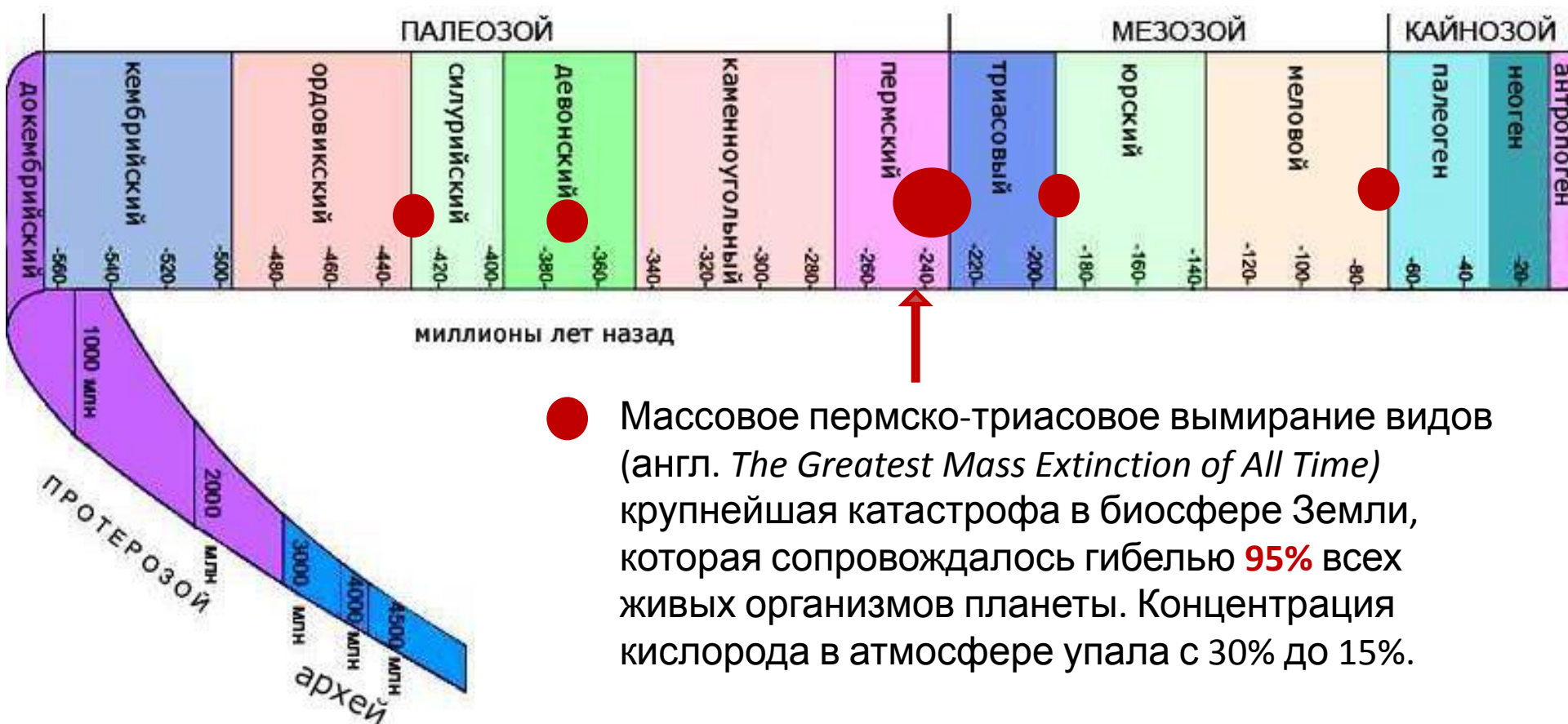
НЕФТЬ: ПРОИСХОЖДЕНИЕ, В ПОИСКАХ ДОКАЗАТЕЛЬСТВ

О происхождении нефти ученые еще спорят, а вот метан вполне может быть получен абиогенным способом. Естественное выделение метана установлено в рифтовых долинах Мирового океана через так называемые **ЧЕРНЫЕ КУРИЛЬЩИКИ** — глубинные гидротермальные источники, расположенные на срединно-океанических хребтах в земной коре. Особенность их состоит в том, что вокруг этих источников отсутствуют осадочные породы. А значит, скорее всего, метан образуется здесь минеральным путем за счет гидратации железосодержащих основных пород морскими водами с растворенным углекислым газом. Это и приводит к тому, что с океанских глубин выбрасывается темная, горячая, насыщенная минералами и метаном вода. И масштаб этого явления оценивается в 10 млн. т метана в год!



НЕФТЬ: ПРОИСХОЖДЕНИЕ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

Биогенная теория, согласно которой нефть сформировалась из остатков древних живых организмов является доминирующей мировой теорией происхождения нефти.



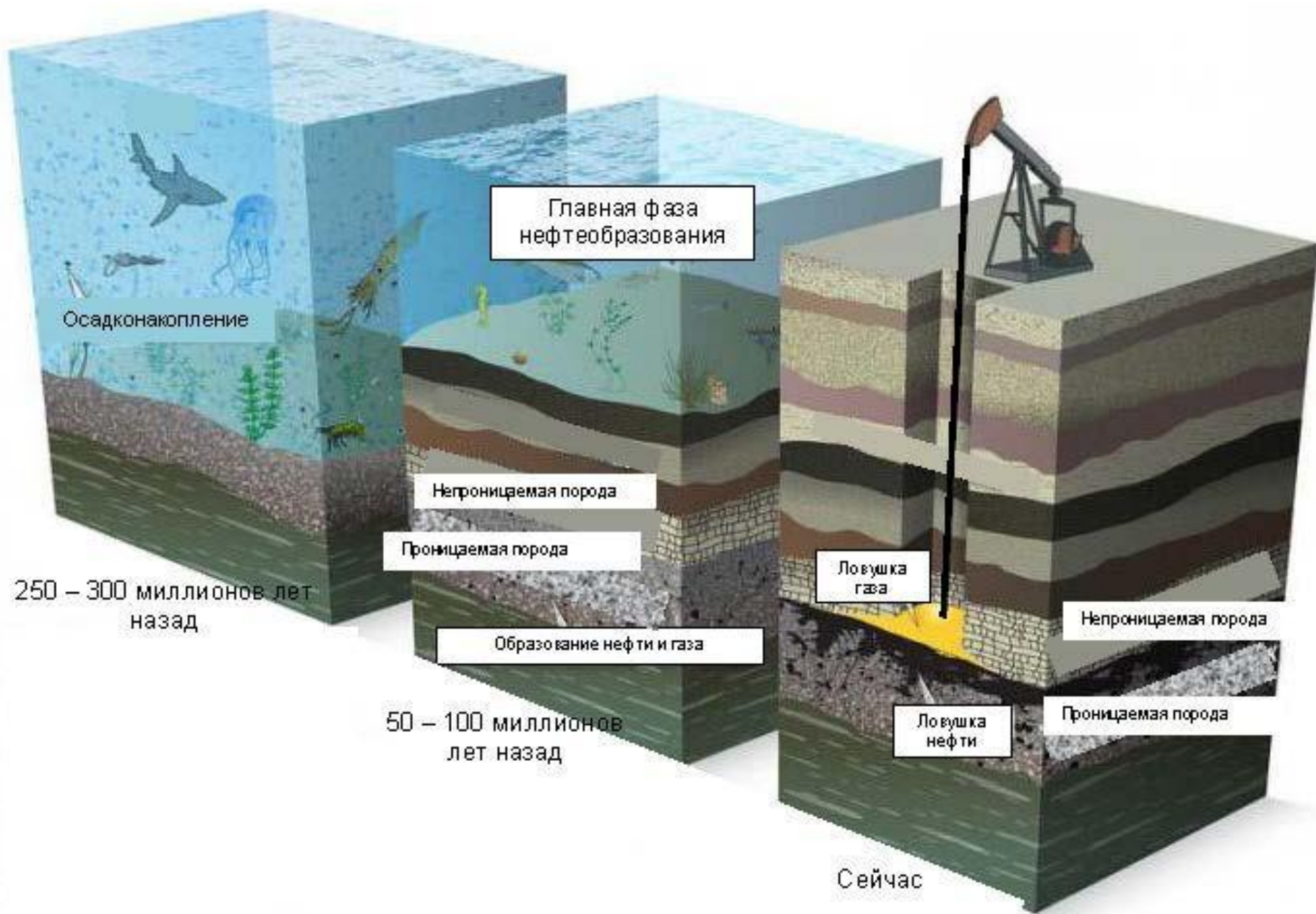
НЕФТЬ: ПРОИСХОЖДЕНИЕ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

Нефтеобразование - весьма длительный процесс, занявший, по различным оценкам, от 50 до 350 млн лет.

Выделяются следующие **стадии нефтеобразования**:

- ❖ **осадконакопление** — во время которого остатки живых организмов выпадают на дно водных бассейнов;
- ❖ **биохимическая** — процессы уплотнения, обезвоживания и биохимические процессы в условиях ограниченного доступа кислорода;
- ❖ **протокатагенез** — опускание пласта органических остатков на глубину до 1,5 — 2 км при медленном подъёме температуры и давления;
- ❖ **метакатагенез или главная фаза нефтеобразования (ГФН)** — опускание пласта органических остатков на глубину до 3 — 4 км при подъёме температуры до 150 °С. При этом органические вещества подвергаются термokatалитической деструкции, в результате чего образуются битуминозные вещества, составляющие основную массу микронефти. Далее происходит отгонка нефти за счёт перепада давления и эмиграционный вынос микронефти в пласты-коллекторы, а по ним в ловушки;
- ❖ **апокатагенез или главная фаза газообразования (ГФГ)** — опускание пласта органических остатков на глубину более 4,5 км при подъёме температуры до 180—250 °С. При этом органическое вещество теряет нефтегенерирующий потенциал и реализовывает метаногенерирующий

НЕФТЬ: ПРОИСХОЖДЕНИЕ, СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ



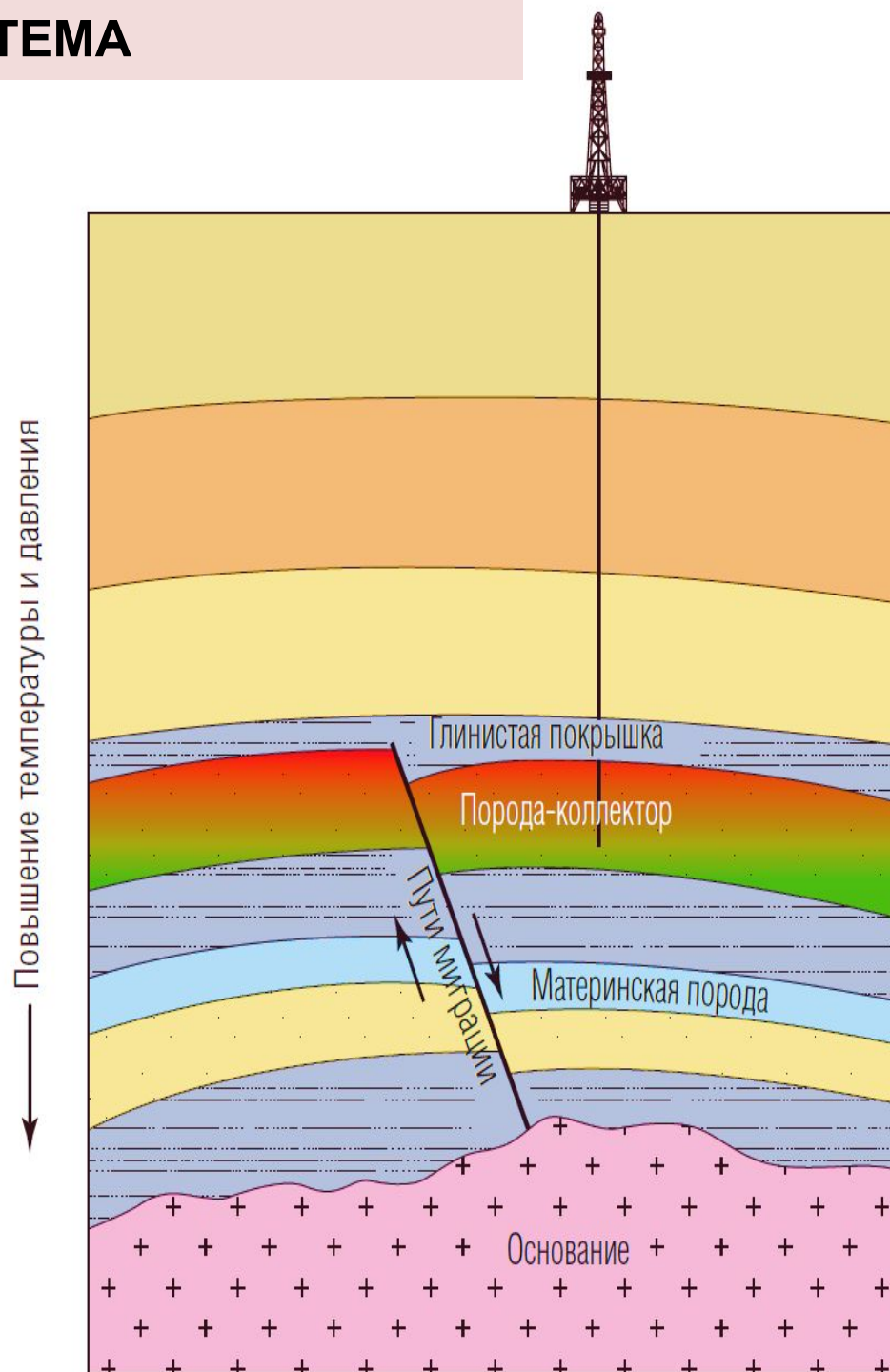
Нефть – результат литогенеза (совокупности природных процессов образования и последующего изменения горной породы).

Нефть представляет собой жидкую (в своей основе) гидрофобную фазу продуктов фоссилизации (захоронения) органического вещества (керогена) в водно-осадочных отложениях в бескислородных условиях.

НЕФТЕГАЗОВАЯ СИСТЕМА

Любая эффективная нефтегазовая система состоит из следующих составляющих:

- ♦ Материнская порода, содержащая органический материал достаточного качества и количества для образования УВ.
- ♦ Диапазон температур и давлений, подходящий для превращения органического материала в УВ.
- ♦ Процесс образования и пути миграции УВ.
- ♦ Порода коллектор достаточной пористости для накопления и хранения УВ, а также достаточной проницаемости, дающей возможность начать добычу.
- ♦ Ловушка и покрышка, останавливающие процесс миграции УВ и удерживающие их в коллекторе.
- ♦ Время, необходимое для образования и миграции УВ.
- ♦ Сохранение УВ (предохранение от разложения под действием высокой температуры и тектоники)



НЕФТЯНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ



The Kern River Oil Field
(Калифорния)

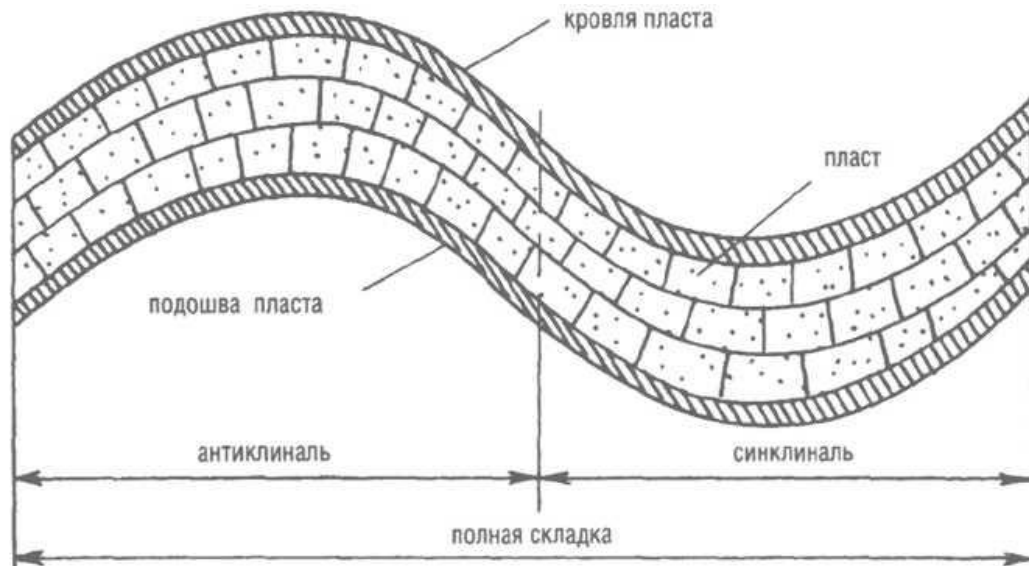
В земной коре существуют природные резервуары различных типов. Чаще всего **природные резервуары представляют собой пласт, заключенный между плохо проницаемыми породами.**

Средняя глубина залегания месторождений — около 3 км, хотя встречаются залежи и на глубине 7 км.

НЕФТЯНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В начальный период развития нефтяной промышленности многие склонны были считать, что нефть в земной коре скапливается в пустотах больших размеров или в трещинах. Однако развитие бурения скважин позволило убедиться в правильности высказанной еще в шестидесятых годах позапрошлого столетия идеи Д. И. Менделеева о том, что местами жидкости и газа в земной коре являются **осадочные горные породы с большим числом мелких сообщающихся пустот.**

Пласты осадочных пород могут залегать не только горизонтально, но и в виде *складок*, образовавшихся в ходе колебательных, тектонических и горообразовательных процессов. Изгиб пласта, направленный выпуклостью вверх, называется **антиклиналью**, а выпуклостью вниз – **синклиалью**.



В России почти 90 % найденных нефти и газа находятся в антиклиналях, за рубежом – около 70 %. Размеры антиклиналей составляют в среднем: длина 5 – 10 км, ширина 2 – 3 км, высота 50 – 70 м. Однако известны и гигантские антиклинали. Так, самое крупное в мире нефтяное месторождение **Гавар** (Саудовская Аравия) имеет размеры в плане 225x25 км и высоту 370 м, а газовое месторождение Уренгой (Россия) 120x30 км при высоте 200 м.

НЕФТЯНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ: ВИДЫ ЛОВУШЕК

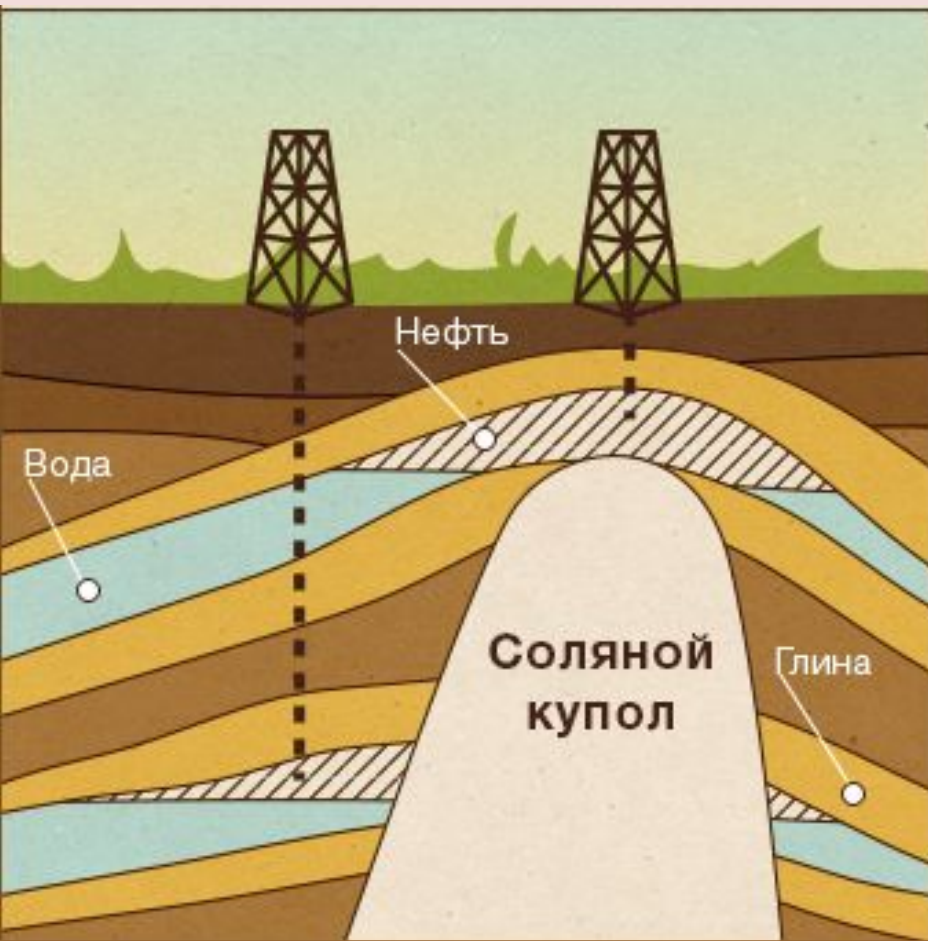


Структурная (сводовая) ловушка образована в результате изгиба слоев

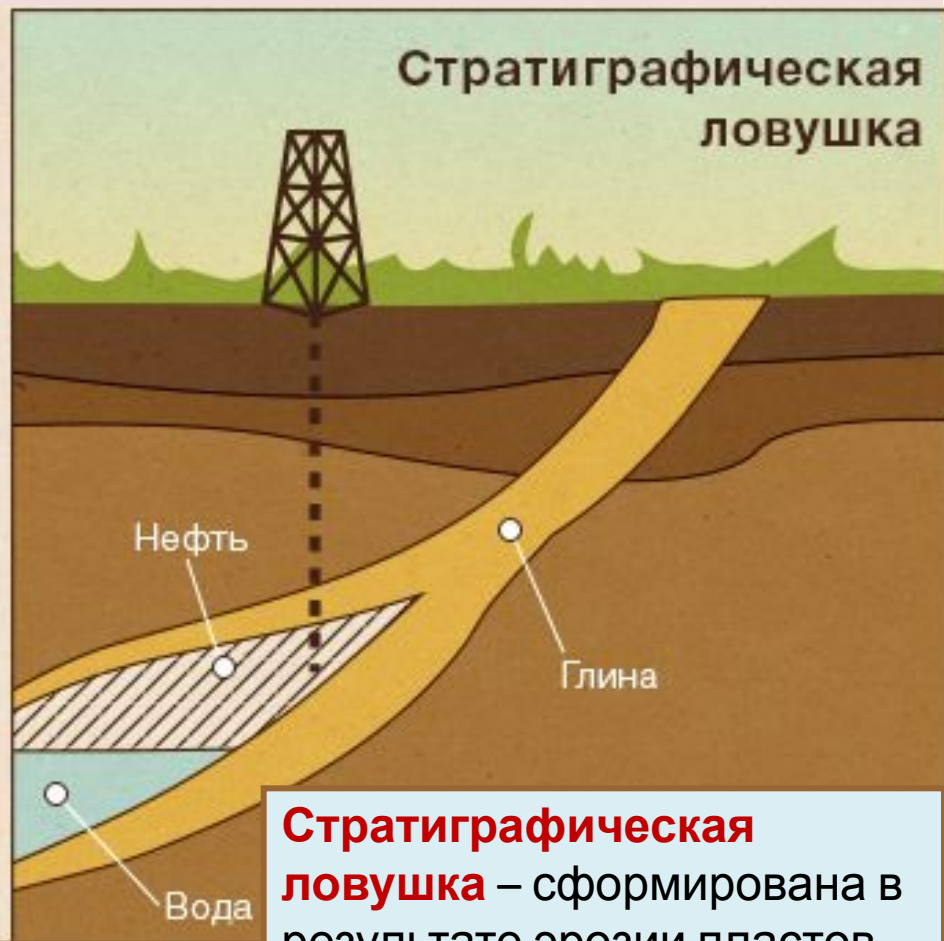


Тектоническая ловушка – образована в результате вертикального перемещения мест обрыва слоев относительно друг друга, пласт-коллектор в месте тектонического нарушения может соприкасаться с непроницаемой горной породой.

НЕФТЯНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ: ВИДЫ ЛОВУШЕК



Соляной купол образуется при внедрении соляного штока в другие пласты



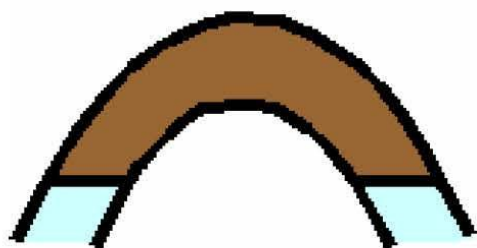
Стратиграфическая ловушка – сформирована в результате эрозии пластов – коллекторов и перекрытия их затем непроницаемыми породами.

Скопление нефти, газа и конденсата, сосредоточенное в ловушке, ограниченное непроницаемыми поверхностями разного типа, в количестве, достаточном для промышленной разработки, называется **залежью**.

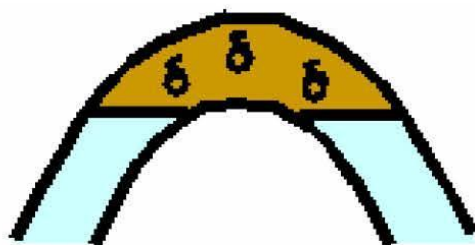
КЛАССИФИКАЦИЯ ЗАЛЕЖЕЙ ПО ФАЗОВЫМ СОСТОЯНИЯМ УГЛЕВОДОРОДОВ:

Залежь считается нефтяной или газовой в зависимости от того, что преобладает.

