



Презентация 1.

Нефть: состав, основные физико-химические свойства.

Классификация нефтей

Зависимости состава нефтей от геолого-геохимических условий



Что такое нефть?

Нефть – вязкая жидкость темно-коричневого, чаще черного цвета, иногда почти бесцветная, жирная на ощупь, состоящая из смеси различных углеводородных соединений.

Нефть – система сложного природного углеводородного раствора, в котором растворителем являются легкие углеводороды (УВ), а растворенными веществами – прочие компоненты (тяжелые УВ, смолы, асфальтены).



Фракционный состав нефти:

Выкипающие до 350°C – светлые дистилляты:

□ до 140°C – бензиновая фракция

□ от 140 до 180°C – лигроиновая фракция (тяжелая нефта)

□ от 140 до 220°C – керосиновая фракция

□ от 220 до 350°C – дизельная фракция (соляровый дистиллят)

□ до 200°C – легкая или бензиновая фракция

□ от 200 до 300°C – средняя или керосиновая фракция

□ от 300°C – тяжелая или масляная фракция



Изотопный состав нефти:

- определяется соотношением в нефти различных изотопов C, H, S, N

C^{12}/C^{13} от 91 до 94

$H^1/H^2(D)$ от 3895 до 4436

S^{32}/S^{34} от 22,0 до 22,5

N^{14}/N^{15} от 273 до 277

$$\delta = \frac{(C^{13}/C^{12})_{\text{обр}} - (C^{13}/C^{12})_{\text{ст}}}{(C^{13}/C^{12})_{\text{ст}}} * 1000$$

δ - Величина «приращения» какого-либо одного из пары изотопов

«+» – содержание более тяжелого изотопа в образце больше, чем у стандарта

«-» – содержание более тяжелого изотопа в образце меньше, чем у стандарта



Элементный состав нефти:

- характеризуется обязательным наличием пяти химических элементов
C, H, O, S, N

C = 83-87%

H = 12-14%

O+S+N до 5-8%



Химический состав нефти:

- Углеводороды*
- Гетероэлементы*
- Микроэлементы*



Углеводороды – главные компоненты нефти

$$C = 83-87\% \quad H = 11,5-14,5\%$$

Углеводороды группируются в 3 класса:

- *Алкановые или алканы (метановые, алифатические, парафиновые УВ)*
- *Циклоалкановые (цикланы, циклоалканы)*
- *Ароматические (арены)*



Углеводороды

Алканы или алканы (метановые, алифатические, парафиновые УВ)

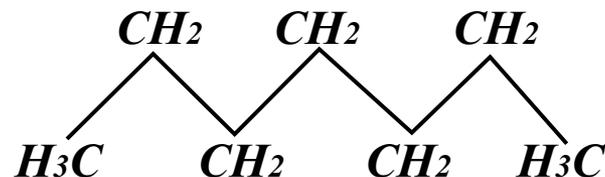
- предельные или насыщенные УВ с открытой цепью. Общая формула
 C_nH_{2n+2}

Свойства:

- в обычных условиях алканы находятся в разных фазовых состояниях: C1-C4 – газы, C5-C15 – жидкости, C16 и выше – твердые вещества
- практически нерастворимы в воде, но хорошо растворимы в ароматических УВ и органических растворителях;
- не способны к реакции присоединения, свойственны реакции замещения, дегидрирование, окисление, изомеризация

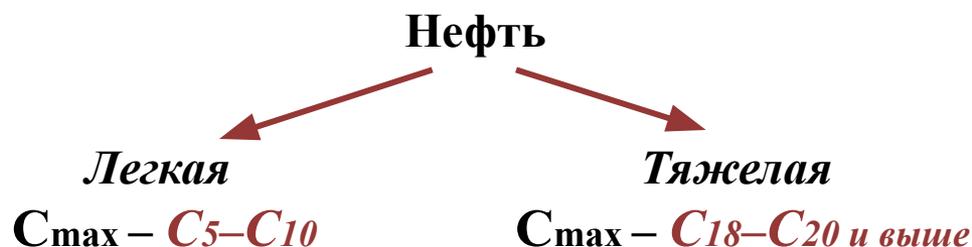


Углеводороды



Алканы или алканы (метановые, алифатические, парафиновые УВ)

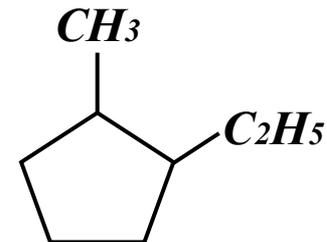
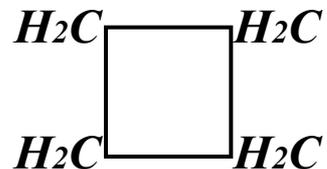
- присутствуют во всех нефтях. Если их содержание более 50%, нефти называют *метановыми*.