1. **Нефтяные**, содержащие только нефть, в различной степени насыщенную газом;
2. **Газовые**, если она состоит более чем на 90% из метана;
3. **Газонефтяные** и **нефтегазовые** (двухфазные). В газонефтяных залежах основная по объему часть нефтяная и меньшая – газовая, в нефтегазовых – газовая шапка превышает по объему нефтяную часть.
4. **Газоконденсатнонефтяные** и **нефтегазоконденсатные**: в первых – основная по объему нефтяная часть, а во вторых газоконденсатная.



НЕФТЯНАЯ



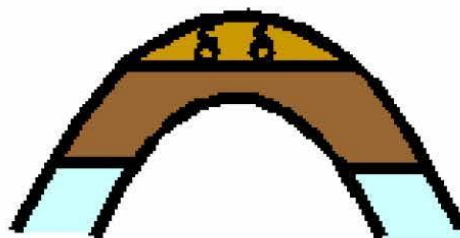
ГАЗОВАЯ



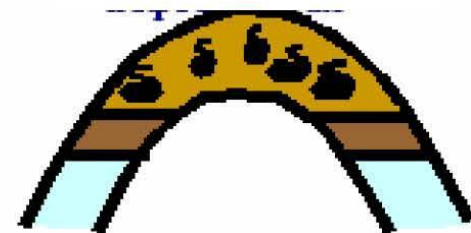
НЕФТЕГАЗОВАЯ



ГАЗОКОНДЕНСАТНОНЕФТЯНАЯ



ГАЗОНЕФТЯНАЯ



НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНАЯ

КЛАССИФИКАЦИИ ЗАПАСОВ НЕФТИ: РОССИЯ

Практически в каждой нефтедобывающей стране существует своя собственная классификация. Но есть и общепризнанные классификации, которые используются всеми нефтяными компаниями.

ДЛЯ РОССИЙСКИХ НЕФТЯНЫХ КОМПАНИЙ АКТУАЛЬНЫ 3 КЛАССИФИКАЦИИ:

1. Классификация запасов и ресурсов нефти и газа РФ - применяется только в России и не признается международными организациями так как не учитывает экономическую целесообразность извлечения запасов. Используется при взаимодействии с российскими контролирующими и регулирующими органами, а также при составлении проектных и других документов, являющихся обязательным требованием российского законодательства.

Согласно **российской Классификация запасов и ресурсов нефти** и газа выделяют категории запасов: А, В, С1, С2 и категории ресурсов: С3 и D (D1L, D1, D2).

- ♦ **Категория А** – запасы добываемые в соответствии с утвержденным проектом разработки. Все параметры залежи «зафиксированы», запасы выделяются **на поздней стадии** разработки месторождения.
- ♦ **Категория В** – запасы добываемые в соответствии с утвержденным проектом разработки. Все параметры залежи «не зафиксированы», запасы выделяются в **начальной стадии** разработки месторождения.
- ♦ **Категория С1** – в основной части неразрабатываемые запасы, определенные по материалам поисково-разведочного и эксплуатационного бурения и промышленного **опробования**.
- ♦ **Категория С2** – запасы определены по материалам поисково-разведочного бурения, стратегическим запасам, не прошедшим опробования.

КЛАССИФИКАЦИИ ЗАПАСОВ НЕФТИ В МИРЕ

2. Классификация Общества инженеров-нефтяников (SPE-PRMS) (Society of Petroleum Engineers - Petroleum Resources Management System). Не только оценивается вероятность присутствия нефти в месторождении, но и **учитывается экономическая эффективность** извлечения этих запасов: затраты на разведку и бурение, транспортировку, налоги, существующие цены на нефть и многие другие факторы.

♦ **Доказанные запасы (Proved Reserves)** – обычно единственная категория, рассматриваемая кредиторами. Доказанные запасы включают в себя весь достоверно обоснованный объем нефти, который может быть извлечен из данного месторождения.

♦ **Вероятные запасы (Probable Reserves)** – вместе с доказанными часто составляют основу проектов разработки месторождений и принятия обязательств на проведение работ.

♦ **Возможные запасы (Possible reserves)** указывают на имеющийся потенциал и (Securities and Exchange Commission) основными критериями, по которым оцениваются месторождения, являются достоверность существования запасов и срок действия лицензии на разработку месторождения.

Доказанные запасы, также как и у SPE-PRMS, разделяются на следующие категории:

Разрабатываемые (разбуренные) запасы – это те запасы, которые могут быть извлечены из существующих скважин при помощи существующего оборудования и технологий. Разрабатываемые запасы делятся на:

– **разрабатываемые добываемые** – запасы, извлекаемые из перфорированных объектов действующими на дату оценки скважинами;

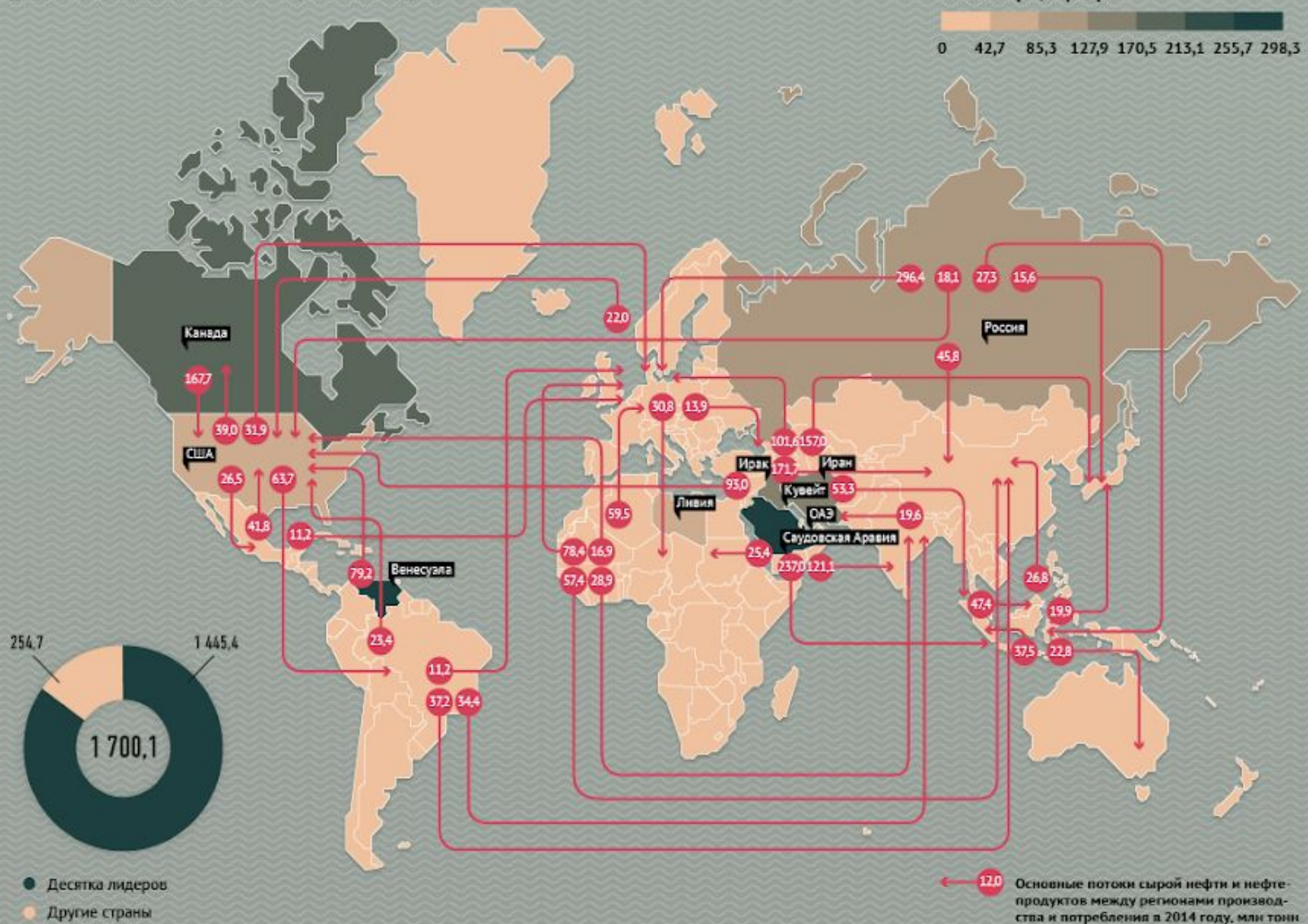
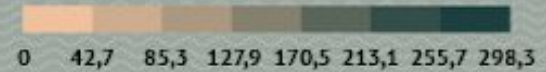
– **разрабатываемые недобываемые** – «простаивающие» и «затрубные» запасы, которые требуют малых капиталовложений для извлечения;

– **неразрабатываемые запасы** – это количества углеводородов, которые ожидается извлечь за счет будущих капиталовложений.

ДОКАЗАННЫЕ ЗАПАСЫ НЕФТИ В МИРЕ

ДОКАЗАННЫЕ ЗАПАСЫ НЕФТИ НА КОНЕЦ 2014 Г., МЛРД БР.

Запасы нефти, млрд бр.



РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДОКАЗАННЫХ ЗАПАСОВ ПО РЕГИОНАМ



Итого, млрд бр.



НЕФТЕГАЗОНОСНАЯ ПРОВИНЦИЯ

НГП – это территория, которая объединяет собой совокупность нефтегазоносных областей, относящихся к одному или нескольким крупнейшим геоструктурным элементам. Геоструктурные элементы, к которым относят нефтегазоносные провинции, характеризуются сходством геологического развития, строения, общностью стратиграфического диапазона нефтегазоносности, гидрогеологических, геохимических, литологических условий и возможностями аккумуляции

углеводородов.

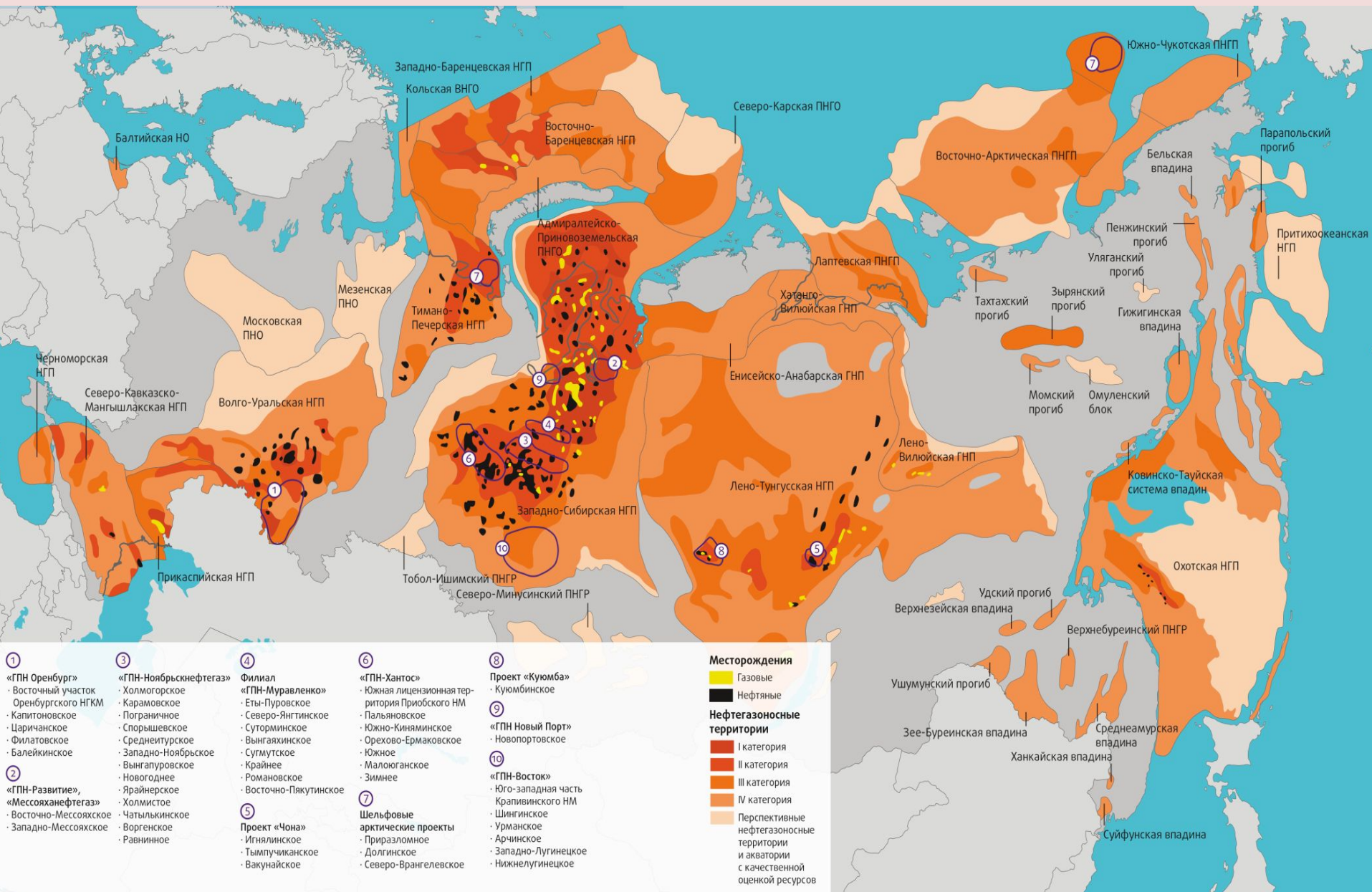
Виды НГП:

- НГП **платформенных территорий**. К такому виду относят основную долю НГП мезозойского или палеозойского этапа накопления нефти и газа.
- НГП **складчатых территорий**. Они расположены у межгорных прогибов, впадин и антиклинория.
- НГП **переходных территорий** - расположены у предгорных прогибов с выявленной промышленной нефте- и газоносностью.

Размеры НГП бывают от 350 до 2800 тысяч километров квадратных. Во всём мире известно порядка восьмидесяти нефтегазоносных провинций. В СССР было найдено порядка двенадцати НГП – Волго-Уральская, Западно-Сибирская, Прикаспийская, Тимано-Печорская и другие.

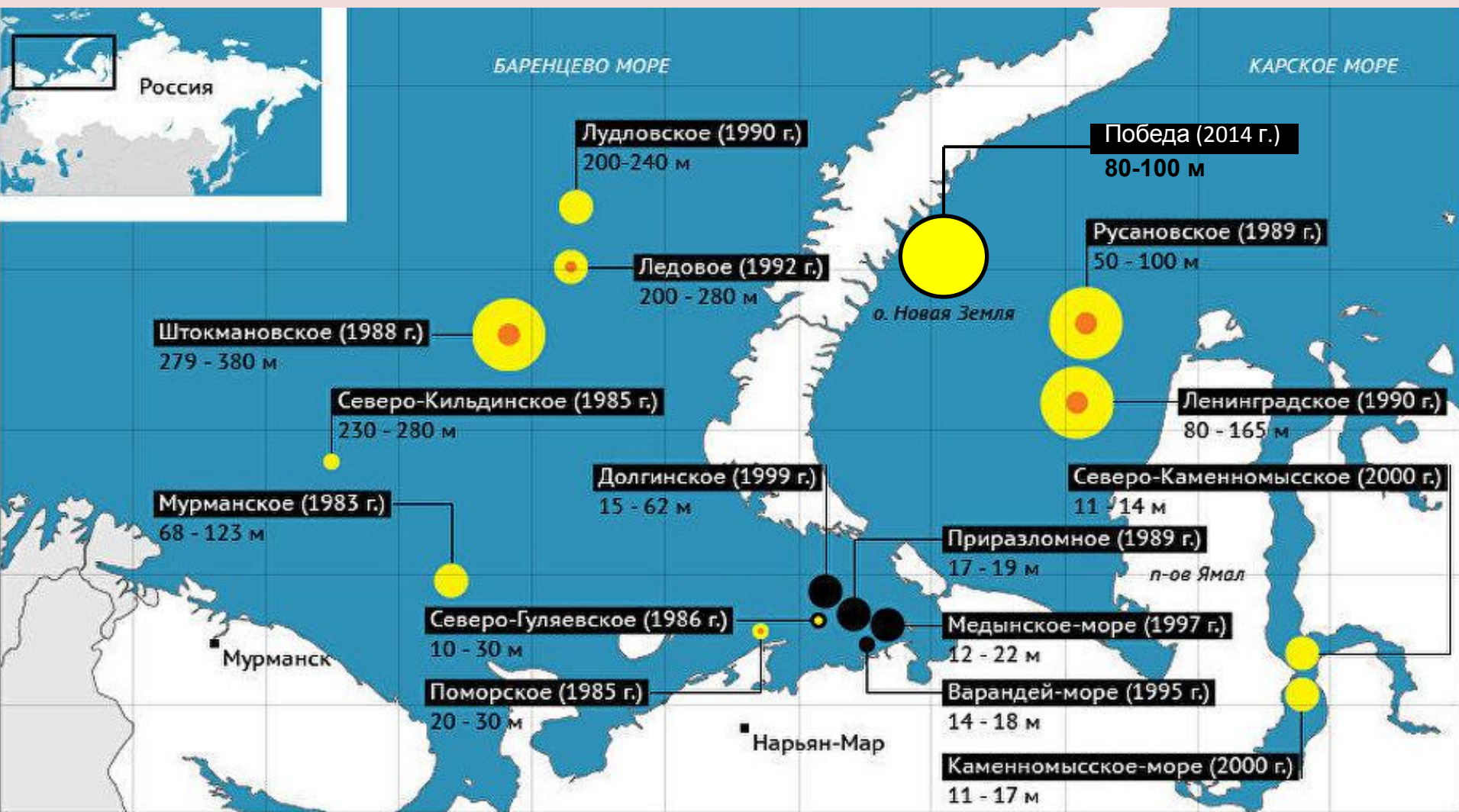
За рубежом же определено порядка семидесяти НГП. Много нефтегазоносных провинций, как правило, имеют подводное продолжение на континентальном шельфе или верхней части склона. Кроме того, известно о существовании морских нефтегазоносных провинций.

НЕФТЕГАЗОНОСНЫЕ ПРОВИНЦИИ РОССИИ

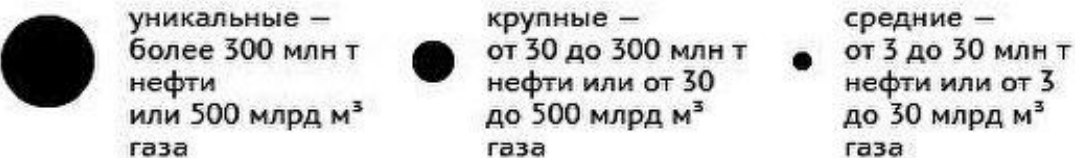


ПНГО – перспективная нефтегазоносная область

РОССИЙСКИЕ НЕФТЕГАЗОВЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ АРКТИЧЕСКОГО



Классификация месторождений



Лудловское (1990 г.)
200-240 м

Название, год открытия
Глубина моря

● Нефтяные

● Газоконденсатные

● Нефтегазоконденсатные

● Газовые

ДОБЫЧА НЕФТИ ПО СТРАНАМ МИРА (2015 ГОД)



ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

Нефть и природный газ не являются до конца изученными веществами, несмотря на то, что являются объектом исследования уже около двух веков.

Сама нефть известна человечеству с древнейших времен — ее применение в качестве топлива и строительного материала началось еще в 4-6 тысячелетии до нашей эры.

Активное изучение состава и свойств углеводородов нефти началось во второй половине XIX века и было обусловлено бурным ростом промышленного производства. Одной из наиболее актуальных и важных проблем к середине XIX века являлась потребность в искусственном освещении и более качественных смазочных материалах, которая решалась за счет промышленного производства **керосина** и **смазочных масел** из нефти.

Появление двигателя внутреннего сгорания подняло потребление нефти в мировом масштабе на иную высоту. На мировой рынок вышел **бензин** — новый продукт нефтепереработки, который до этого являлся лишь ее отходом.

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

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕФТИ

Нефть представляет собой **сложную природную смесь** углеводородов различных классов, а так же многочисленных сернистых, азотистых, кислородных и некоторых других соединений.

- **элементный состав** – относительное содержание отдельных элементов: **C, H, O, N, S** и др.;
- **фракционный состав** – содержание соединений нефти, выкипающих в определенных интервалах температур;
- **групповой состав** – распределение углерода по типам главных химических структур углеводородов: парафиновых, нафтеновых, ароматических;
- **индивидуальный состав** – концентрация конкретных соединений известного строения.

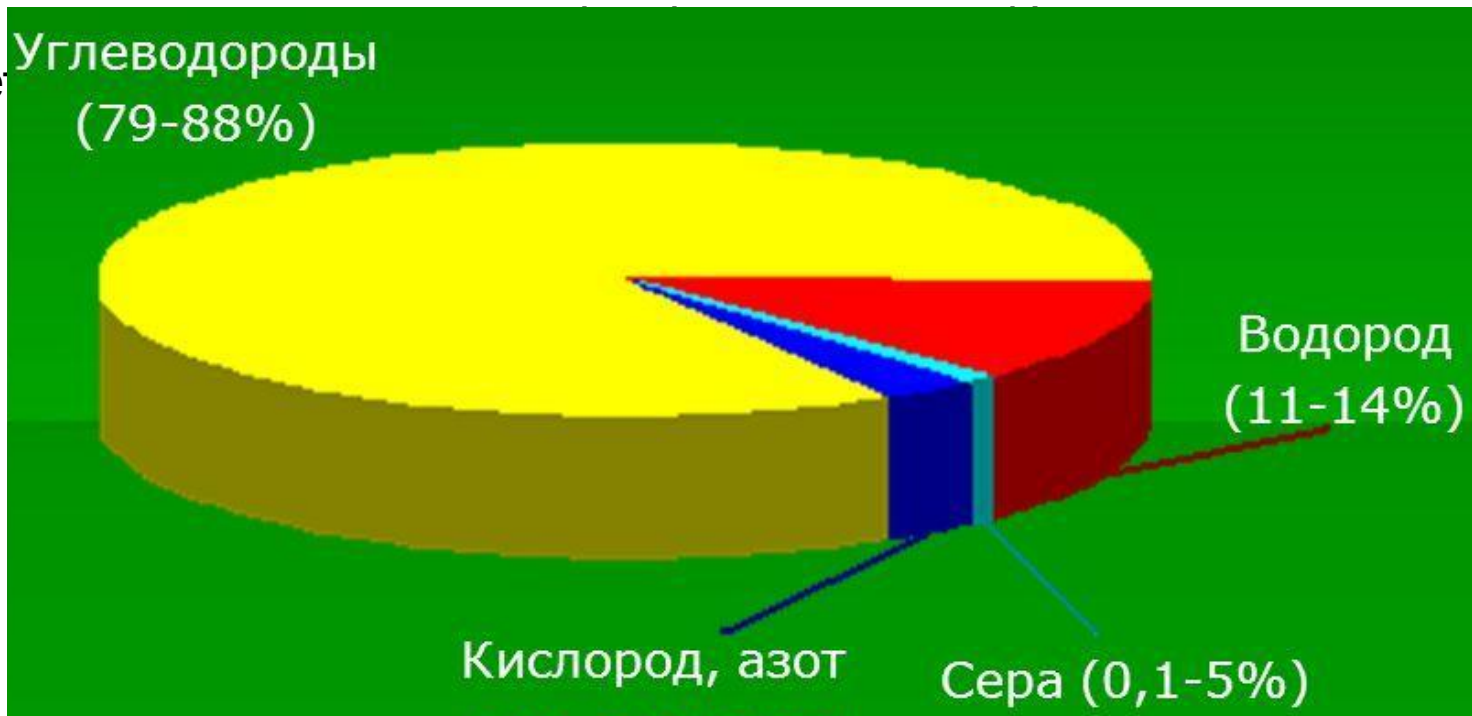
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ, встречающейся в различных геологических структурах, на различных глубинах, изменяется в довольно узких пределах. Основными элементами, входящими в состав нефти, являются **углерод** (С 79-88%) и **водород** (Н 11-14%),

основные вещества – углеводороды.

Кроме того, в состав нефти входят **сера** (S – 0,1-5%), **азот** (N) и **кислород** (O). Содержание азота и кислорода обычно не превышает десятых долей %, но, например, Калифорнийская нефть содержит до 1,7% N и 1,2% O. Общая доля S, N, O может достигать 5-8%.

В нефти в очень малых количествах присутствуют и другие элементы, преимущественно **металлы**: ванадий, хром, никель, железо, кобальт, магний, титан, германий, превышае



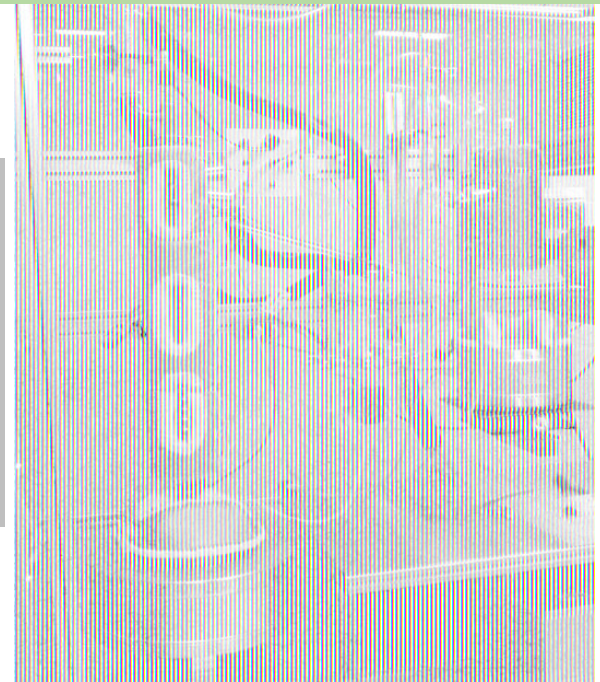
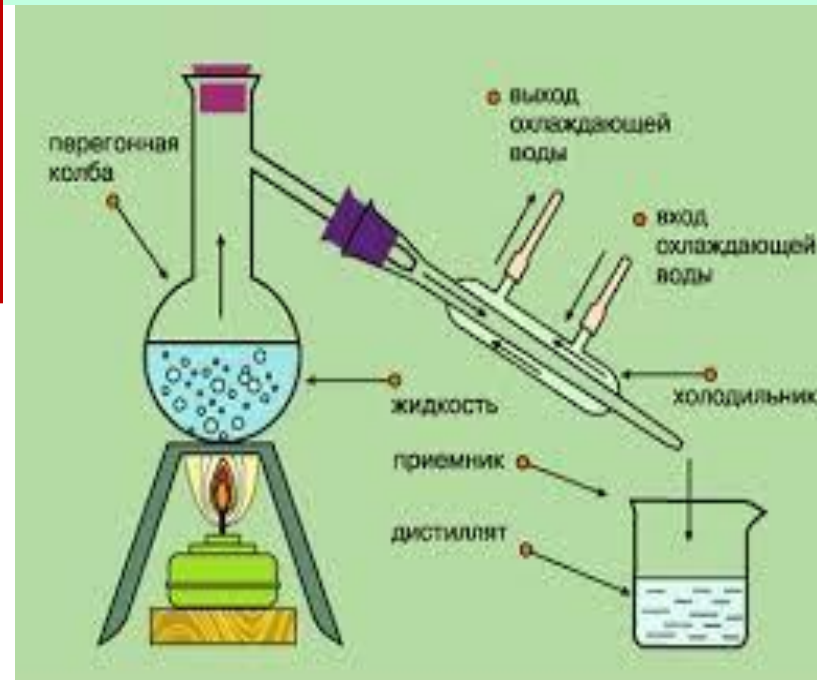
ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

- основа промышленного процесса нефтепереработки;
- старейший метод исследования нефти;
- **отражает содержание соединений нефти, выкипающих в определенных интервалах температур.**

Фракционный состав. Разделение сложных смесей на более простые или на индивидуальные компоненты называют **фракционированием**. Для этого применяют перегонку при атмосферном давлении или под вакуумом. В процессе перегонки фракции отгоняются в порядке возрастания температур кипения. Отдельные погоны отбирают, измеряют их массу или объем и рассчитывают процентное содержание фракций.

Интервал температур кипения, °C	Фракция
Менее 32	Углеводородные газы
32-180	Бензиновая
180-240	Керосиновая
240-350	Дизельная
350-500	Мазут
Выше 500	Гудрон

Установка по разгонке сырой нефти по
■ГОСТ 11011,
■ASTM D 2892,
■ASTM D 5236



ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

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;
- **более 490** °С – гудрон.

Химический состав нефти характеризуется содержанием основных **групп** соединений:

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

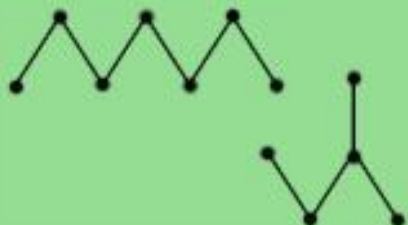
ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ

Органические соединения нефти

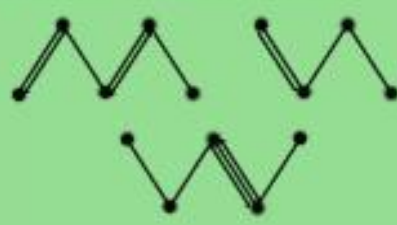
Ациклические
(с открытой цепью атомов)

Циклические
(с замкнутой цепью атомов)

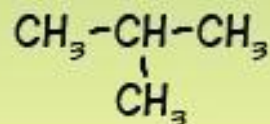
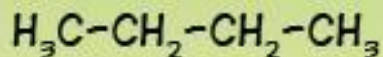
Предельные
(насыщенные)



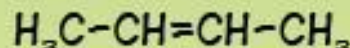
Непредельные
(ненасыщенные)



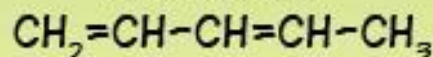
Алканы



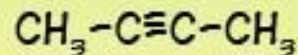
Алкены



Алкадиены

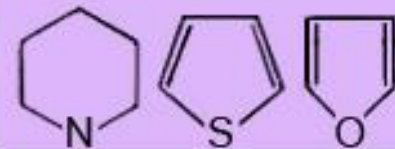


Алкины



Карбоциклические
(циклы образованы
только атомами
углерода)

Гетероциклические
(в циклы, кроме
атомов С, входят
атомы О, N, S)



Ароматические
(имеют общую замкнутую
 π -электронную систему)



Алициклические



ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: **АЛКАНЫ**

Гомологический ряд — ряд химических соединений одного структурного типа, отличающихся друг от друга по составу на определенное число повторяющихся структурных единиц — так называемую **гомологическую разность**.

Гомологический ряд алканов — гомологический ряд, в котором каждый следующий алкан отличается от предыдущего на метиленовое звено **$-\text{CH}_2-$** .

**ОБЩАЯ
ФОРМУЛА
АЛКАНОВ**
 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

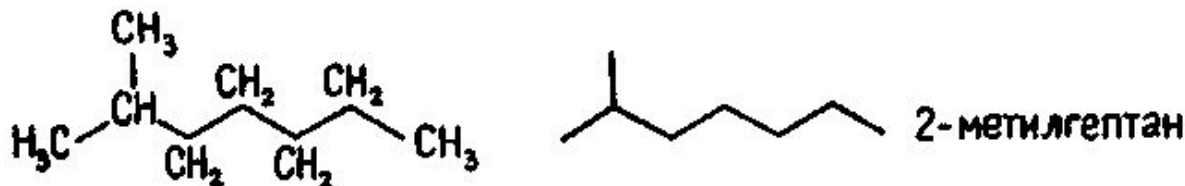
Метан	CH_4	CH_4
Этан	CH_3-CH_3	C_2H_6
Пропан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_3H_8
н-Бутан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_4H_{10}
н-Пентан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_5H_{12}
н-Гексан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_6H_{14}
н-Гептан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_7H_{16}
н-Октан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_8H_{18}
н-Нонан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	C_9H_{20}
н-Декан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$

ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: **АЛКАНЫ**

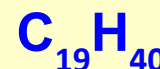
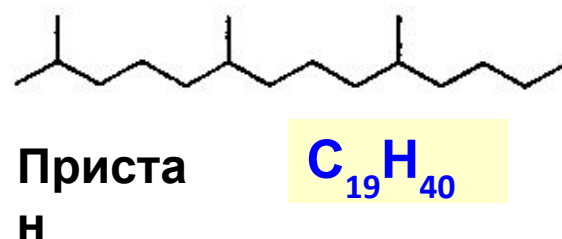
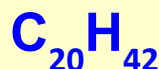
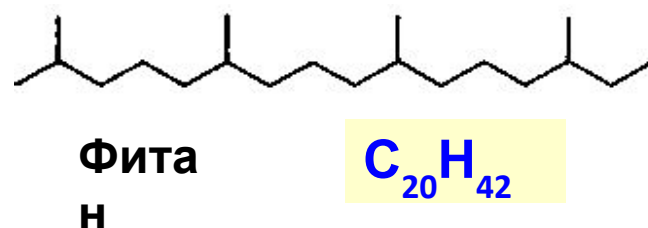
- нормальные;



- изо-строения;



- **изопреноидные** алканы с правильным чередованием метильных заместителей в цепи через три метиленовые группы



Число изопреноидных углеводородов в нефтях достигает 300 наименований, а суммарная концентрация их составляет в ряде случаев 20—25% в пересчете на углеводороды нефти. Серо- и кислородсодержащие компоненты нефти также построены, главным образом, из тех же структурных фрагментов с явным преобладанием изопреноидных структур. Все это подтверждает **биоорганическую природу нефти**, являющейся продуктом преобразования липидной части древней живой материи: водорослей, бактерий и высших растений. Поэтому углеводороды нефти, в силу своей относительной химической устойчивости сохраняющие информацию о составе и строении своих биоорганических предшественников, получили название биологических меток или **хемофоссилий**. Распределение изопреноидных углеводородов используется и в целях химической (геохимической) классификации нефтей, а также для оценки степени микробиологической

ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: **АЛКАНЫ**

В нефти

присутствуют:

- **Газообразные алканы C1 – C4** (в виде растворенного газа, метан, этан, пропан, н-бутан, изо-бутан).
- **Жидкие алканы C5 – C15**; (пентан и т. д. до пентадекана).
- **Твердые алканы C16 – C53** и более. Их содержание – до 5 % (масс.), входят в состав нефтяных парафинов.

ТВЕРДЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ НЕФТЕЙ

ПАРАФИНЫ

— смесь предельных углеводородов (алканов) нормального строения с числом атомов углерода **от 16 до 35**

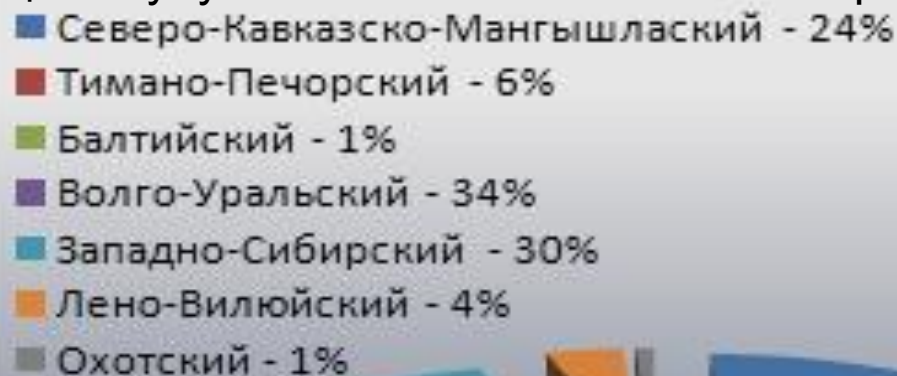
ЦЕРЕЗИНЫ

— смесь предельных углеводородов нормального и слаборазветвленного строения с числом атомов углерода **от 36 до 55**

- Алканы практически не растворимы в воде.
- Алканы химически наиболее инертная группа углеводородов
- Н-алканы могут легко окисляться микроорганизмами.
- И-алканы труднее н-алканов подвергаются воздействию микроорганизмов.

ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: **АЛКАНЫ**

Большая часть добываемых в России нефтей являются **парафинистыми**, т.е. содержит значительное количество алканов нормального или малоразветвленного строения. Последний тип отличается повышенной температурой застывания, что обуславливает ухудшение реологических свойств (подвижность, текучесть и др.) как самой нефти, так и продуктов ее переработки. Данный факт негативно отражается на процессе добычи и транспортировки нефти и поэтому является предметом для исследований в целях улучшения технологичности нефтяной промышленности.



**Распределение
парафинистых
(высокопарафинистых)
нефтей по бассейнам
России**

ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: АЛКЕНЫ

(ОЛЕФИНЫ)

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



Проп

Н

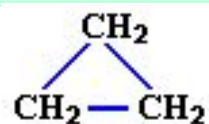


Про

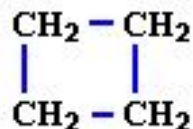
Н

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.

ЦИКЛОАЛКАНЫ)

ОБЩАЯ ФОРМУЛА $C_N H_{2N}$ 

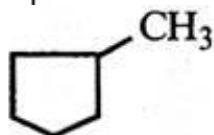
циклопропан



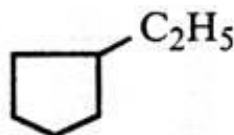
циклобутан



Циклопентан



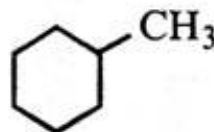
Метилциклопентан



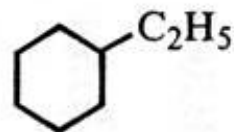
Этилциклопентан



Циклогексан



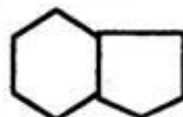
Метилциклогексан



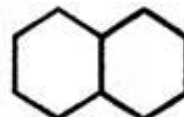
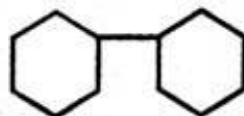
Этилциклогексан



Бициклооктан



Бициклононан

Бициклодекан
(декалин)

Бициклододекан

$(C_3 - C_4)$ — газы, $(C_5 - C_{11})$ —
жидкости, начиная с C_{12} — твёрдые

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

- **моноциклические;**
- **бициклические;**
- **три- и полициклические.**

Несмотря на то, что исследование химического состава нафтенов продолжают уже в течение более 100 лет, эти УВ, особенно высших фракций нефти, являются наименее изученными УВ нефти. Это объясняется сложностью их состава, обусловленной разнообразной их изомерией

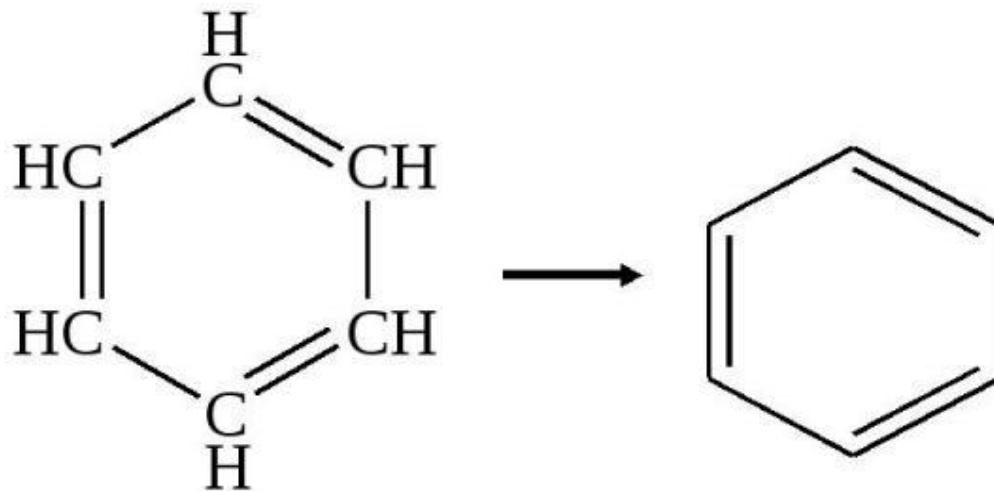
ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: НАФТЕНЫ (ЦИКЛОАЛКАНЫ)

- ☐ **Содержание нафтенов в различных нефтях в среднем – 40 – 70%.**
 - ☐ **Нафтены входят в состав всех нефтей и присутствуют во всех нефтяных фракциях.**
 - ☐ **Максимальное число колец в молекулах нафтенов, обнаруженных в нефтях, равно пяти.**
-
- ☐ В бензиновых и керосиновых фракциях обнаружено более 80 индивидуальных нафтенов состава C5 – C12.
 - ☐ Содержание нафтенов во фракциях нефти растет по мере повышения температуры кипения фракции.

ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: АРЕНЫ (АРОМАТИЧЕСКИЕ)

Первый ароматический углеводород - бензол - был выделен Фарадеем в 1825 году; Фарадей установил его брутто-формулу - C_nH_n . Термин "ароматический" возник потому, что многие соединения - бензальдегид, бензиловый спирт, эфиры бензойной кислоты были выделены из различного рода ладанов, ароматических масел и бальзамов. Даже после установления четырехвалентности углерода и введения понятия о кратных связях в алкенах и алкинах, строение бензола и других ароматических углеводородов (аренов) оставалось загадкой, поскольку, являясь формально ненасыщенным соединением, они были удивительно инертны в реакциях присоединения.

В 1865 году Кекуле предложил для бензола структурную формулу циклогексатриена²⁻¹³⁵.



ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: АРЕНЫ (АРОМАТИЧЕСКИЕ)



А. Кекуле
(1829 – 1896)

Немецкий химик-органик. Предложил структурную формулу бензола (1865). Синтезировал трифенилметан, антрахинон, предложил методы синтеза тиофена.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФОРМУЛА БЕНЗОЛА

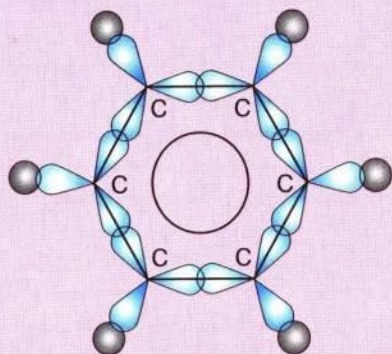
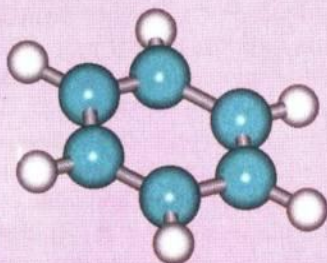


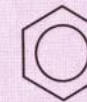
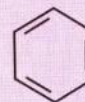
Схема образования σ -связей в молекуле бензола с участием sp^2 -гибридных орбиталей атомов углерода



Модели молекул бензола: шаростержневая (слева) и масштабная (справа)

Длина C — C связи
0,140 нм

СТРУКТУРНЫЕ ФОРМУЛЫ БЕНЗОЛА



формула Кекуле

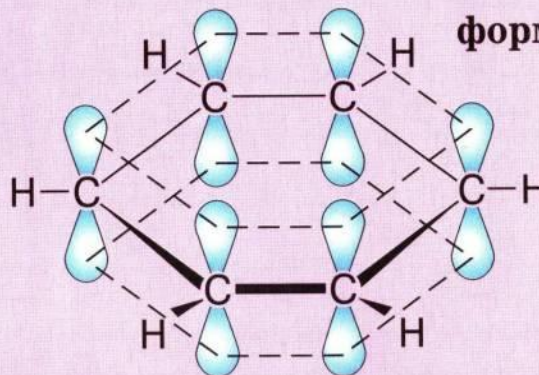
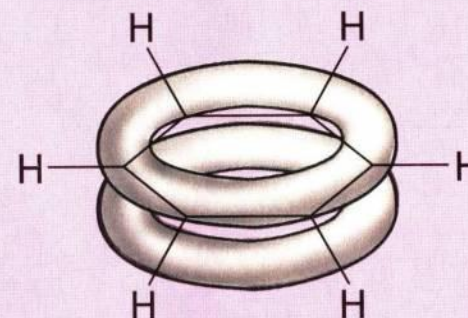


Схема образования π -связей в молекуле бензола



Делокализованная электронная плотность в молекуле бензола

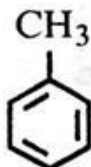


Масштабная модель молекулы бензола с обозначением делокализованного π -электронного облака

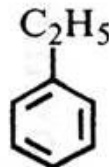
ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: АРЕНЫ (АРОМАТИЧЕСКИЕ)



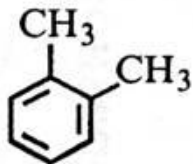
Бензол



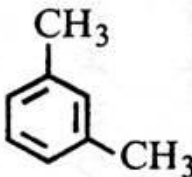
Толуол



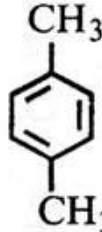
Этилбензол



o-Ксилол



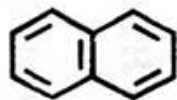
m-Ксилол



p-Ксилол

- моноциклические:** бензол и его производные; моноциклические арены нефтей представлены **алкилбензолами**

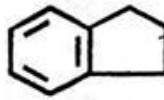
ОБЩАЯ ФОРМУЛА $C_N H_{2N-6}$



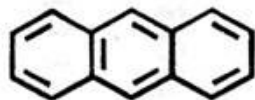
Нафталин



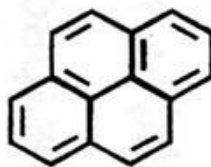
Фенантрен



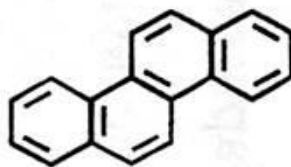
Индан



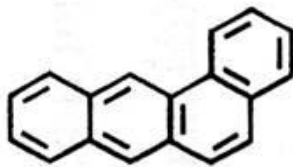
Антрацен



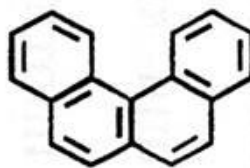
Пирен



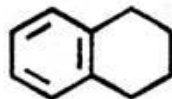
Хризен



Бензантрацен



Бензфенантрен



Тетралин

- бициклические:** бифенил и нафталин и их производные; среди них преобладают производные **нафалина**, которые могут содержать до **8** насыщенных колец в молекуле
- три- и полициклические:** представлены в нефтях производными **фенантрена** и **антрацена**, которые могут содержать в молекулах до **4 – 5** насыщенных циклов

ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: АРЕНЫ

(АРОМАТИЧЕСКИЕ)

СРЕДНЕЕ СОДЕРЖАНИЕ В НЕФТИ АРЕНОВ РАЗНЫХ ТИПОВ, % от общего содержания

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	1

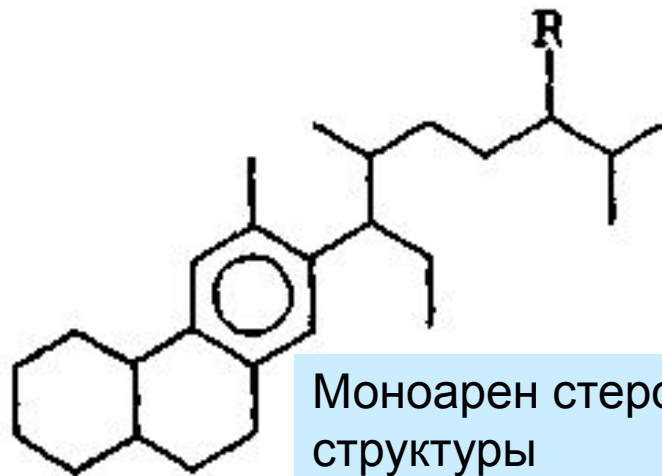
Общее содержание аренов в нефтях составляет 10-20 % масс., а в ароматических нефтях их содержание доходит до 35% масс. Наиболее богаты аренами молодые нефти.

По физическим свойствам арены отличаются от алканов и нафтенос 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.

ГРУППОВОЙ УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ НЕФТИ: ГИБРИДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

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



Моноарен стероидной структуры

Особенно много гибридных углеводородов в масляных фракциях. Строение их изучено мало.

Гибридные углеводороды являются нежелательными компонентами смазочных масел, поскольку они ухудшают вязкостные свойства и уменьшают стабильность масел против окисления.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ГАС)

Во всех нефтях наряду с углеводородами имеется значительное количество соединений, включающих такие гетероатомы, как

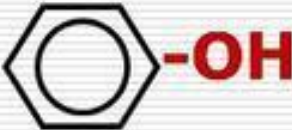
- ❖ **сера,**
- ❖ **кислород**
- ❖ **и азот.**

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.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Класс соединения	Общая формула
спирты	R-OH
фенолы*	
альдегиды	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{H}$
кетоны	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$
карбоновые кислоты*	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

* Встречаются в нефтях

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ



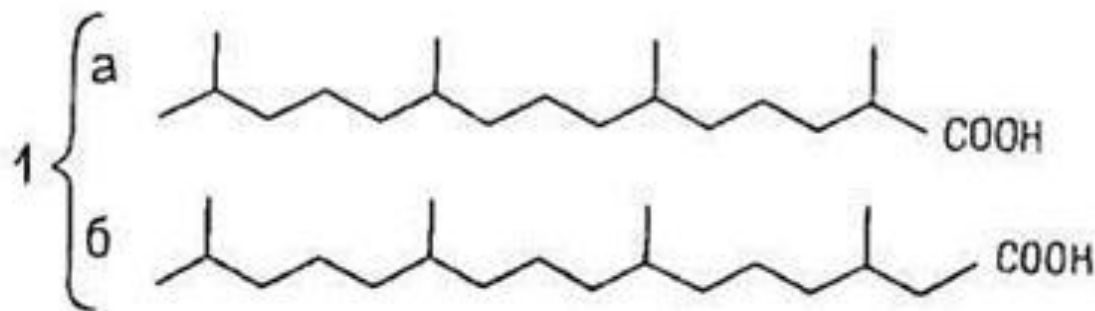
КИСЛОТЫ

1-

Алифатические:

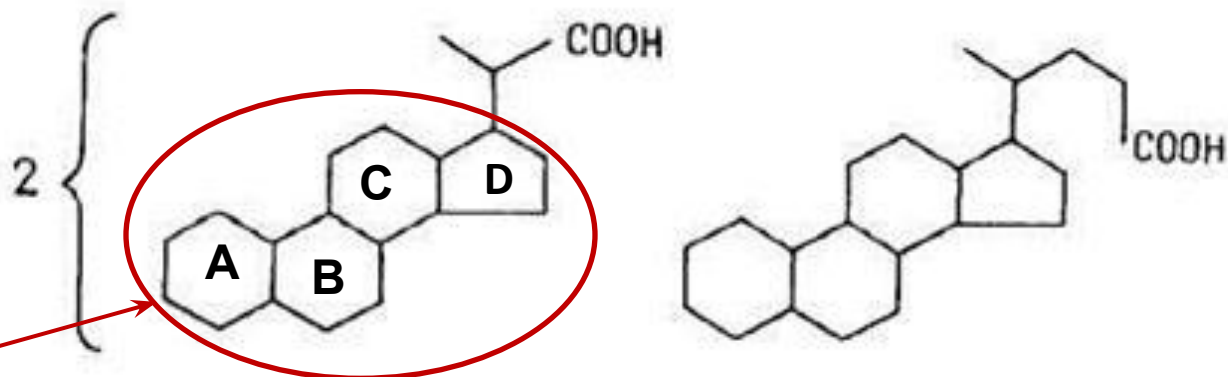
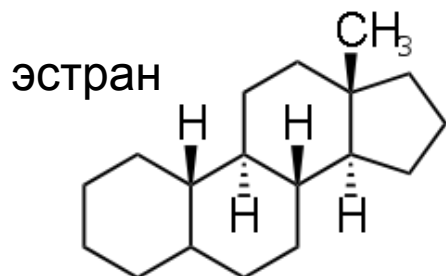
а- пристановая;

б- фитановая



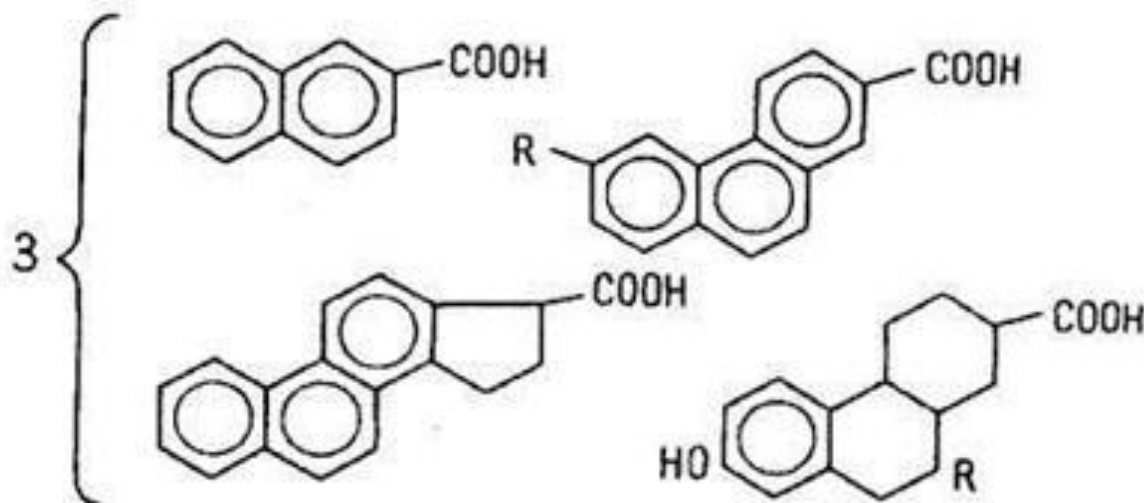
2- **Нафтеновые**

стероидного
строения



3 -

Ароматические и
гибридного
строения



ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: 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).

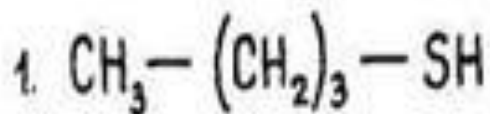
ФОРМЫ

СЕРЫ:

- ❖ Растворенная элементарная сера, **S** (до 0,
- ❖ Сероводород, **H₂S**
- ❖ Меркаптаны, **R—SH**
- ❖ Сульфиды, (**тиоэфиры**) **R₁-S-R₂**
- ❖ Дисульфиды, **R₁—S—S—R₂**
- ❖ Тиофен и его производные,
- ❖ Соединения, содержащие одновременно атомы серы, кислорода, азота.

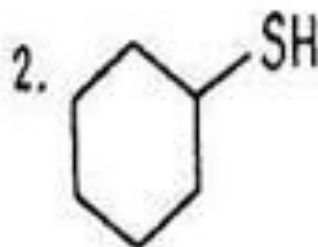


ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ



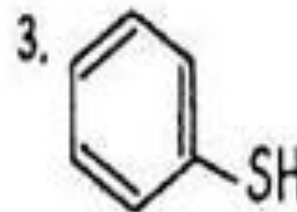
бутилмеркапта

н

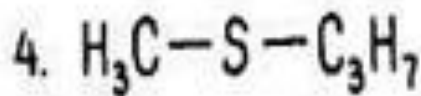


циклогексилмеркапта

н

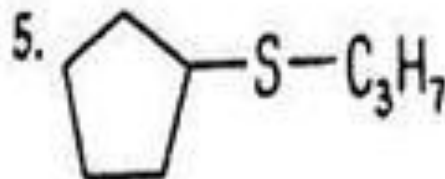


тиофенол



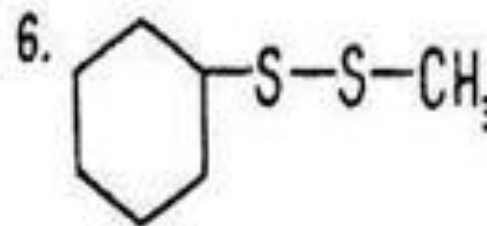
метилпропилсульфи

д

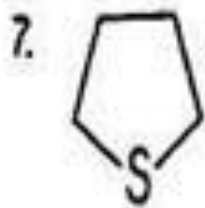


пропилциклопентилсульфи

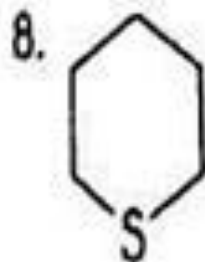
д



метилциклогексилдисульфид

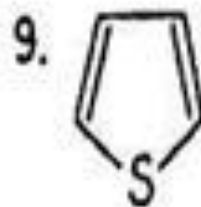


тиолан



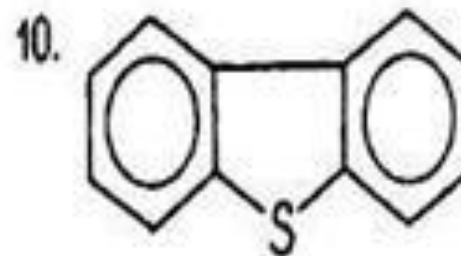
тиопира

н



тиофе

н



дибензотиофен

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Типичное соотношение в нефти серосодержащих ГАС, %

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

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Содержание азота в нефтях обычно невелико (не более 1%) и, как правило, снижается с глубиной залегания нефти, не зависит от типа и состава вмещающих пород.

Азотсодержащие соединения нефти принадлежат в основном к двум группам соединений:

- ♦ **азотистые основания**
- ♦ **нейтральные азотистые соединения.**

Азотистые основания — это ароматические **гомологи пиридина** — соединения, состоящего из ароматического кольца, в котором один атом углерода замещен азотом. Эти соединения легко окисляются кислородом воздуха с образованием конденсированных продуктов.

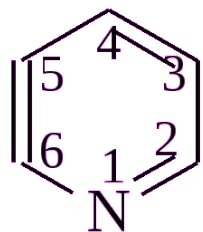
Нейтральные азотистые соединения нефти представлены **производными пиррола**, например индолом, карбазолом, бензокарбазолом, и амидами кислот.

Азотные соединения сосредоточены в высококипящих фракциях и тяжелых остатках.

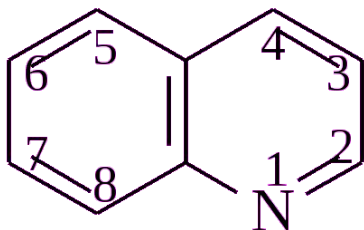
ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ

АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ – ароматические гомологи

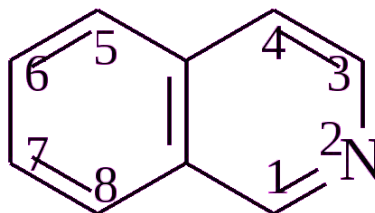
ПИРИДИНА:



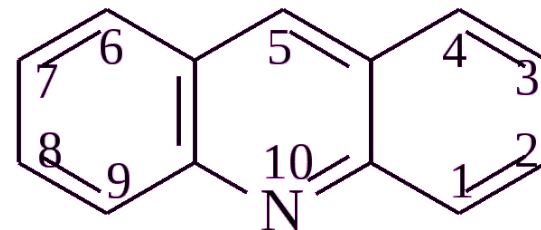
Пиридин



Хинолин

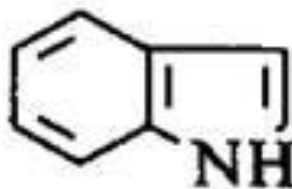
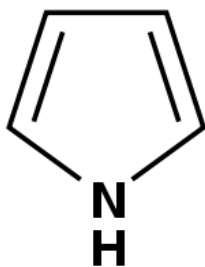


Изохинолин

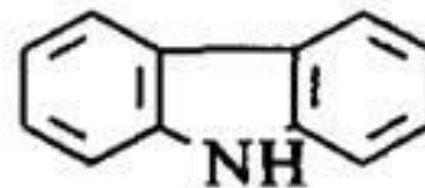


Акридин

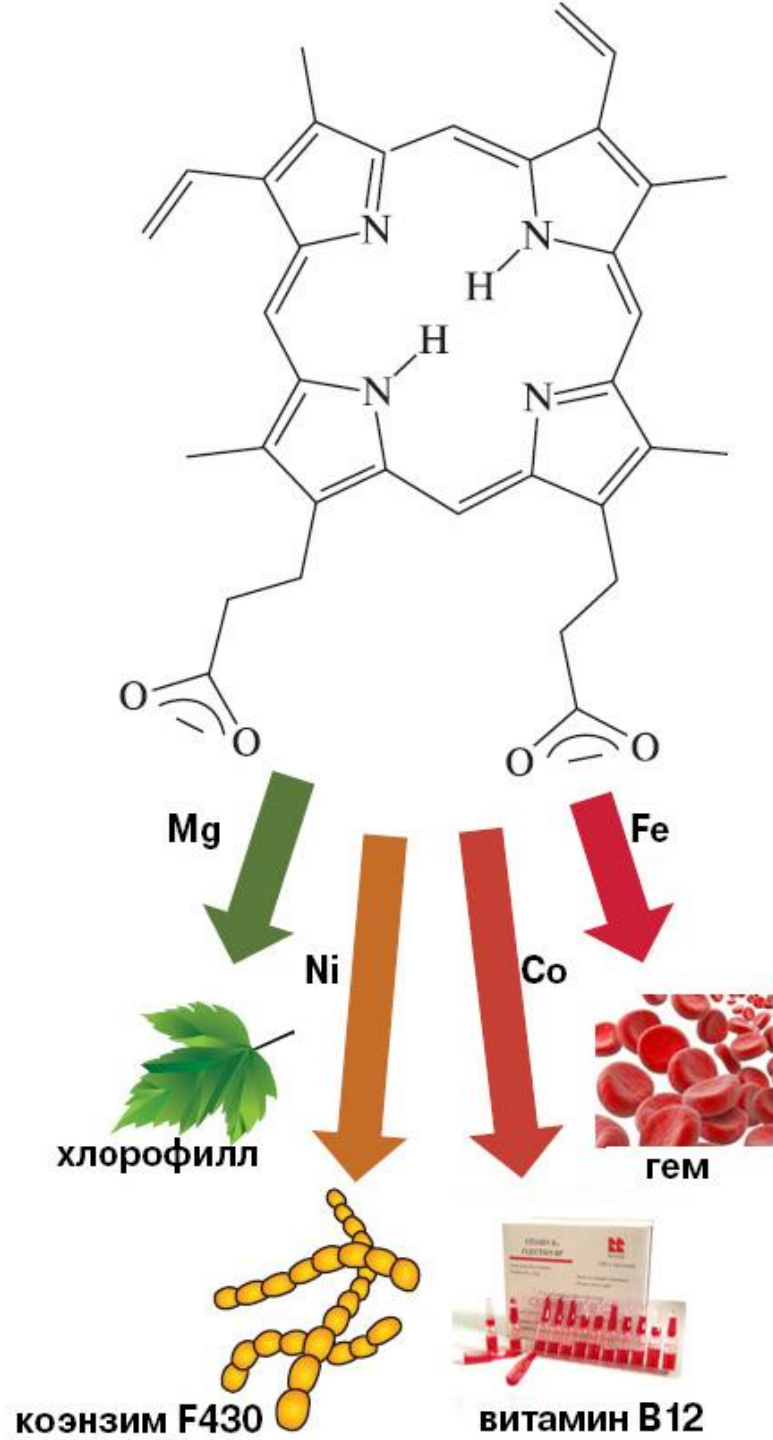
НЕЙТРАЛЬНЫЕ АЗОТИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ - ароматические производные **ПИРРОЛА**



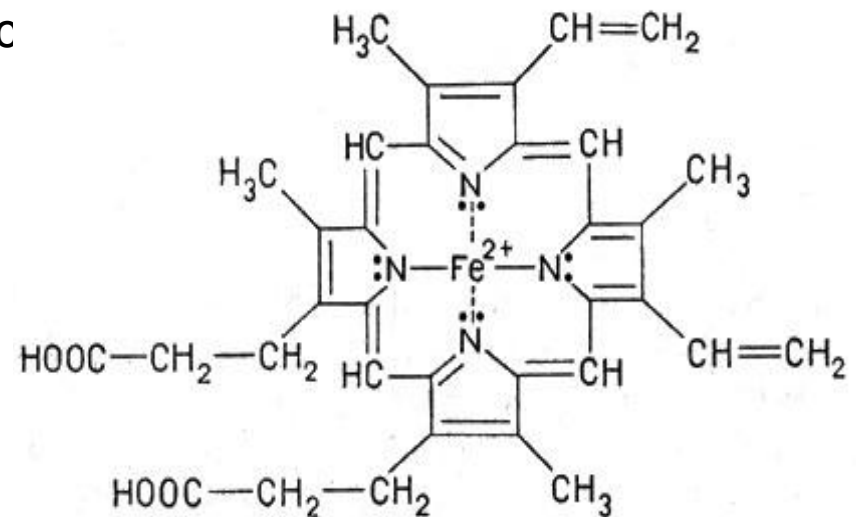
индолы (бензпирролы)



карбазолы



Особым типом азотсодержащих соединений нефтей являются **порфирины**. Они содержат в молекуле четыре пиррольных кольца, соединенных мостиками, и встречаются в нефтях в форме металлокомплексов **ванадия и никеля**. По строению молекулы порфирина близки к хлорофиллу, что позволило отнести эти структуры к реликтовым, унаследованным от ис



ГЕМ В - ферропрото-порфирин – небелковая часть **ГЕМОГЛОБИНА** - основного белка дыхательного цикла, участвующий в переносе O_2 от органов дыхания к тканям и CO_2 в обратном направлении

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.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ

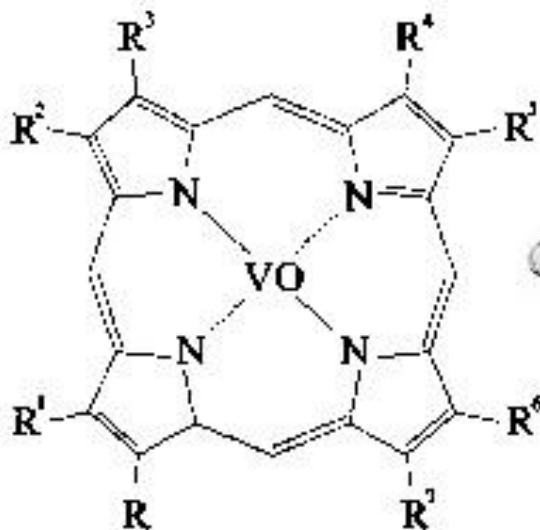
- ☐ соли,
- ☐ комплексы металлов,
- ☐ коллоидно-диспергированные минеральные вещества.

Элементы, входящие в состав этих веществ, называют

Принято считать, что микроэлементы могут находиться в нефти в виде микроэлементами, т.к. их содержание колеблется от 10^{-6} до 10^{-1} %.

- ✦ 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.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: МИНЕРАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ НЕФТИ



Внутримолекулярные комплексы относительно хорошо изучены на примере порфириновых комплексов **ванадия** (VO^{2+}) и **никеля**.

Остается невыясненным, почему в нефти встречаются только ванадил- и никельпорфирины.

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.

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.

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

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ

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.

Асфальтены на нефтяных месторождениях известны прежде всего своей способностью закупоривать скважины, трубопроводы, наземное оборудование и поры продуктивных пластов.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

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.

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 ($\text{C}_3 - \text{C}_{12}$) алкильный заместитель. В циклическую часть молекулы могут входить кольца, содержащие серу или азот, кислородные функциональные группы.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ

Согласно данной схеме разделения:

- ❖ **Асфальтены** - фракции нефти, нерастворимые в **нормальных алканах**.
- ❖ **Смолы** – фракции нефти, растворимые в **толуоле и метаноле**.



ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ

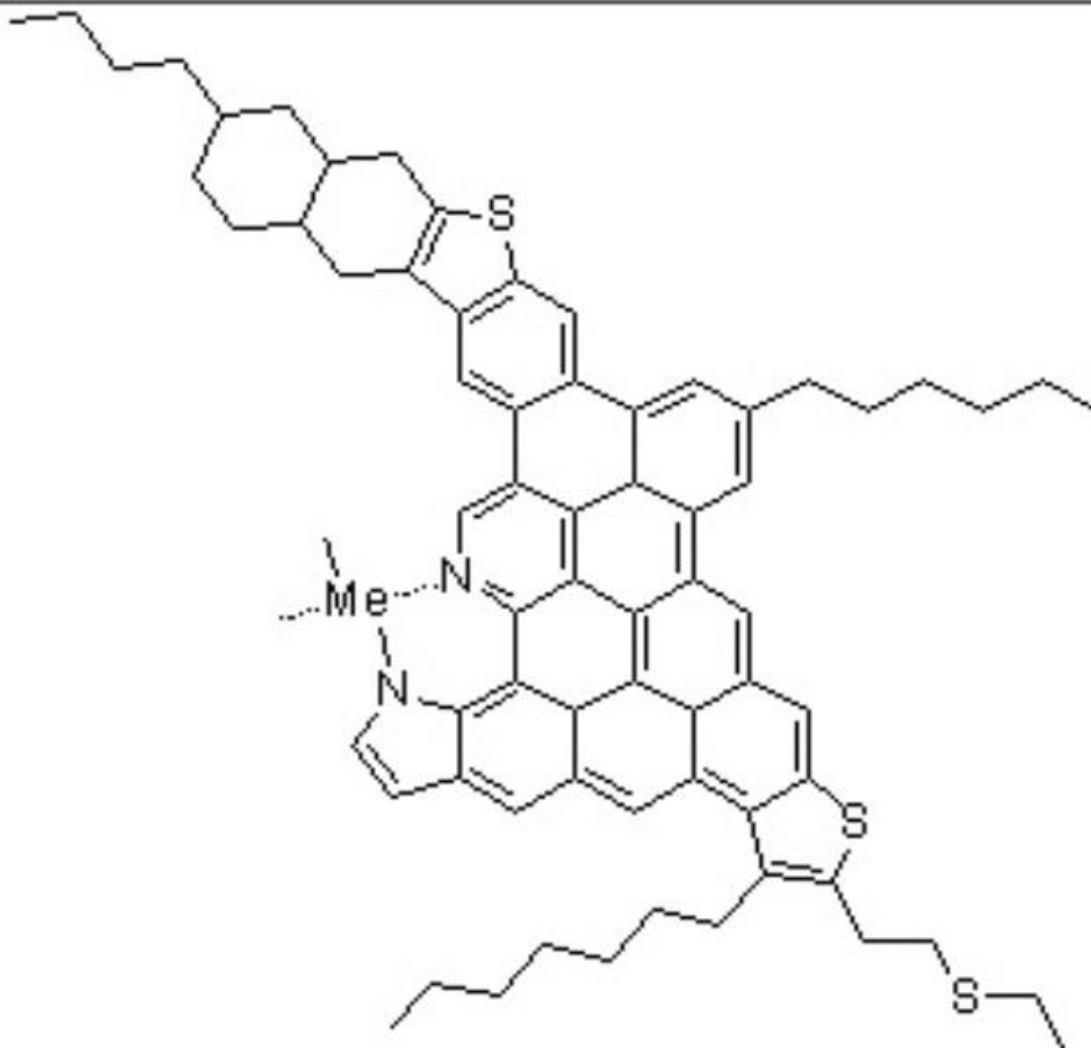
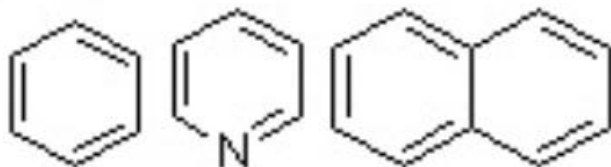
Нефть	Битум
Предельные углеводороды и парафины	Асфальтены



Нафтены

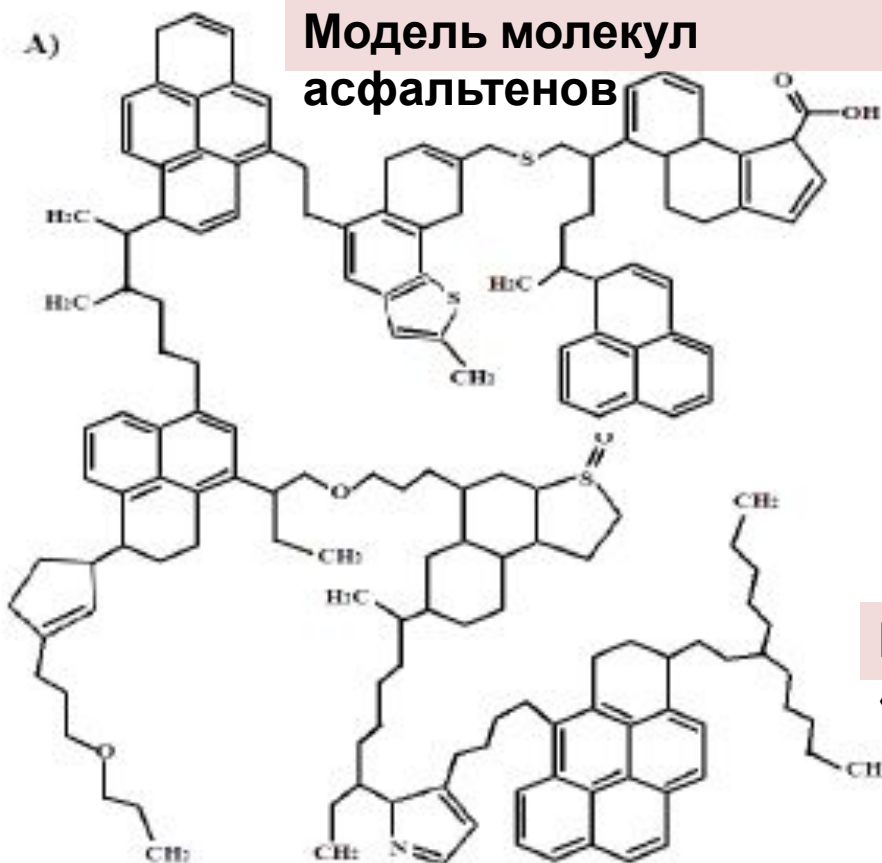


Арены



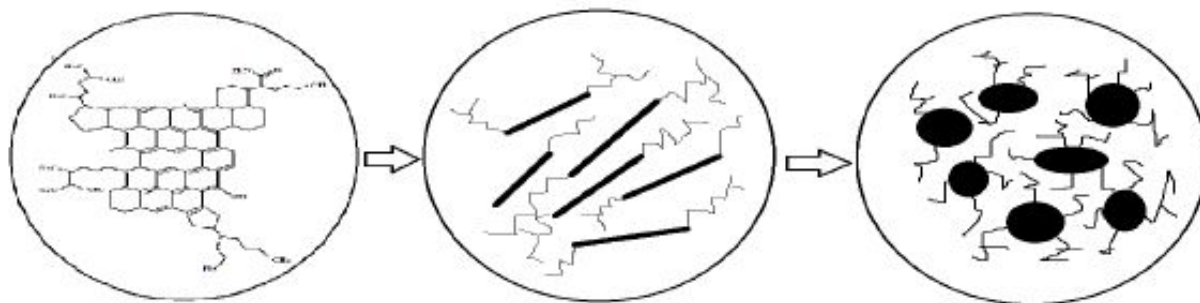
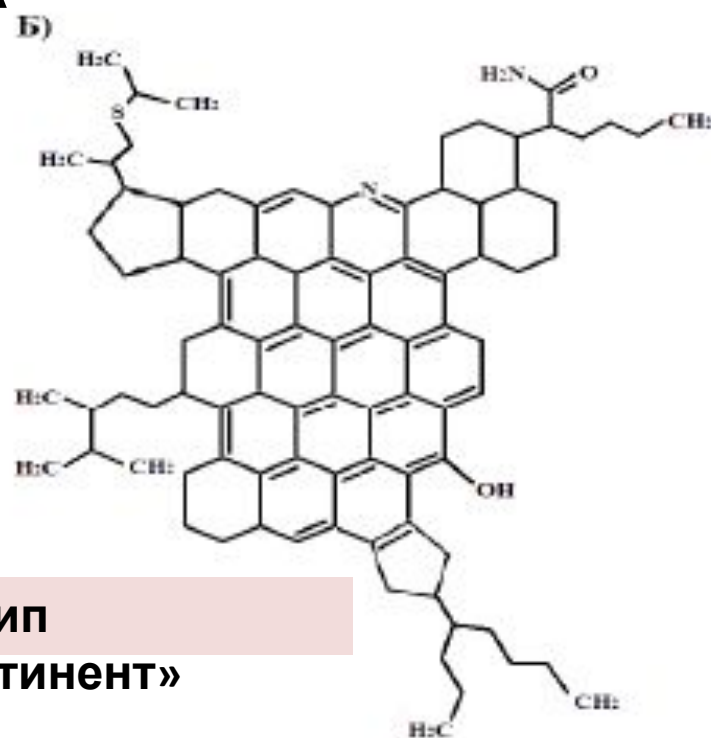
ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ: СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ

Модель молекул
асфальтенов



А – тип
«архипелаг»

Б – тип
«КОНТИНЕНТ»



Молекула

Наноагрегат

Кластер

ГРУППОВОЙ СОСТАВ НЕФТИ

В состав нефтей входят четыре большие группы веществ:

1. **Углеводороды** (алканы, циклоалканы, арены.
2. **Гетероатомные соединения** (органические соединения азота **N**, серы **S**, кислорода **O**).
3. **Смолы и асфальтены** (сложная смесь высокомолекулярных углеводородов и гетероатомных соединений (ГАС)).
4. **Металлорганические соединения**

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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ: МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА

Молекулярная масса — масса молекулы, выраженная в **атомных единицах массы**. Численно равна молярной массе. Однако следует чётко представлять разницу между молярной массой и молекулярной массой, понимая, что они равны лишь численно и различаются по размерности.

Молекулярные массы молекул можно определить, просто складывая молекулярные массы входящих в них элементов. Например, молекулярная масса воды (H_2O) есть : $M_{H_2O} = 2 M_H + M_O \approx 2 \cdot 1 + 16 = 18$ а. е. м.

Молекулярная масса - важнейшая характеристика нефти. Средняя молекулярная масса многих нефтей 250—300.

Первый представитель жидких углеводородов нефти — пентан — имеет MM 72.

У наиболее высокомолекулярных гетероатомных соединений нефти, смол и асфальтенов, $MM \sim 1200—2000$ 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.

В 1960 Генеральная ассамблея Международного союза теоретической и прикладной физики (ИЮПАП), а в 1961 конгресс ИЮПАК утвердили так называемую углеродную шкалу: в качестве единицы массы была принята $1/12$ часть массы изотопа углерода ^{12}C (этот изотоп в природной смеси преобладает – его 98,9%; остальные 1,1% приходятся на изотоп ^{13}C). А в честь Джона Дальтона ее называют иногда дальтоном и обозначают Da (Да): $1 \text{ Da} = 1,6605410 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$

Молекулярная 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 - молекулярные массы тех же компонентов.

По этой формуле возможно вычислить молекулярную массу нефти, если известны молекулярные массы полученных из нее дистиллятов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ: ПЛОТНОСТЬ

ПЛОТНОСТЬ В

$$^{\circ}\text{API} = \left(\frac{141,5}{\text{уд. вес (60/60)}^{\circ}\text{F}} \right) - 131,5$$

Плотность является важнейшей характеристикой, позволяющей в совокупности с другими константами ориентировочно оценивать химический и фракционный состав нефти и нефтепродуктов. Абсолютной плотностью считается масса вещества, заключенная в единице объема.

API Gravity (°)	Crude Classification	Density (kg/m ³)
< 10	Extra Heavy	> 1000
10 – 22.3	Heavy	920 – 1000
22.3 – 31.1	Medium	870 – 920
> 31.1	Light	< 870

Плотность имеет

Плотность большинства нефтей меньше единицы и в среднем колеблется от 800 до 900 кг/м³. Высоковязкие смолистые нефти имеют плотность, близкую к единице. Наоборот, нефти из газоконденсатных месторождений очень легкие. На величину плотности нефти влияет много факторов. Главные из них — содержание растворенных газов и смол, фракционный и химический состав.

- ❖ 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 $+35^\circ\text{C}$.
- ❖ Экстремальные значения температуры застывания имеют малопарафинистая эхабинская нефть (-62°C) и высокопарафинистая тасбулатская нефть ($+35^\circ\text{C}$).

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 связано-дисперсное (твердое) состояние.**

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ: 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.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕФТИ: ТЕМПЕРАТУРА ВСПЫШКИ, ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

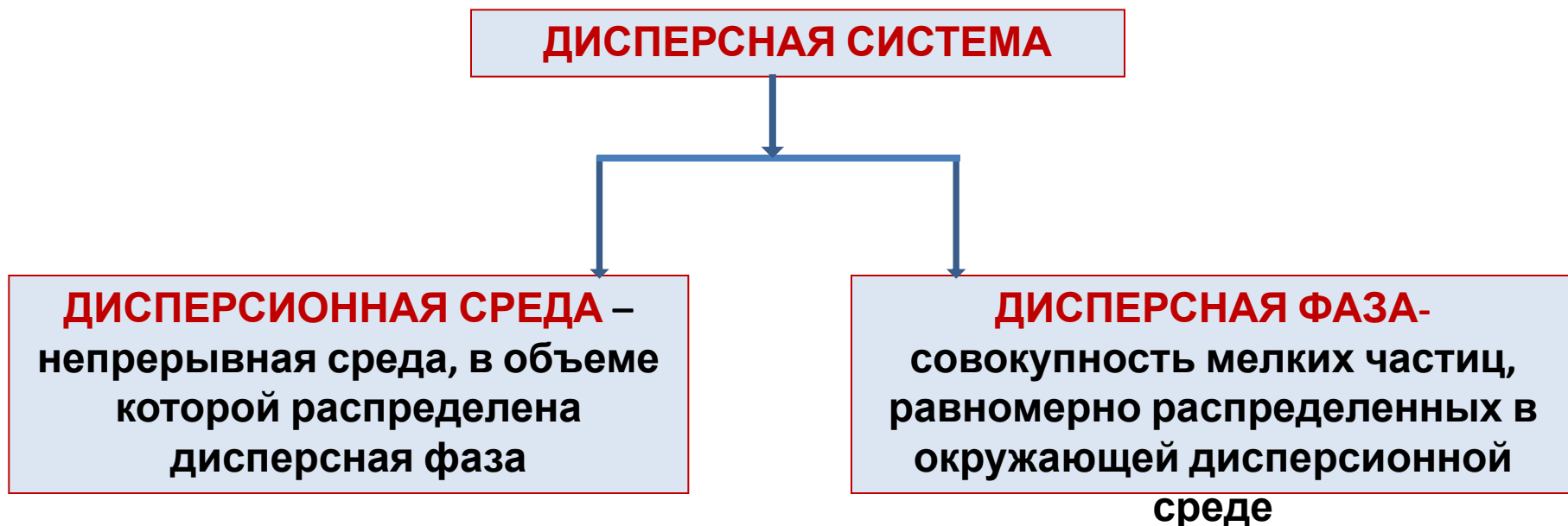
- **Температурой воспламенения** называется минимальная температура, при которой пары испытуемого продукта **при внесении внешнего источника** воспламенения образуют устойчивое незатухающее пламя.
- **Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки**, часто довольно значительно — на несколько 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—330 °C.

По температурам вспышки, воспламенения и самовоспламенения оценивают пожаро- и взрывоопасность нефти и нефтепродуктов. Нефть относят к легковоспламеняющимся жидкостям 3-го класса (ГОСТ 19433).

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, и которая (в зависимости от внешних условий) проявляет свойства молекулярного раствора или дисперсной системы.

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.



ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ: КЛАССИФИКАЦИЯ

По величине частиц веществ, составляющих дисперсную фазу, дисперсные системы делят на:



ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ: СВОБОДНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И СВЯЗАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

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

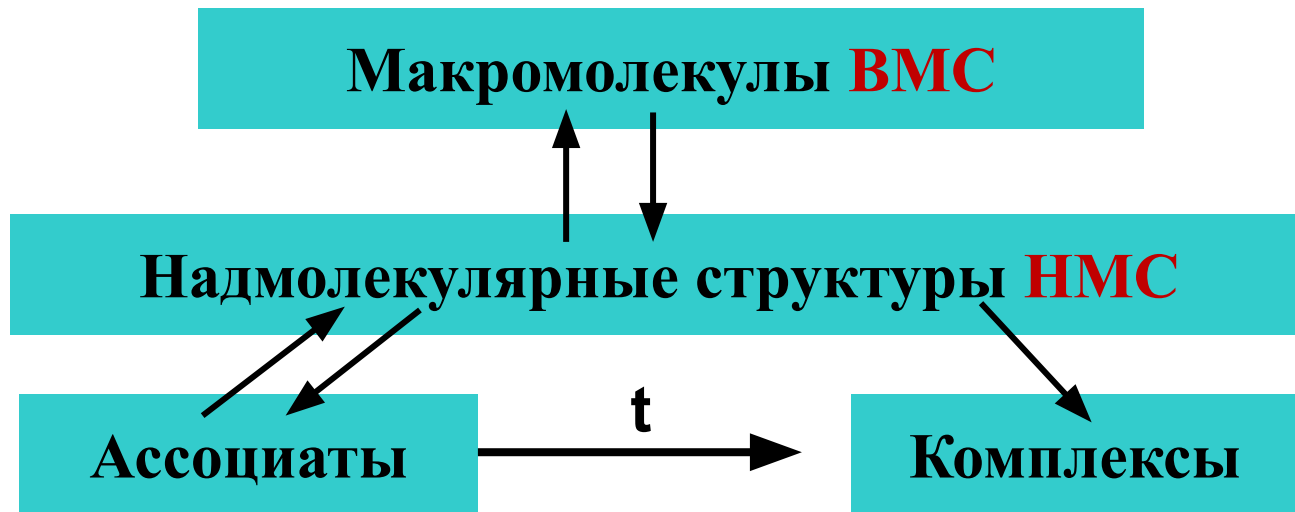
Дисперсные системы в газах	Дисперсные системы в жидкостях	Дисперсные системы в твердых телах
T_1/Γ_2 – аэрозоли, дымы; J_1/Γ_2 – туманы.	T_1/J_2 – суспензии; J_1/J_2 – эмульсии; Γ_1/J_2 – газовые эмульсии	T_1/T_2 – твердые золи

Связанодисперсные системы:
 В этих системах частицы дисперсионной фазы образуют жесткие пространственные структуры (сетки, каркасы, фермы). Такие системы оказывают сопротивление деформации сдвига. Их называют **гелями**:

Системы с жидкой поверхностью раздела фаз	Системы с твердой поверхностью раздела фаз
Γ_1/J_2 – пены; J_1/J_2 – студни, гели.	Γ_1/T_2 – пористые тела – натуральные волокна, пемза, губка, древесные угли; J_1/T_2 – влага в граните; T_1/T_2 – взаимопроникающие сетки полимеров

По классификации Ребиндера дисперсная система обозначается дробью, в которой в числителе – дисперсная фаза, а в знаменателе – дисперсионная среда. Индекс 1 обозначает дисперсную фазу, а индекс 2 - дисперсионную среду.

НЕФТЬ КАК ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА



Межмолекулярные взаимодействия (ММВ) **ВМС** приводят к образованию в нефти пространственных надмолекулярных структур, состоящих из множества макромолекул.

В зависимости от характера связей надмолекулярные структуры подразделяются на **ассоциаты**, в которых действуют физические силы Ван-дер-Ваальса и **комплексы** с более прочными химическими связями. Физические ассоциаты способны при определенных условиях переходить в комплексы, например, при повышении

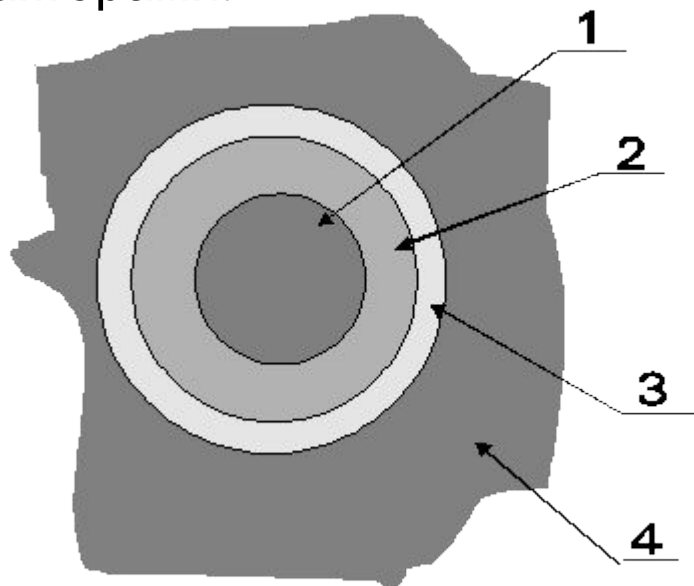
В зависимости от условий и свойств ВМС и НМС, **ВМС** в нефтях могут образовывать:

- Истинные растворы, молекулы находятся в **неассоциированном** состоянии;
- Обратимые нефтяные дисперсные системы, в которых **дисперсной фазой являются ассоциаты**;
- Необратимые дисперсные системы, в которых **дисперсной фазой являются**

НЕФТЬ КАК ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА

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 характеризуется *гетерогенностью* и *термодинамической неустойчивостью*.

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.



Сложная структурная единица ССЕ

1 – ядро ССЕ;

2, 3 - сольватные оболочки;

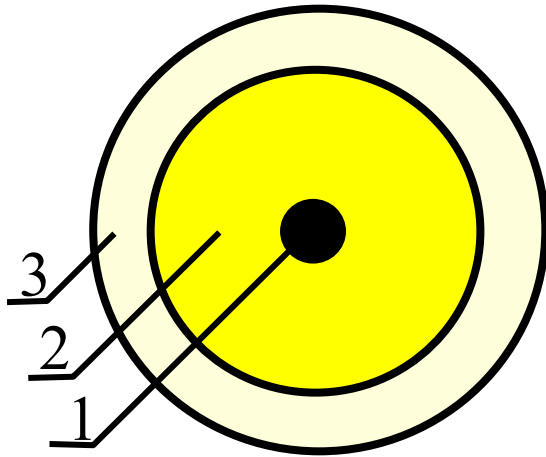
4 - среда

ССЕ могут образовывать:

**свободнодисперсные системы и
связанодисперсные системы**

НЕФТЬ КАК ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА

ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАТИМОЙ НЕФТЯНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

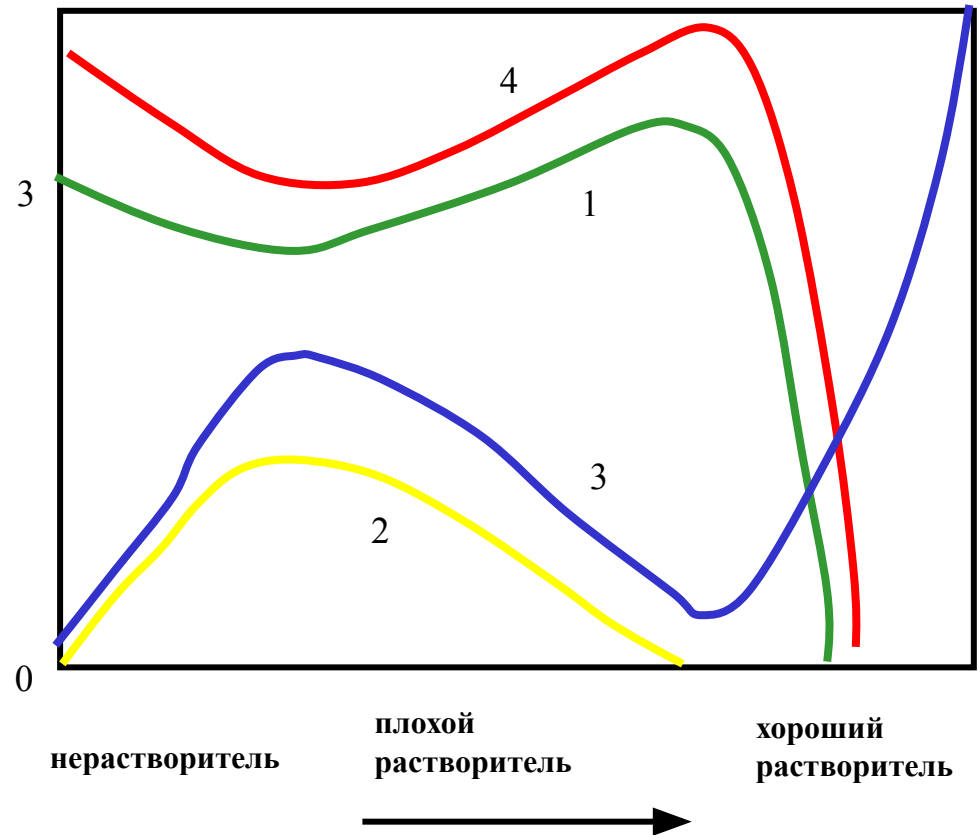


Сложная структурная единица ССЕ

1 - ядро;

2 - сольватная оболочка;

3 - промежуточный слой



1 - радиус ядра надмолекулярной структуры;

2 - толщина сольватного слоя;

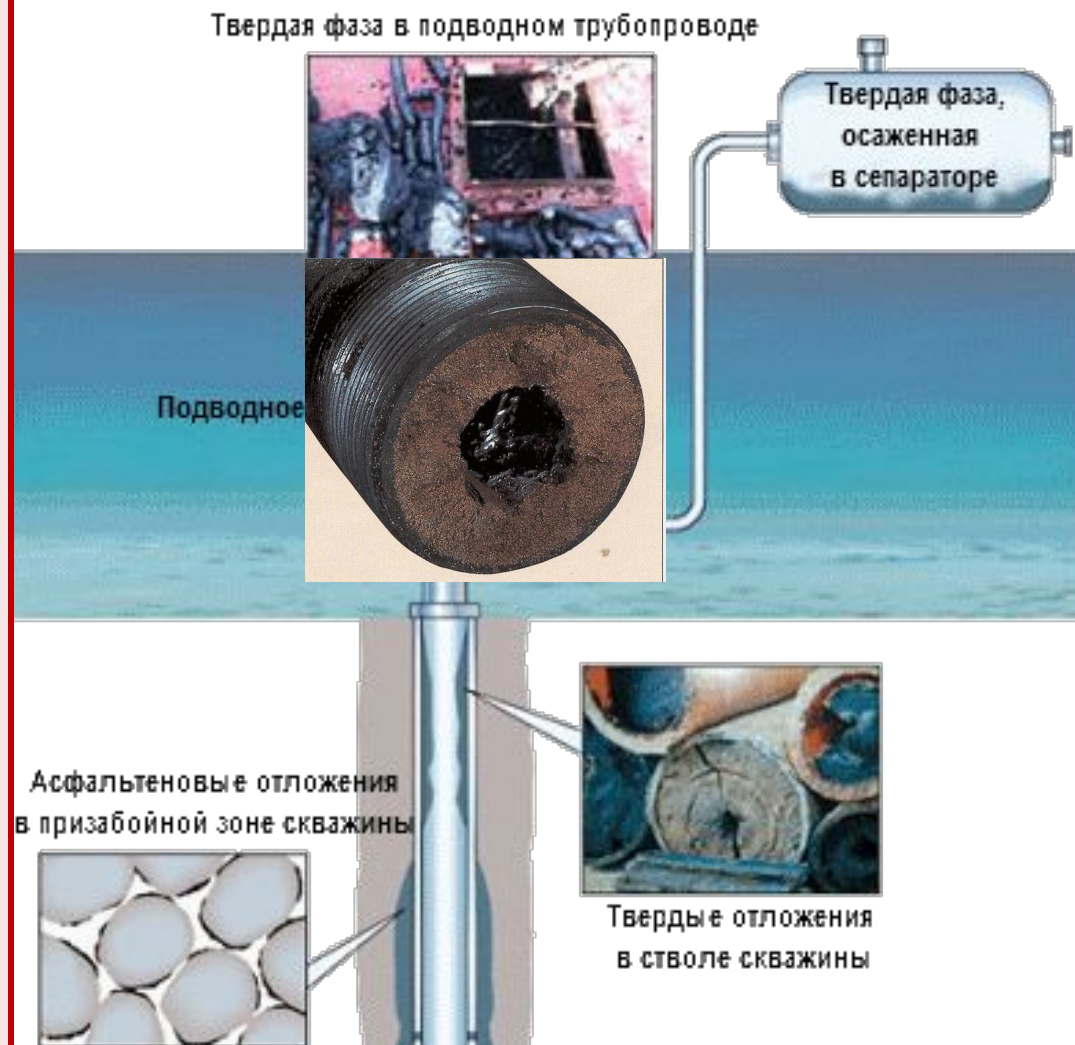
3 - устойчивость;

4 - структурно-механическая прочность.

НЕФТЬ КАК ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА

Формирование в нефтяных многокомпонентных системах обратимых надмолекулярных структур с различными физико-химическими и механическими свойствами и разной склонностью к расслоению существенно влияет на добычу, транспорт, подготовку и хранение нефти. Если не регулировать процессы формирования надмолекулярных структур, то это может привести:

- ♦ к потерям ценных компонентов в пласте,
- ♦ высоким гидравлическим сопротивлениям при транспорте нефти,
- ♦ образованию отложений в трубопроводах, резервуарах и



НЕФТЬ КАК ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА

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.

НЕФТЬ КАК ДИСПЕРСНАЯ СИСТЕМА

Процессами физического агрегирования можно управлять изменением следующих факторов:

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

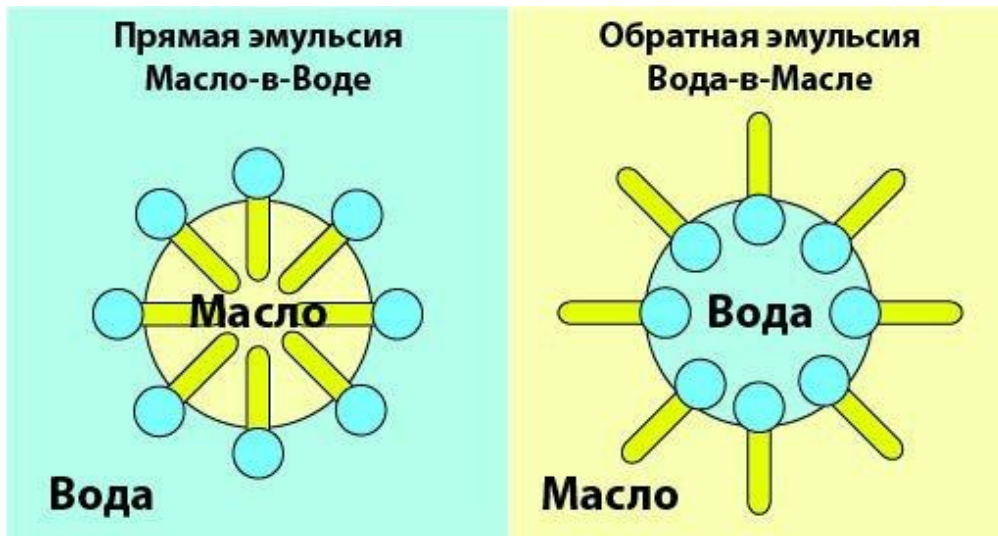
применяя различные способы:

- механические,
- электрические и
- магнитные поля,
- ПАВ,
- изменение состава дисперсионной среды и др.

НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ

При извлечении из пласта, движении по насосно-компрессорным трубам в стволе скважины, а также по промысловым трубопроводам смеси нефти и воды, образуется **водонефтяная эмульсия** — механическая смесь нерастворимых друг в друге и находящихся в мелкодисперсном состоянии жидкостей.

Основная типы нефтяных эмульсий — **эмульсии прямые**, когда нефть диспергирована в воде (типа "масло в воде"), и **обратные**, когда вода диспергирована в нефти ("вода в масле").



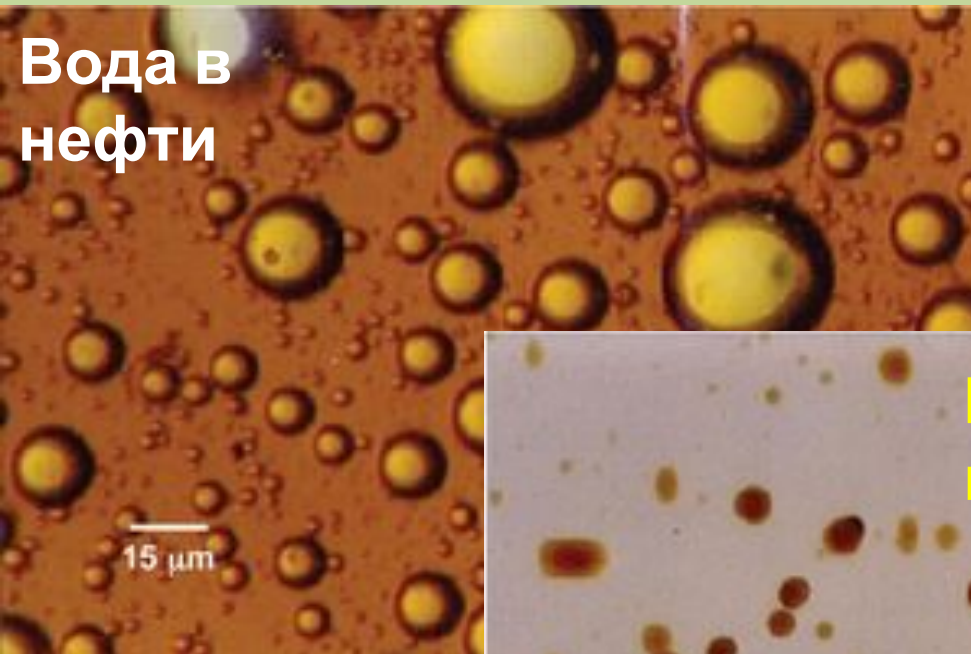
Образование нефтяных эмульсий приводит к потерям нефти при её добыче, транспортировании и подготовке к переработке.

Разрушение эмульсий (деэмульсация) является одним из важнейших процессов промышленной подготовки нефти.

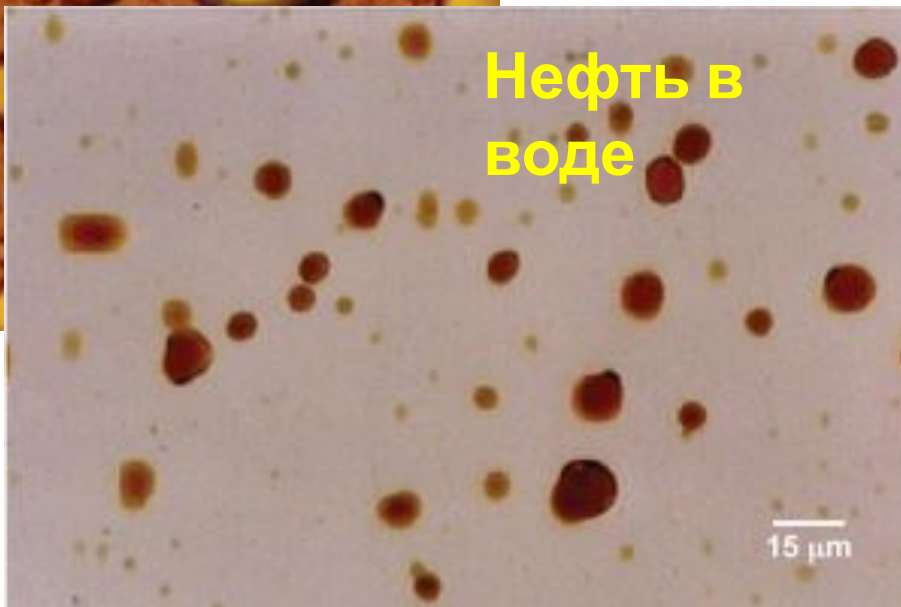
Эмульсия – это дисперсная система, состоящая по меньшей мере из двух взаимно мало или нерастворимых жидкостей, одна из которых диспергирована в виде мелких капель (глобул) и называется **дисперсной фазой**, а другая – **дисперсионной средой** (жидкость, в которой глобулы распределены)

НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ

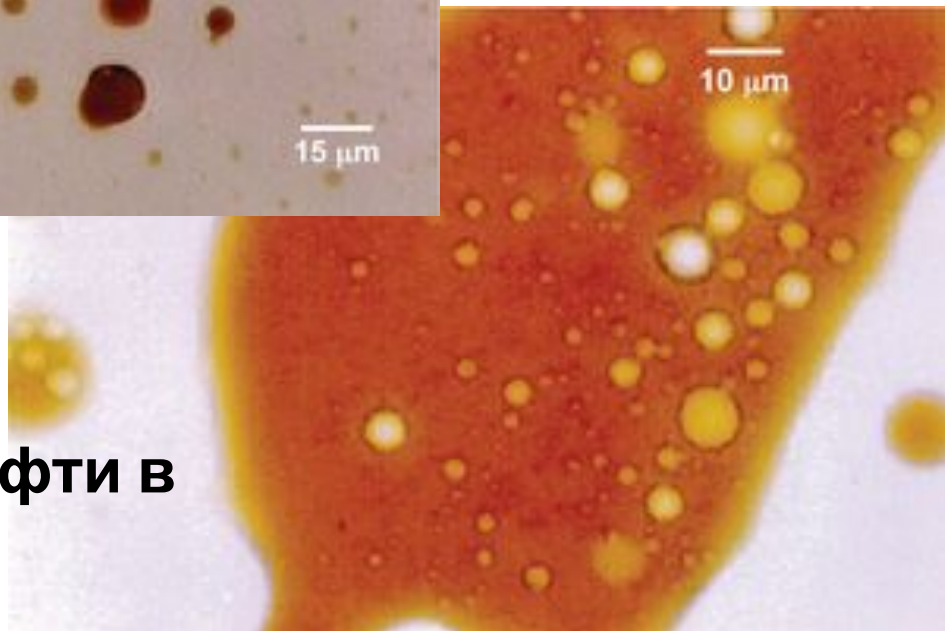
**Вода в
нефти**



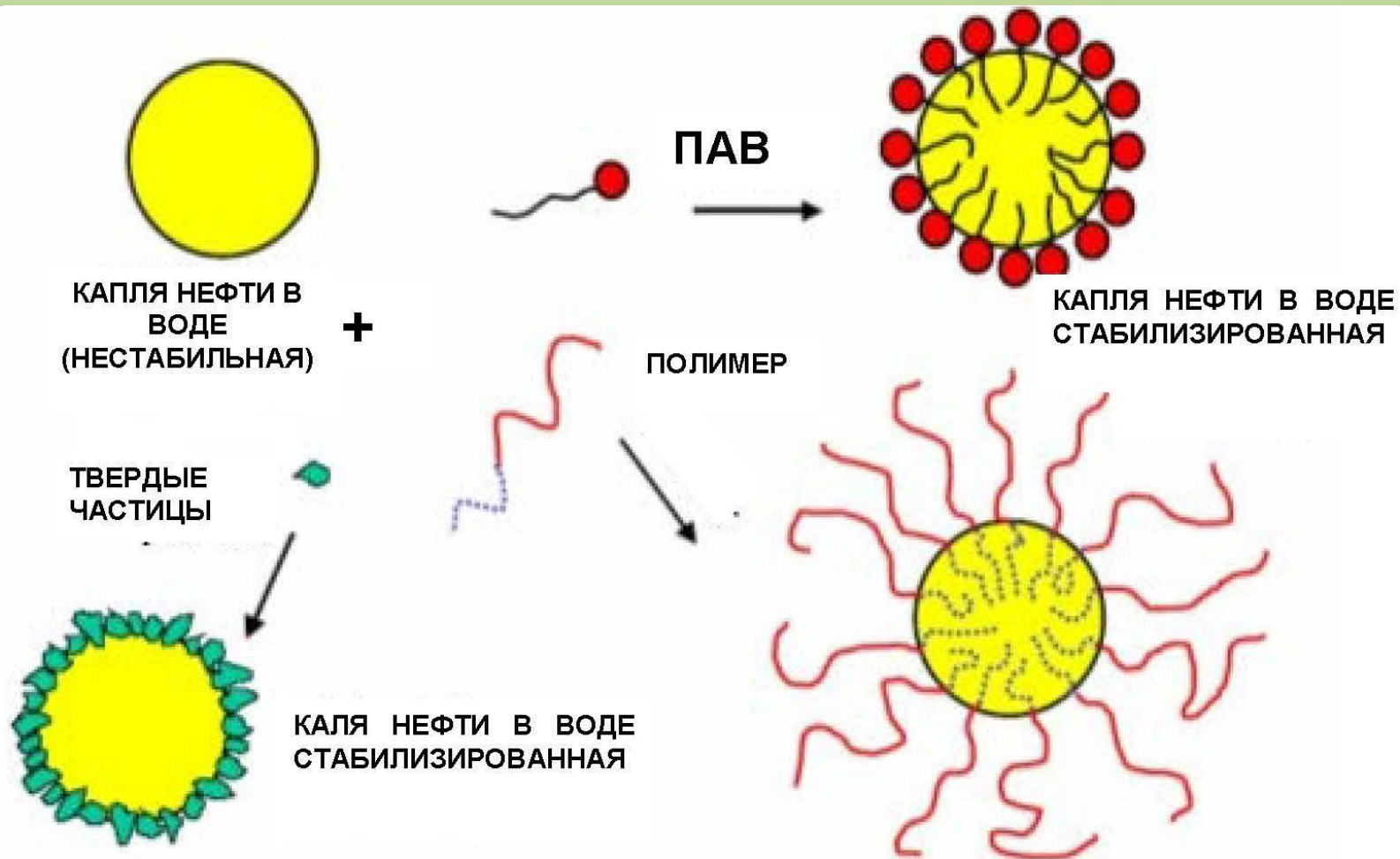
**Нефть в
воде**



**Вода в нефти в
воде**

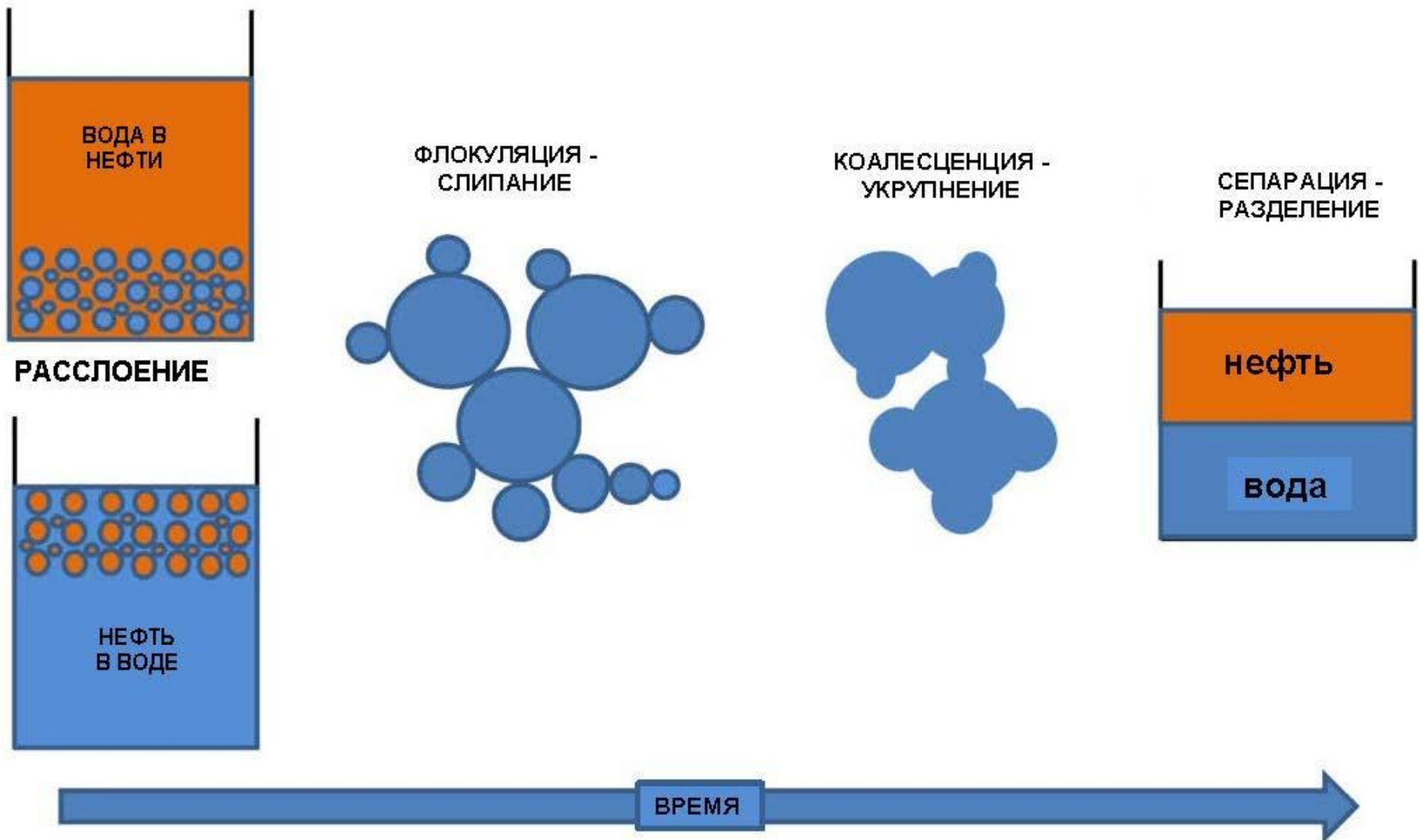


НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ: СТАБИЛИЗАЦИЯ



На способность эмульгирования нефти и воды кроме соотношения фаз оказывает влияние присутствие эмульгаторов, т. е. веществ, которые способствуют образованию эмульсии. Они понижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз и создают вокруг частиц дисперсной фазы прочные адсорбционные оболочки.

НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ: РАЗРУШЕНИЕ



Процесс разрушения нефтяных эмульсий можно разбить на 3 элементарные стадии:

- Столкновение взвешенных водяных капелек.
- Слияние их в более крупные.
- Осаждение укрупнившихся капель

НЕФТЯНЫЕ ЭМУЛЬСИИ: СПОСОБЫ РАЗРУШЕНИЯ

Чтобы обеспечить возможно большее число столкновений водяных капелек, увеличивают скорость их движения в нефти различными способами: перемешиванием в специальных смесителях, при помощи ультразвука, электрического поля, подогрева и т. п.

Все существующие способы по типу энергии, прилагаемой для разрушения нефтяных эмульсий, можно разделить на следующие группы:

- 1. **Механические** — фильтрация, центрифугирование, обработка ультразвуком.
- 2. **Термические** — подогрев и отстаивание при атмосферном давлении и под избыточным давлением, промывка горячей водой.
- 3. **Физико – химические** — обработка эмульсии различными (чаще всего поверхностно-активными) реагентами - деэмульгаторами.
- 4. **Электрические** — обработка эмульсии в постоянном или переменном электрическом поле.

ВИДЫ КЛАССИФИКАЦИЙ:

- ХИМИЧЕСКАЯ
- ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ
(ПРОМЫШЛЕННАЯ, ТОВАРНАЯ)

Классификация ГРОЗНИИ: нефти

- делятся на:**
- ПАРАФИНОВЫЕ** - все фракции содержат значительное количество **алканов**: бензиновые не менее 50 %, а масляные – 20 % и более. Количество асфальтенов и смол исключительно мало.
 - **ПАРАФИНО-НАФТЕНОВЫЕ** – в нефтях и их фракциях преобладают **алканы и циклоалканы**, содержание аренов и смолисто-асфальтеновых веществ мало. К ним относится большинство нефтей Урало-Поволжья и Западной Сибири.
 - **НАФТЕНОВЫЕ** - характерно высокое (до 60 % и более) содержание **циклоалканов** во всех фракциях и минимальное количество твердых парафинов, смол и асфальтенов. К нафтеновым относятся нефти, добываемые в Баку.
 - **ПАРАФИНО-НАФТЕНО-АРОМАТИЧЕСКИЕ** - содержатся примерно в равных количествах углеводороды всех трех классов, твердых парафинов не более 1,5 %. Количество смол и асфальтенов достигает 10 %.
 - **НАФТЕНО-АРОМАТИЧЕСКИЕ** - характеризуются преобладающим содержанием цикланов и аренов, особенно в тяжелых фракциях. Алканы содержатся в небольшом количестве только в легких фракциях. В состав этих нефтей входит около 15... 20 % смол и асфальтенов.
 - **АРОМАТИЧЕСКИЕ** - Ароматические нефти характеризуются преобладанием аренов во всех фракциях и высокой плотностью. К ним относятся нефти Казахстана и Татарстана.

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ

Действующая технологическая классификация по физико-химическим свойствам, степени подготовки, содержанию сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяет на

классы, типы, группы, виды.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТИ

4

КЛАССЫ:
ПО
СОДЕРЖАНИЮ
СЕРНИСТЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

5

ТИПЫ:
ПО
ПЛОТНОСТИ

3

ГРУППЫ:
ПО СТЕПЕНИ
ПРОМЫСЛОВО
Й
ПОДГОТОВКИ

2

ВИДЫ:
ПО МАССОВОЙ
ДОЛЕ
СЕРОВОДОРО
ДА И ЛЕГКИХ
МЕРКАПТАНОВ

ВИДЫ НЕФТИ

По массовой доле сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяют на виды

Параметр	ВИД	
	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

КЛАССЫ НЕФТИ

По содержанию сернистых соединений:

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

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ

ТИПЫ НЕФТИ

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

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

Температура, °C	ТИП				
	0	1	2	3	4
	Плотность, кг/м ³				
20	Не более 830,0	830,1-850,0	850,1-870,0	870,1-895,0	Более 895,0
15	Не более 834,5	834,6-854,4	854,5-874,4	874,5-899,3	Более 899,3

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ

ГРУППЫ НЕФТИ

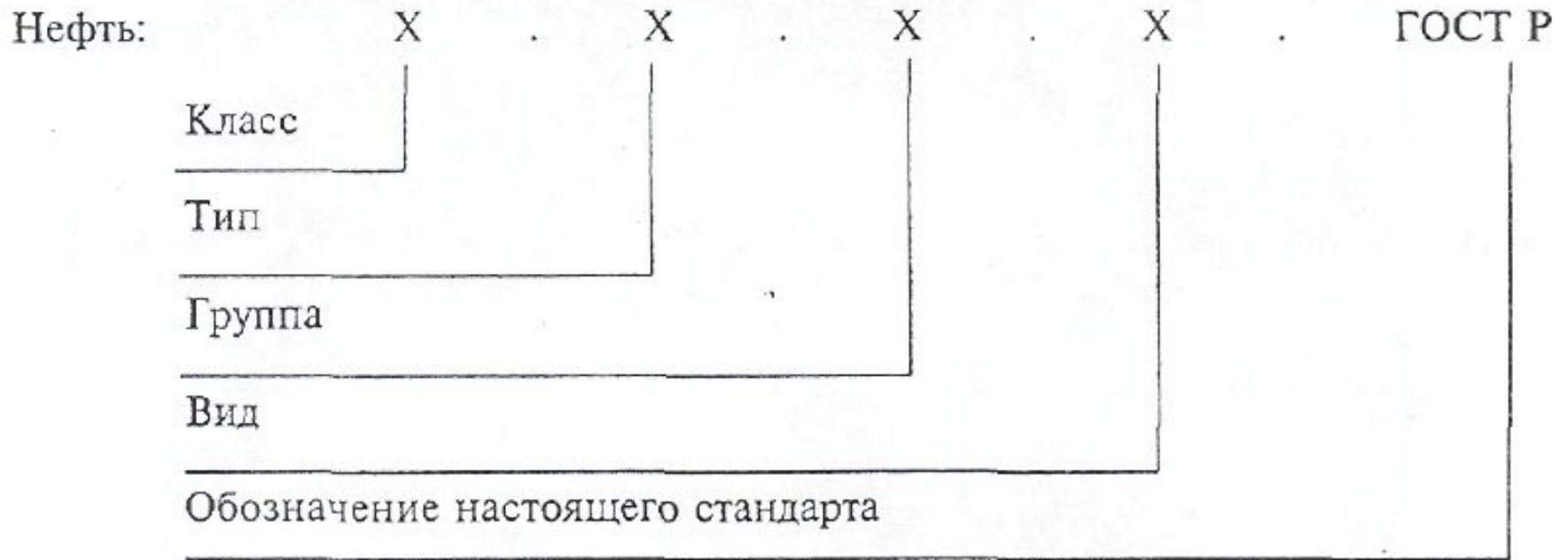
По степени подготовки нефть подразделяют на

ГРУППЫ 1—3

Параметр	ГРУППА		
	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 (ррт)	Не нормируется Определение обязательно		

КЛАССИФИКАЦИЯ НЕФТИ: ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ

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:



ЭТАЛОННЫЕ СОРТА НЕФТИ

Нефть - биржевой товар

Качество нефти необходимо стандартизировать

На мировых рынках торгуется более 10 общепризнанных марок нефти

Почти все нефтедобывающие страны поставляют на мировой рынок несколько сортов нефти

Химический состав нефти разных марок отличается и для упрощения экспорта придуманы некие стандартные сорта нефти

Великобритания – североморская Brent

США – Light Sweet

Норвегия - Statfjord

Ирак - Kirkuk

Россия - Urals, Siberian Light

U.S. West Texas Intermediate (WTI)

Часто страна производит 2 сорта нефти - лёгкую и тяжёлую

Самые известные сорта сырой нефти ("эталонные" – benchmark)

В Иране - Iran Light и Iran Heavy

В РФ легкая - Siberian Light и тяжелая Urals

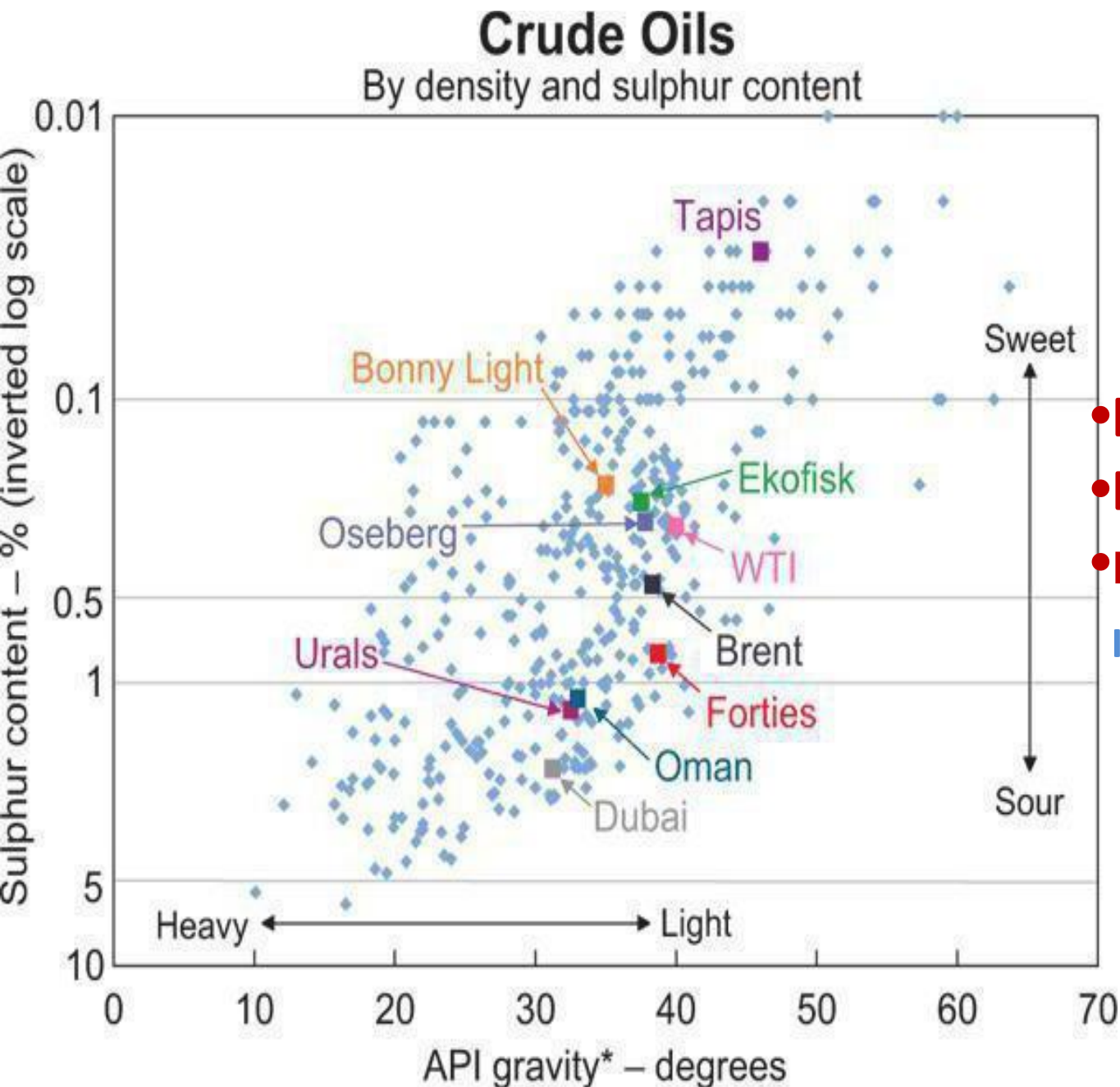
ЭТАЛОННЫЕ СОРТА НЕФТИ: BRENT

- ❑ Слово “**Brent**” образовано от первых букв названий нефтеносных пластов: Broom, Rannoch, Etieve, Ness и Tarbat - **BRENT**.
- ❑ Нефть марки **Brent** представляет собой низкосернистую нефть. Плотность = 38° API, содержание серы = 0,2-1%.
- ❑ По своему качеству, свойствам и составу нефть **Brent** является настоящим эталоном, а ее состав считается наиболее оптимальным для производства нефтепродуктов.
- ❑ Нефть **Brent** участвует в ценообразовании двух третей поставок всей продаваемой в мире сырой нефти.
- ❑ Добывают нефть **Brent** в Северном море. Перерабатывают ее в Северо-Западной Европе, но при благоприятных ценах переработки ведутся в Средиземноморье и США.
- ❑ Нефть **Brent** идеально подходит для производства средних дистилляторов и бензина.



Добыча нефти на комплексе Ekofisk в Северном

ЭТАЛОННЫЕ СОРТА НЕФТИ



Элитные сорта, на основании стоимости которых формируется цена и на остальные марки нефти –

- **Brent,**
- **Dubai Crude**
- **и WTI (West Texas Intermediate),**

а также 12 марок нефти стран ОПЕК, которые формируют корзину, введенную с 1987 года.

Ни один сорт российской нефти пока не входит в число эталонных марок

СОРТА РОССИЙСКОЙ НЕФТИ

Российская нефть представлена 7 основными сортами, которые по разному торгуются к маркерному сорту нефти **Brent**.

URALS – основной сорт нефти РФ — это смесь нефти из всех месторождений России, поставляемая на экспорт по магистральным нефтепроводам «Транснефти». Доля в общем объеме экспорта до **80 %**. Торгуется с дисконтом к Brent. Основу Urals составляет смесь легкой западносибирской нефти Siberian Light и высокосернистой нефти Урала и Поволжья.

SIBERIAN LIGHT — сорт лёгкой российской нефти. Торгуется с премией к Brent. Представляет собой смесь из сырья, добываемого в Ханты-Мансийском автономном округе.

ESPO — марка восточносибирской нефти, поставляемая по трубопроводу Восточная Сибирь — Тихий океан. Торгуется с премией к Brent.

SOKOL – добывается в проекте **«Сахалин-1»**, экспортируется через порт Де-Кастри (Хабаровский край). Торгуется с премией к Brent.

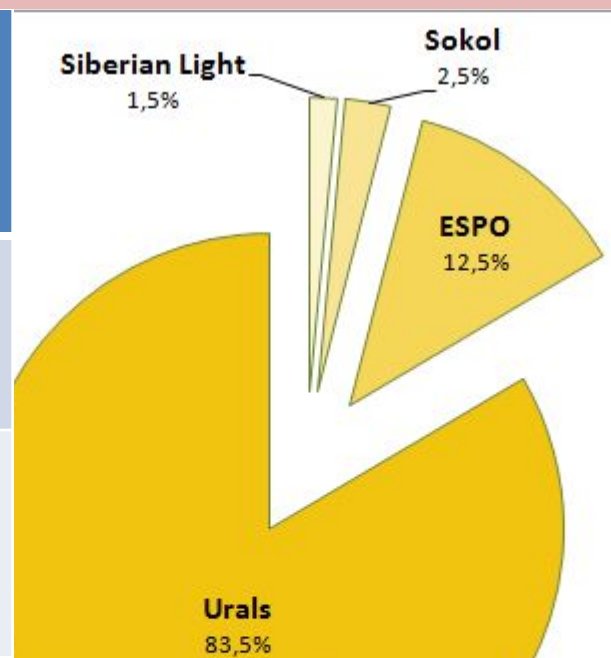
VITYAZ – добывается в рамках проекта **«Сахалин-2»**. Экспортируется через порт Пригородное (Сахалин). Цена привязана к стоимости сорта Dubai. Торгуется с премией к Brent.

ARCO - нефть, добываемая на **Приразломном** месторождении, расположенном в Печорском море в 60 км от берега. Торгуется с премией к Brent.

REBCO (Russian Export Blend Crude Oil) — марка, используемая в торговле на NYMEX (Нью-Йоркская товарная биржа). Котируется с дисконтом к Brent.

СОРТА РОССИЙСКОЙ НЕФТИ

Наименование марки нефти	Месторождения	Плотность, градусы API	Содержание серы	Место продажи
Urals	Западная Сибирь, Урал, Поволжье	31-32°API	1,2	НП «Дружба», порты «Новороссийск» «Усть-Луга», «Приморск»
Siberian Light	ХМАО	36,5°API	0,57%	Порт «Туапсе»
ESPO	Восточная Сибирь, Западная Сибирь	37,9°API	0,23	НП «Восточная Сибирь – Тихий океан», порт «Козьмино», Находка
Sokol	Проект «Сахалин – 1»	34,8°API	0,23%	Нефтеналивной терминал Де-Кастри (Хабаровский край)
Vityaz	Проект «Сахалин – 2»	41°API	0,18	Порт «Пригородное» (Сахалин)
ARCO	Приразломное	24 °API	2,3	Доставляется на танкерах потребителю



Распределение основных сортов нефти в общем объеме экспорта России

Сакхалин Бленд - новый сорт нефти, введенный в 2015 году, который является смесью нефти сорта Vityaz с газовым конденсатом с Киринского газоконденсатного месторождения "Газпрома", разрабатываемое в рамках проекта "Сахалин-3".

САХАЛИН -1 (Роснефть)



«САХАЛИН-1»: ОРЛАН

Месторождение Чайво

Эксплуатационная скважина О-14 пробурена в направлении крайней юго-восточной оконечности месторождения с буровой платформы «Орлан». Скважина имеет самую большую в мире длину по стволу, равную 13 500 метров, и горизонтальный участок ствола длиной 12 033 метра. Для бурения скважины потребовалось 156 дней.

Нефть марки
Sokol



«САХАЛИН-1»: БЕРКУТ

Месторождение нефти Аркутун-Даги, 25 км от побережья северо-восточной части о. Сахалин, глубина воды 35 м. Вес ВС – 42 тыс. тонн. Производительность – 4,5 млн тонн нефти в год

Нефть марки
Sokol





«САХАЛИН-2» (ПАО «Газпром»)



Производственный комплекс «Пригородное» состоит из завода по производству СПГ и терминала отгрузки нефти (ТОН). Комплекс расположен на побережье залива Анива, в 15 км к востоку от г. Корсакова. Залив Анива зимой не замерзает, поэтому он является идеальным местом для отгрузок нефти и СПГ в рамках проекта.

«САХАЛИН – 2»: ЛУН-А -

расположена Лунском газоконденсатном месторождении с нефтяными оторочками в Охотском море в 14 км от побережья на глубине 48 м.

Производственная мощность - 50 млн м³ газа при объёме добычи попутного конденсата и нефти — примерно 8000 м³ (50 000 баррелей) в сутки.

Платформа Лун-А оснащена минимальным технологическим оборудованием. Она предназначена для круглогодичной добычи и добывает большую часть газа для завода по производству СПГ. Первичная обработка газа производится на объединённом береговом технологическом комплексе (ОБТК), после чего газ транспортируется на завод по производству

Нефть марки Vityaz



«САХАЛИН – 2»: МОЛИКПАК (ПА-А)

Установлена на
Астохской площади
Пильтун-Астохского
нефтяного
месторождения в 16 км
от побережья северо-
восточной части о.
Сахалин.
Производственная
мощность: нефть – 90
тыс. бар./сут (11 538
т/сут); попутный газ –
1,7 млн м³/сут.

Нефть марки Vityaz



«САХАЛИН – 2»: ПИЛЬТУН-АСТОХСКАЯ-Б

Установлена на
Пильтунской
площади Пильтун-
Астохского
нефтяного
месторождения
в 12 км от северо-
восточного
побережья о.
Сахалин
на глубине 32 м.
Производственная
мощность:
нефть – 8 974 т/сут;
попутный газ – 2,8
млн м³/сут

Нефть марки Vityaz



КИРИНСКОЕ ГАЗОКОНДЕНСАТНОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ («САХАЛИН – 3»)



Кириновское месторождение

Расположено в 28 км от берега. Запасы газа по категории С1 составляют 162,5 млрд куб. м, газового конденсата — 19,1 млн тонн. Проектная мощность — 5,5 млрд куб. м газа в год.

Южно-Кириновское месторождение

Открыто в 2010 году. Запасы газа (по категории С1+С2) составляют 706 млрд куб. м, газового конденсата — 110,6 млн тонн. Проектная мощность — 21 млрд куб. м газа в год.

Мынгинское месторождение

Открыто в 2011 году. Запасы газа (по категории С1+С2) составляют 19,8 млрд куб. м газа, газового конденсата — 2,5 млн тонн.

КИРИНСКОЕ ГАЗОКОНДЕНСАТНОЕ МЕСТОРОЖДЕНИЕ «Сахалин – 3»

Впервые в российской практике для добычи применяется подводный добычной комплекс.

Для добычи газа на Кирином газоконденсатном месторождении впервые в России используются подводные технологии. Все элементы подводного добычного комплекса находятся на дне моря, а управление добычей происходит с берега из операторной.

ТРУБОПРОВОД для подачи МЭГ

Моноэтиленгликоль (МЭГ) предотвращает в скважине и трубопроводах гидратообразование.



110 мм
диаметр

ШЛАНГОКАБЕЛЬ

По шлангокабелю передаются команды управления на подводное оборудование.

ПОДВОДНАЯ ЧАСТЬ ТРУБОПРОВОДА

Соединяет месторождение и установку комплексной подготовки газа. По нему поступает смесь газа, конденсата и воды с месторождения.



УСТЬЕВОЕ ОБОРУДОВАНИЕ СКВАЖИНЫ

Фонтанная арматура, вес 56 т
Защитная конструкция, вес 76 т
Размеры 23х23х10 м



ОКОНЕЧНОЕ УСТРОЙСТВО ТРУБОПРОВОДА 20"



МАНИФОЛЬД

Распределяет потоки газа, МЭГ, сигналы управления.
Вес 220 т
Размеры 27,5х13х5,1 м

ТРОЙНИК

Для подключения под водой средних скважин в линию.

ОКОНЕЧНОЕ УСТРОЙСТВО ТРУБОПРОВОДА 10"



ПОДВОДНЫЙ РОБОТ ROV

Используется при подводном монтаже и эксплуатации оборудования.

2 руки-манипулятора

Система стабилизации положения.

Sakhalin Blend - НОВЫЙ
сорт нефти, смесь сорта
Vityaz с газовым
конденсатом с

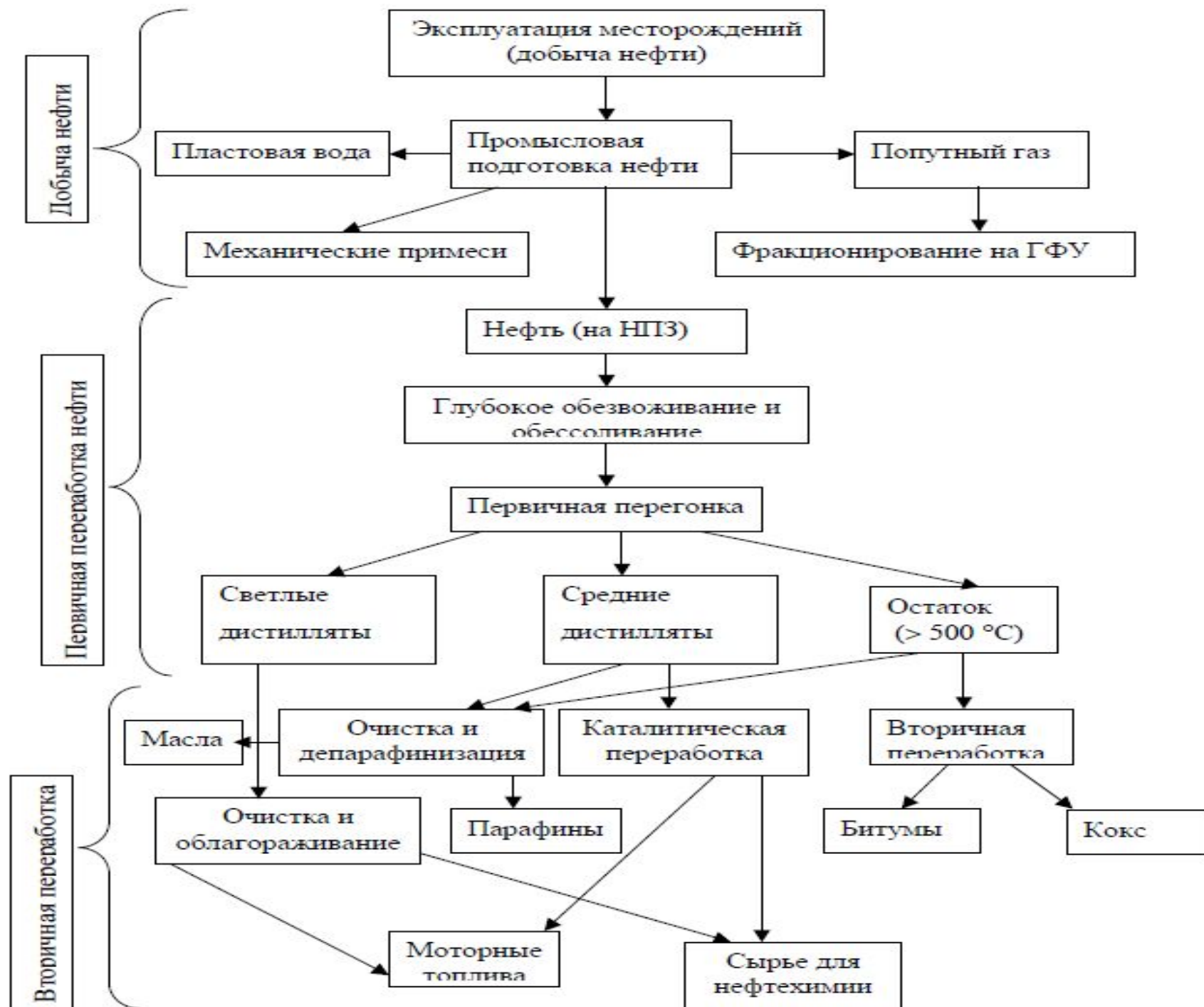
МЛСП «Приразломная»

Для разработки
нефтяного
месторождения
Приразломное в
Печорском море в
60 км от берега;
глубина 19 м.
Действуют 4
добывающие
скважины
(запланировано –
32), общая
производительнос
ть по нефти – 6
тыс. т/сутки.

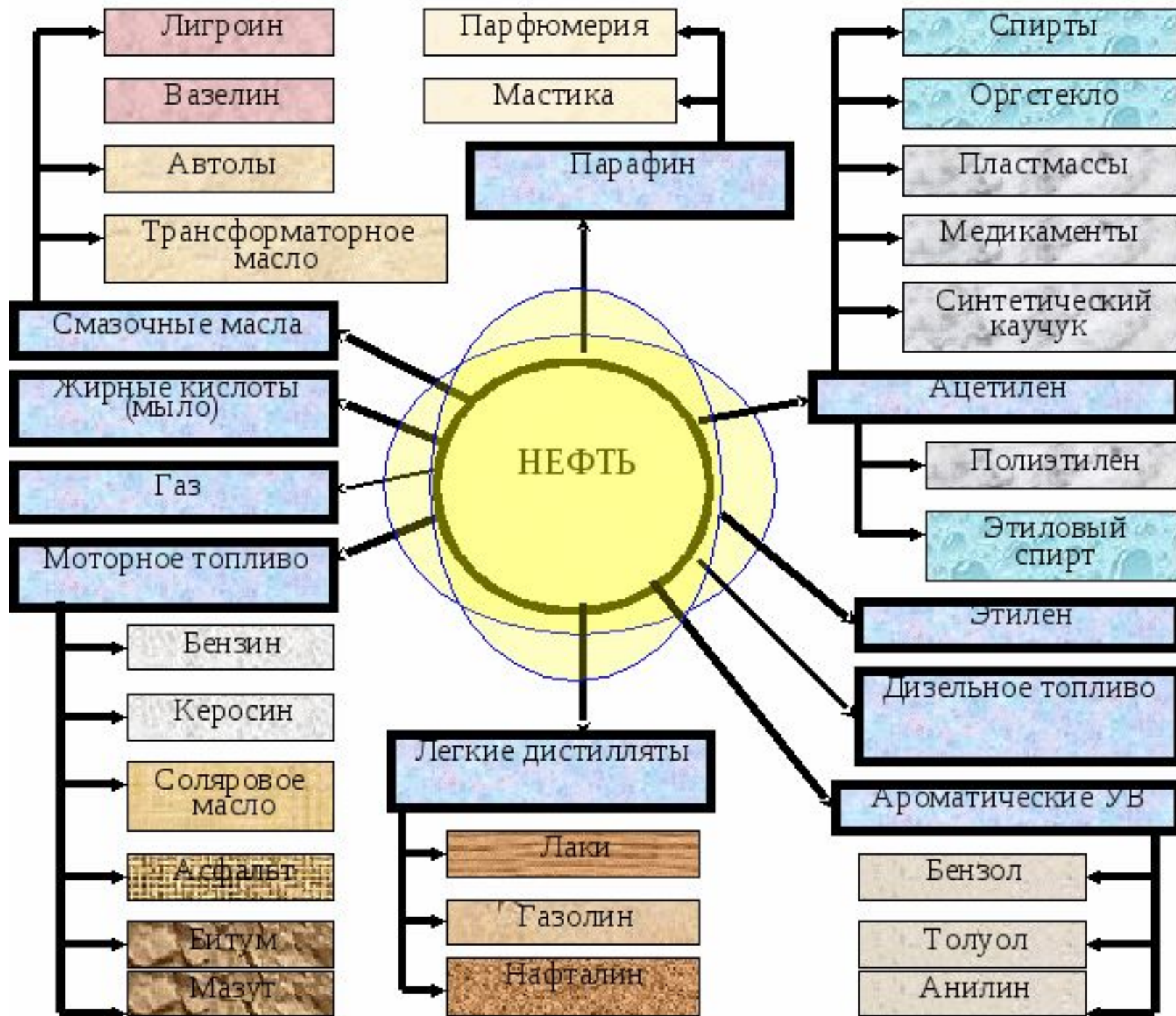
Нефть марки ARCO



ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ



ОСНОВНЫЕ ПРОДУКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ

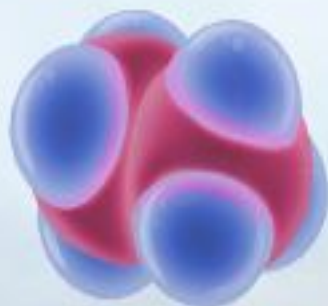


ГАЗ

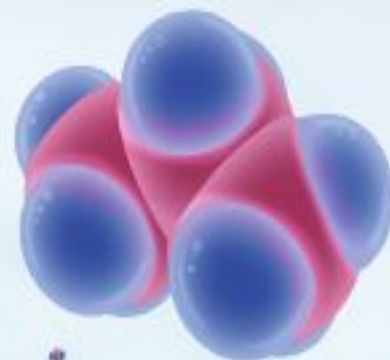
Попутный нефтяной газ



Метан
 CH_4



Этан
 C_2H_6



Пропан
 C_3H_8

Природные углеводородные газы находятся в недрах земли или в виде самостоятельных залежей, образуя чисто газовые месторождения, либо в растворенном виде содержится в нефтяных залежах. Такие газы называются нефтяными или попутными, так как их добывают попутно с нефтью. Углеводородные газы нефтяных и газовых месторождений представляют собой газовые смеси, состоящие главным образом из предельных углеводородов метанового ряда C_nH_{2n+2} , т.е. из метана CH_4 и его гомологов – этана C_2H_6 , пропана C_3H_8 , бутана C_4H_{10} и других, причем содержание метана в газовых залежах преобладает, доходя до 98-99%.

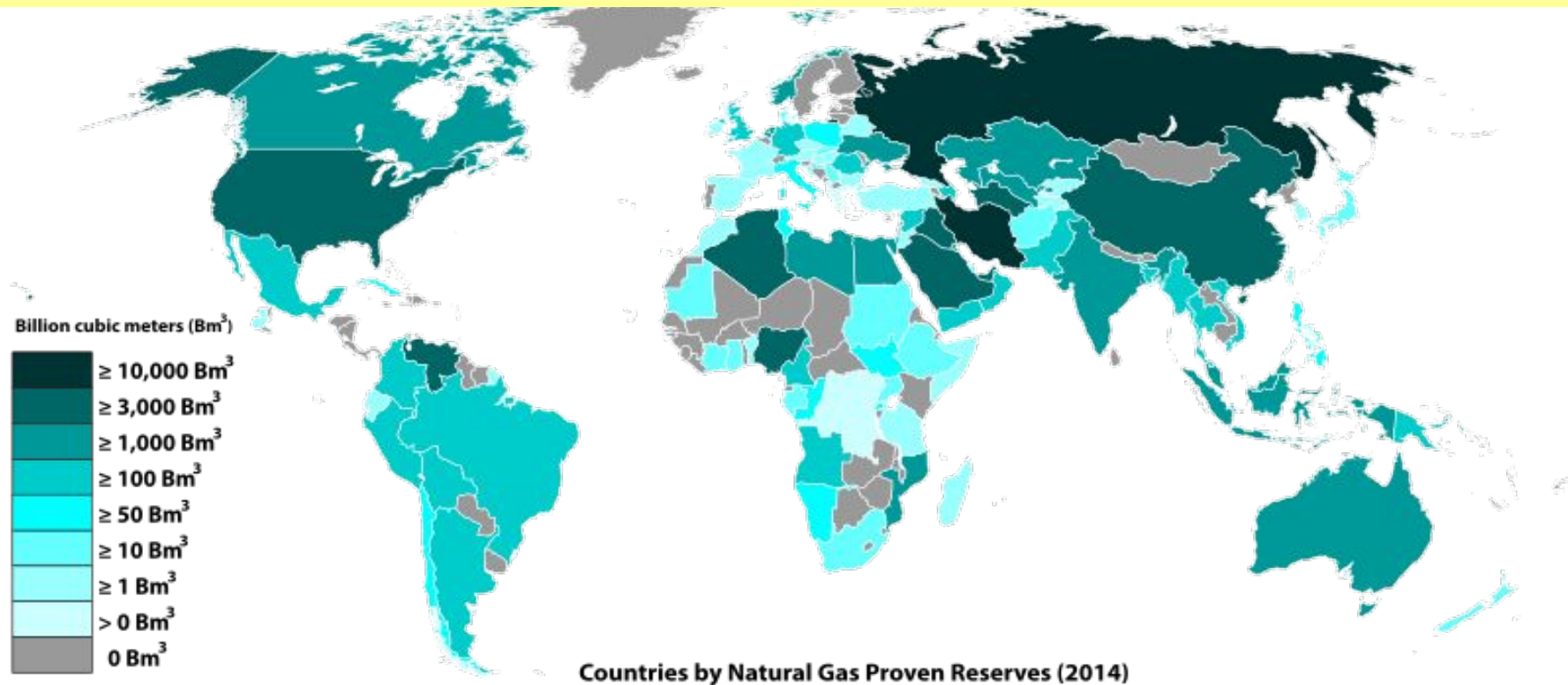
Кроме углеводородных газов, газы нефтяных и газовых месторождений содержат углекислый газ, азот, а в ряде случаев сероводород и в небольших количествах редкий газ, такой как гелий, аргон и др.

ИСТОРИЧЕСКИЕ ФАКТЫ О ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

Еще три века назад слова “газ” не существовало. Его впервые ввел в XVII веке голландский ученый Ван-Гельмонт. Оно определяло вещество, в отличии от жидких и твердых тел способное распространяться по всему доступному ему пространству (в обычных условиях) без скачкообразного изменения своих свойств, то есть занимать весь предоставленный ему объем. С тех пор слово “газ” вошло во все основные языки мира.

Из истории развития человечества известно, что природный горючий газ был известен с древнейших времен, но использование его не имело широкого распространения. В местах выхода его на поверхность земли он иногда загорался, и такой факел существовал долгое время. Эти факелы называли вечным огнем, и первые сведения о них находим у Масуди (X в.), Катдиб-Челяби и др. А вот жители Ирака и Индии были убеждены, что когда из расщелин среди скал поднимаются ввысь языки пламени, то происходит это по велению бога огня. Поэтому этот огонь считается здесь священным. Так же в своих записках о путешествиях Марко Поло упоминает о том, что природные газы использовались для освещения и отопления в некоторых районах Китая. Путешественник Кемпфер в своих отчетах о посещении Апшерона в 1682-1686 гг. писал, что местные аборигены данного полуострова для приготовления пищи и обжига известняков широко используют горючие газы. В XIX веке природный газ использовался в первых светофорах, а для освещения улиц городов применялись газовые лампы. В ряде других литературных источников часто упоминаются “вечные огни” в Сураханах (на Апшеронском полуострове), существовавшие еще в начале XX в. и привлекавшие большое внимание исследователей.

РЕСУРСЫ ПРИРОДНОГО ГАЗА



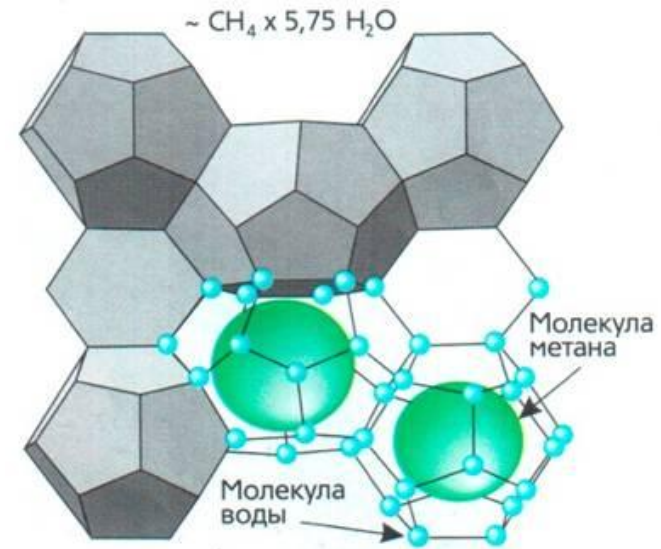
1. **Россия** - доля от разведанных мировых запасов природного газа - 25 % (из них - 95 % на территории Арктики).
2. **Иран** - более 16 % мировых запасов природного газа.
3. **Катар**
4. **Саудовская Аравия**
5. **Туркменистан**
6. **Объединенные Арабские Эмираты**
7. **Нигерия**
8. **Венесуэла**
9. **Алжир**
10. **Ирак**

УНИКАЛЬНЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

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

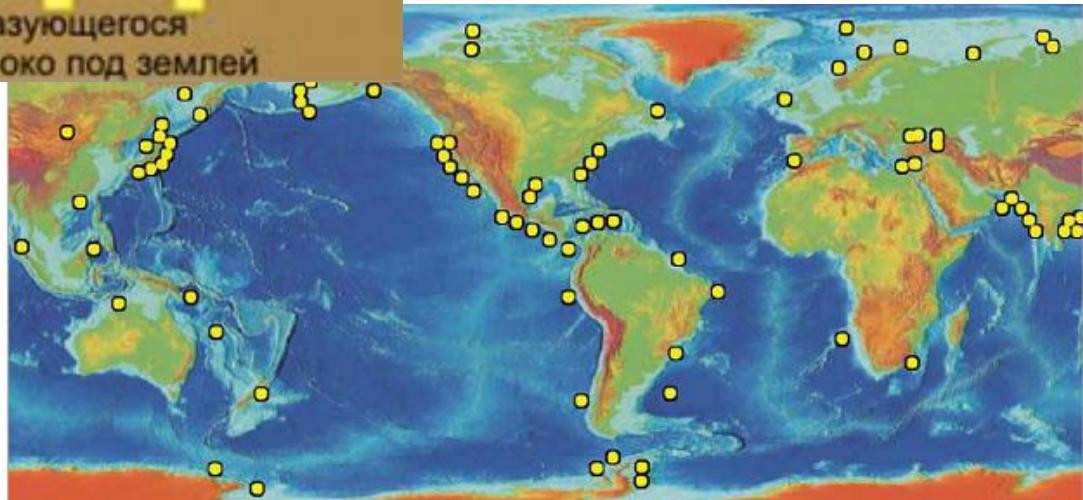
Уникальные месторождения	Страна	Начальные запасы, трлн м3
Уренгойское	Россия	4
Ямбургское	Россия	3,78
Штокмановское	Россия	3
Медвежье	Россия	1,55
Заполярье	Россия	2,6
Астраханское	Россия	
Оренбургское	Россия	1,78
Манхандл — Хьюготон	США	2
Слохстерен	Нидерланды	1,65
Пазенун	Иран	1,4
Хасси — Рмель	Алжир	1

МЕСТОРОЖДЕНИЯ ГАЗОВЫХ



Такие гидраты представляют собой клатраты молекул природного газа (прежде всего гидрат метана).

Мировые запасы традиционного газа это лишь ничтожно малая часть от общего количества природного газа на Земле: его основная часть **находится в виде газовых гидратов на дне океанов.**



КЛАССИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ 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 УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

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.

Месторождение	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ +	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

НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ГАЗОВ

1. **Азот** – наиболее распространенный неуглеводородный компонент природного газа. Среднее содержание N_2 не превышает 8 %.
2. **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 м³, находятся в основном в Архангельской, Оренбургской, Астраханской и Пермской областях, а также в Башкортостане.
3. **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 %.
4. 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.
5. 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.
6. 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.

НЕУГЛЕВОДОРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ГАЗОВ

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.

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 смеси:

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

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 :

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

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

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

СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ СОСТАВА СМЕСЕЙ И СВЯЗЬ МЕЖДУ НИМИ

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**

$v_i = N_i$, 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 молярная **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:

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

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

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

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 $y_i = \frac{N_i}{N}$ 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.):

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

ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ

Вязкость – свойство жидкости или газа оказывать сопротивление перемещению одних ее частиц относительно других. Она зависит от силы взаимодействия между молекулами жидкости. Для характеристики этих сил используется коэффициент динамической вязкости. 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:

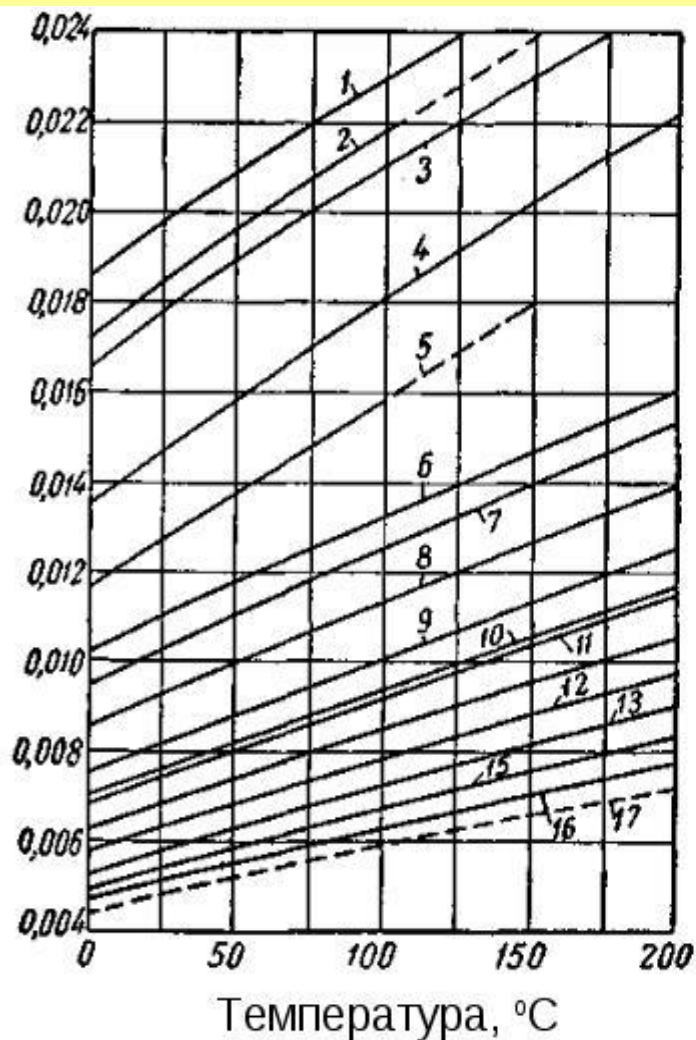
$$\tau = \mu \frac{dv}{dx},$$

$\mu = \frac{\tau}{\frac{dv}{dx}}.$	Коэффициент вязкости, коэффициент внутреннего трения, динамическая вязкость или просто вязкость.
-------------------------------------	---

За единицу динамической вязкости принят паскаль-секунда (Пас), т. е. вязкость такой жидкости, в которой на 1 м² поверхности слоя действует сила, равная одному ньютону, если скорость между слоями на расстоянии 1 см

ВЯЗКОСТЬ ГАЗОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ И ТЕМПЕРАТУРАХ И АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Вязкость, спз



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 газов в отличие от вязкости жидкостей изменяется прямо пропорционально изменению температуры, т.е. при увеличении температуры она также возрастает и наоборот - охлаждая газы после компримирования, добиваются уменьшения потерь давления на преодоление сил трения в газопроводах.

Критические температура и давление.

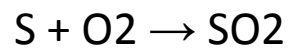
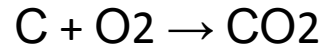
- ГАЗЫ могут быть превращены в жидкость сжатием при условии, что температура не превышает определенного для каждого газа значения. Температура, при которой и выше которой данный газ не может быть сжижен никаким повышением давления, называется критической $T_{кр}$.
- Давление, при котором и выше которого повышением температуры нельзя испарить жидкость, называется критическим $p_{кр}$.
- Объем газа, соответствующий критической температуре, называется критическим $V_{кр}$, а состояние газа, отвечающее критической температуре, критическому давлению и критическому объему, — критическим состоянием газа.
- При критическом состоянии плотность пара становится равной плотности жидкости.

ТЕПЛОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ГАЗОВ

Теплота сгорания топлива – это количество теплоты Q (кДж), которое выделяется при полном сгорании 1 кг твёрдого, жидкого или 1 м³ газообразного топлива.

Горючими элементами в топливе являются углерод C, водород H и сера S.

Элементарно их горение может быть представлено следующими уравнениями:



Углерод – основной носитель теплоты. Водород – второй наиболее важный элемент топлива. Сера при сгорании выделяет большое количество теплоты, однако сернистые соединения повышают коррозию металлических деталей печей и в окружающей среде способствуют образованию кислотных осадков.

Количество тепла, выделяющееся в процессе горения горючих элементов топлива:

- углерода (C) 34400 кДж/кг
- серы (S) 9125 кДж/кг
- водорода (H) 143009 кДж/кг (при условии образования жидкой воды) или 120938 кДж/кг (при условии образования водяного пара).

В зависимости от агрегатного состояния влаги в продуктах сгорания различают высшую (Q^p_b) и низшую теплоту сгорания (Q^p_n).

Высшая теплота сгорания Q^p_b (Higher Heating Value **HHV**) – количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании топлива, включая теплоту конденсации водяных паров при охлаждении продуктов сгорания. Продуктами сгорания являются газообразные двуокись углерода (CO_2), двуокись серы (SO_2) и вода (H_2O) в жидком состоянии. **Низшая теплота сгорания Q^p_n** (Lower Heating Value **LHV**) – количество теплоты, которое выделяется при полном сгорании топлива, без учёта теплоты конденсации водяного пара

СЖИЖЕННЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ



Сжиженный природный газ (СПГ) — природный газ, переведенный в жидкое состояние при температурах меньше критической. СПГ — криогенная жидкость, получаемая из природного газа охлаждением до температуры конденсации $-161,5^{\circ}\text{C}$. Температура кристаллизации $-182,5^{\circ}\text{C}$, плотность $0,42\text{ кг/л}$. Производят, хранят и транспортируют его с помощью специализированного криогенного оборудования. Главное преимущество СПГ — при сжижении объем газа уменьшается в 600 раз. На практике это означает, что в одинаковом объеме содержится СПГ в 3 раза больше, чем компримированного природного газа (КПГ) при давлении 20 МПа.

СЖИЖЕННЫЙ ПРИРОДНЫЙ ГАЗ



1 Добыча
и промысловая
подготовка газа



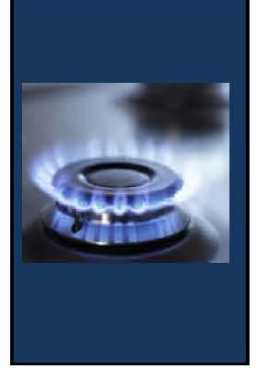
2 Сжижение газа
при температуре
 -162°C



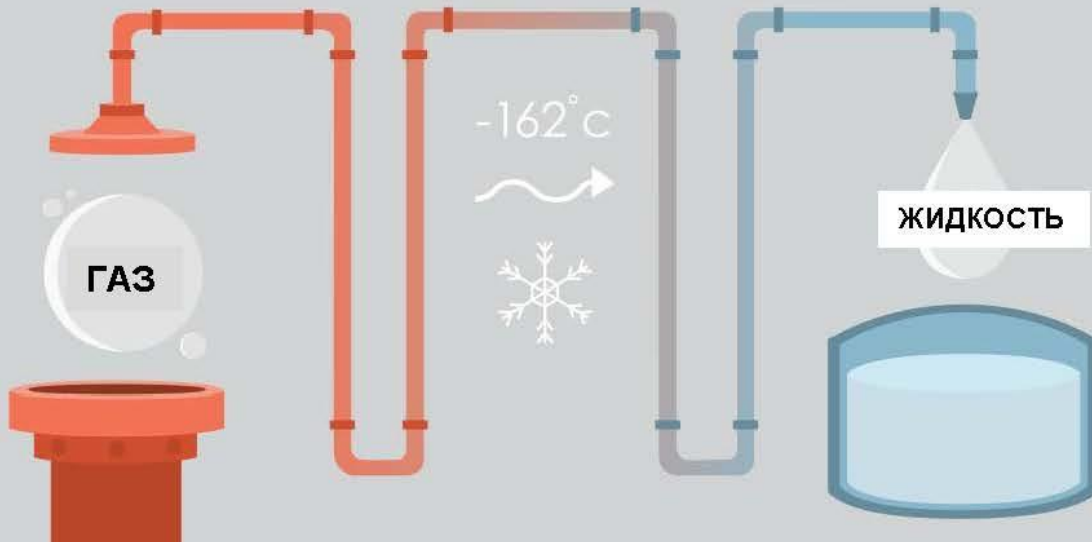
3 Перевозка
СПГ морским
транспортом



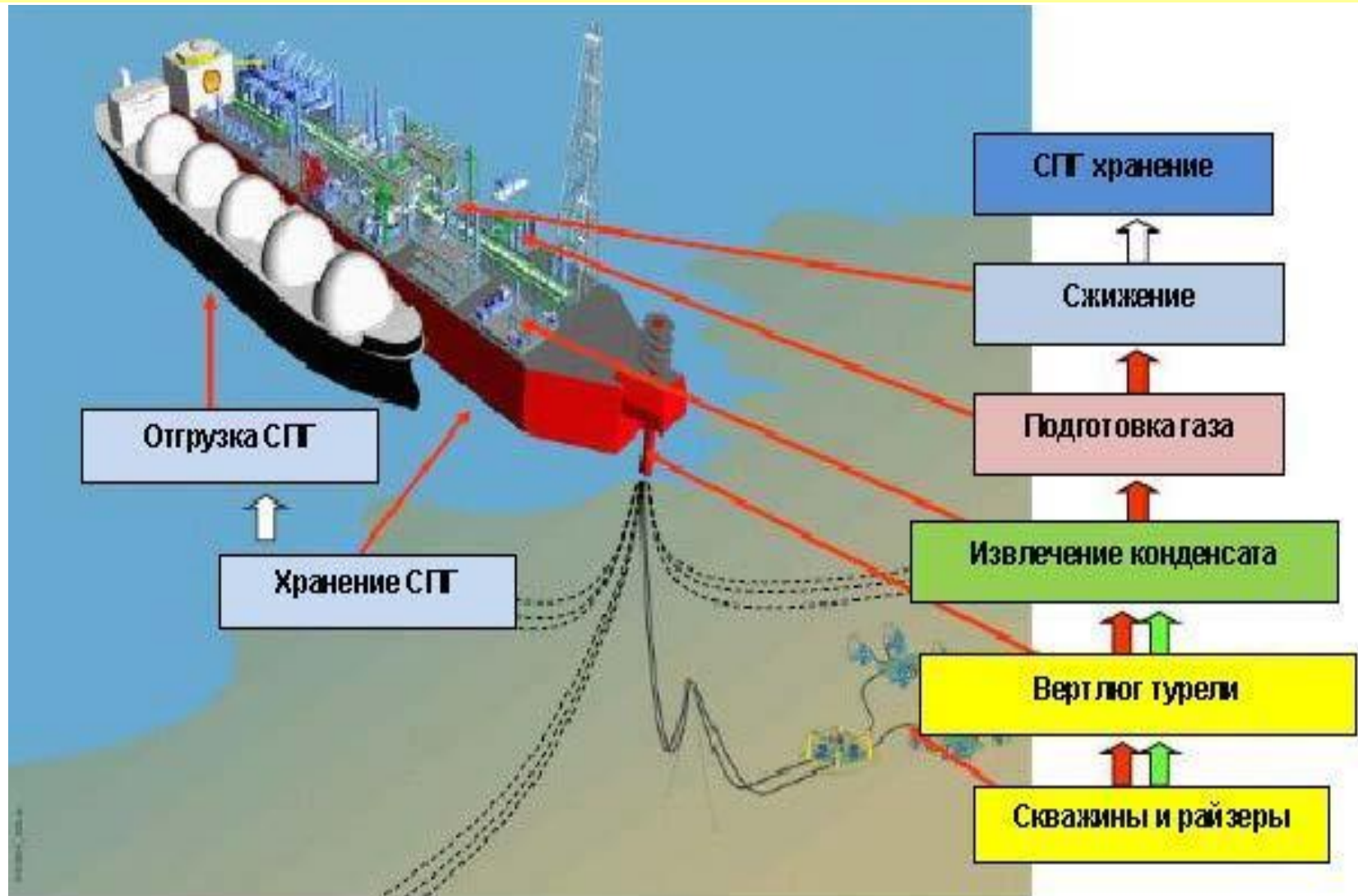
4 Регазификация
превращает СПГ в
газообразную форму



Доставка газа
потребителям по
магистральному
трубопроводу

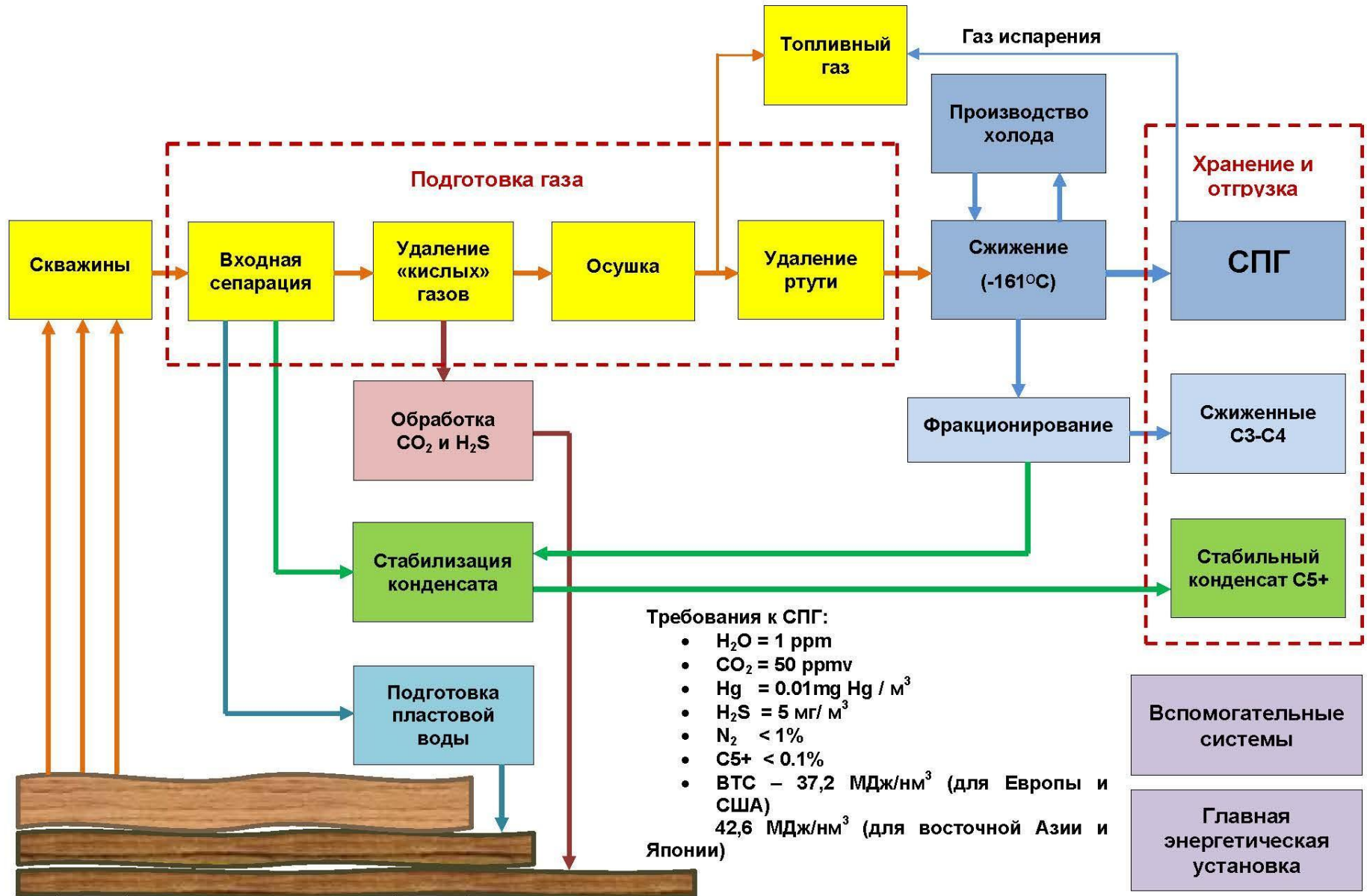


ПЛАВУЧИЕ ЗАВОДЫ СПГ (FLNG)

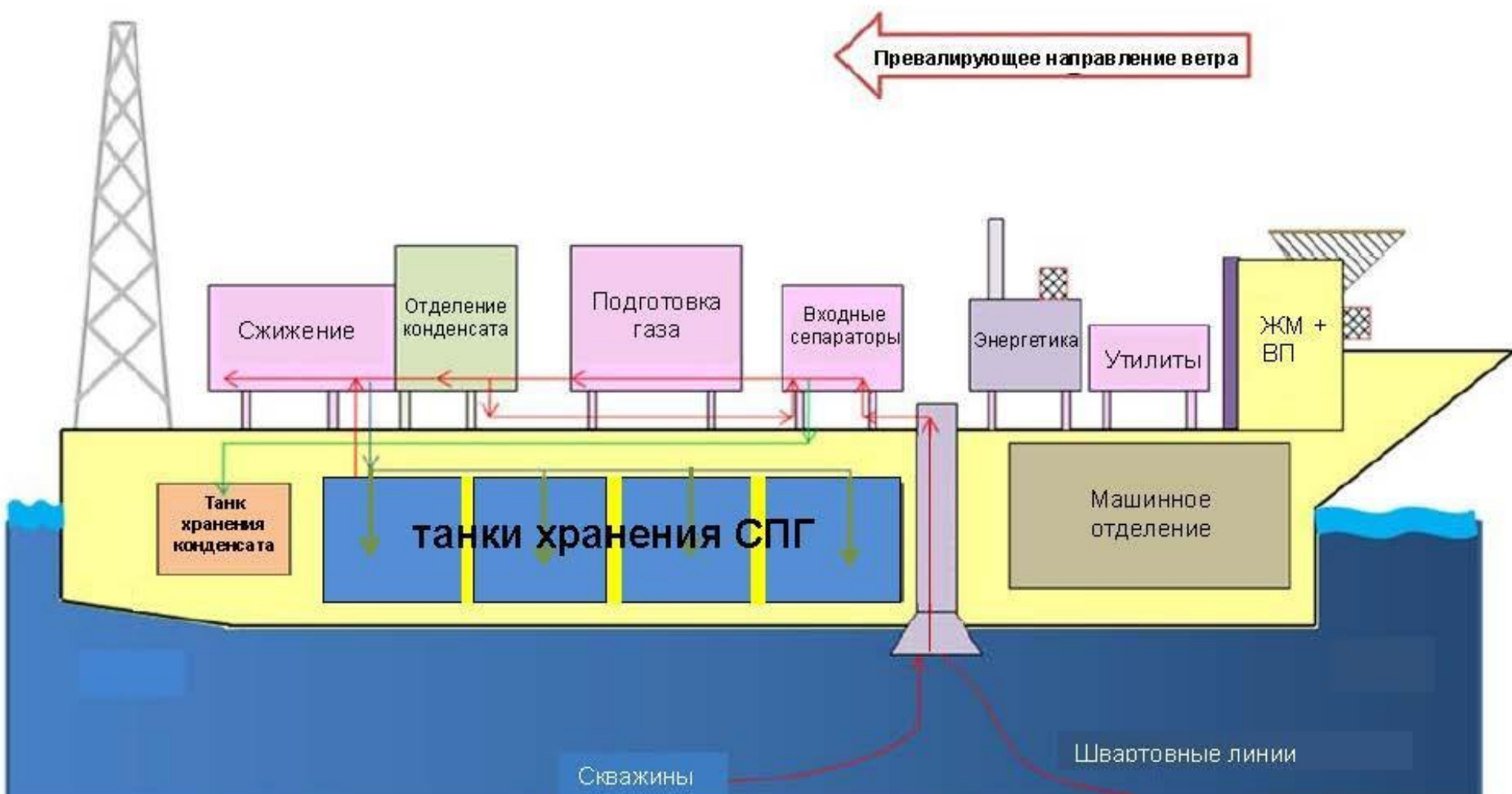


Несколько нефтяных компаний в мире стремятся применить технологию СПГ и использовать одну треть мировых запасов газа, расположенных на шельфе: эту инновационную концепцию называют **FLNG (Floating Liquefied Natural Gas)** - аббревиатура плавучего завода сжиженного природного

ПЛАВУЧИЕ ЗАВОДЫ СПГ (FLNG)



ПЛАВУЧИЕ ЗАВОДЫ СПГ (FLNG): общее расположение



ПЛАВУЧИЕ ЗАВОДЫ СПГ (FLNG): танки хранения СПГ



Под изотермическим способом хранения СПГ следует понимать способ его хранения в резервуарах при постоянно поддерживаемом незначительном избыточном давлении (обычно – 0,05 МПа), и соответствующей этому давлению температуре кипения около (-162°C).

Применяются для FLNG:

❑ **Вкладные сферические резервуары**

Moss-Rosenberg типа В.

❑ **Вкладные призматические танки типа В (IH Group)**

❑ **Мембранные танки.** Основное преимущество танков, интегрированных в структуру корпуса, это высокая загрузка доступного пространства, в то время как основным недостатком является большие ударные нагрузки из-за слошинга, когда резервуар заполнен частично.

ПЛАВУЧИЕ ЗАВОДЫ СПГ (FLNG): отгрузка

Тандемная: обычно осуществляется при передаче отгрузочных шлангов с кормовой части FLNG к носовой части танкера.

Бортовая: на танкер, пришвартованный бортом к FLNG. Операция передачи СПГ осуществляется через жесткое или гибкое трубопроводное соединение (стендер) в районе миделя танкера. Швартовка, как правило, поддерживается буксирами. Бортовая система отгрузки имеет значительные погодные ограничения.

FRAMO OCT
(Offshore Cryogenic Transfer)



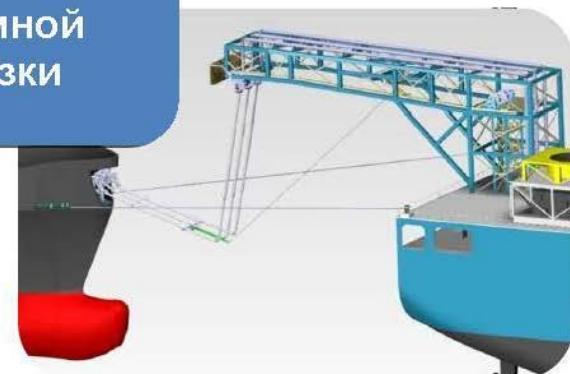
SBM Offshore COOL™



Различные
варианты
тандемной
отгрузки



TECHNIP ALLS
(Amplitude LNG Loading System)



FMC ATOL
(Articulated Tandem Offshore Loader)

ПЛАВУЧИЕ ЗАВОДЫ СПГ (FLNG) НА СТАРТЕ



**PFLNG1 Satu, Малайзия,
месторождение
Kanowit (Sarawak, блок
SK306)
365x60 м**

**Производительность
– 1,2 млн. тонн
СПГ/год**



ПЛАВУЧИЕ ЗАВОДЫ СПГ (FLNG) НА СТАРТЕ

Prelude, Австралия

Месторождения Prelude и Concerto

488x74 м

Производительность - 3,6 млн. тонн

СПГ/год