В условиях гипергенеза алканы легко окисляются микроорганизмами, поэтому в залежах на малых глубинах алканы средних фракций (выкипающих до 300⁰С) практически отсутствуют - *биодegradированные нефти*



Углеводороды



Циклоалкановые (циклоалканы, цикланы)

Циклопарафины – насыщенные циклические УВ

- предельные или насыщенные циклические УВ. Общая формула C_nH_{2n+2}

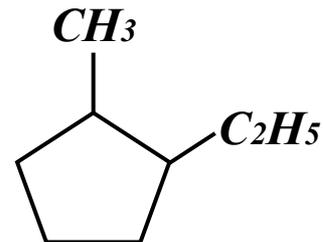
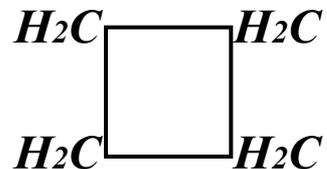
Нафтены – циклоалканы, содержащие 5 или 6 метиленовых групп.

Свойства:

- в обычных условиях циклоалканы находятся в разных фазовых состояниях: С3-С4 – газы, С5-С7 – жидкости, С8 и выше – твердые вещества
- устойчивые вещества, в химические реакции вступают только в присутствии катализаторов и при высокой температуре



Углеводороды



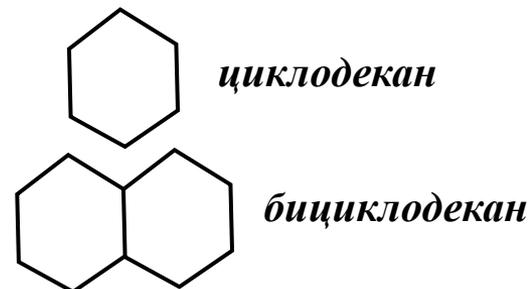
Циклоалкановые (циклоалканы, цикланы)

Циклопарафины – насыщенные циклические УВ

- содержание в нефтях колеблется от от 25 до 79 % и увеличивается по мере утяжеления фракций и падает в наиболее высококипящих фракциях.

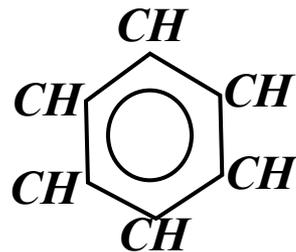
Распределение цикланов по фракциям:

- *Моноцикланы* содержатся в легких фракциях
- *Бицикланы* содержатся в средних фракциях
- *Трицикланы* содержатся в тяжелых фракциях





Углеводороды



Ароматические или арены

- класс углеводородов, содержащих шестичленные циклы с сопряженными связями. Общая формула C_nH_{2n-6}

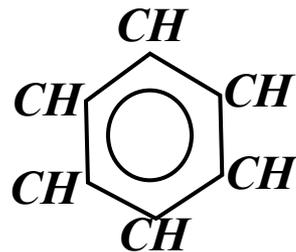
Бензол – моноциклический ароматический УВ

Свойства:

- по сравнению с алканами и циклалканами характеризуются более высокими значениями плотности, температурами кипения;
- арены растворяются в полярных растворителях, лучше других УВ растворяются в воде, сорбируются полярными сорбентами;
- особенность аренов – способность избирательно растворяться в некоторых веществах;
- легко вступают в химические реакции. Би-, три- и полициклические арены более реакционноспособны, чем моноциклические



Углеводороды



Ароматические или арены

- Содержание в нефтях изменяется от 10 до 50%. В целом их содержание ниже, чем алканов и цикланов.

Распределение аренов по фракциям:

- В легких фракциях преобладают гомологи бензола, толуол, метилксилол;
- В средних фракциях содержатся нафталин и его гомологи (метилпроизводные)
- В тяжелых фракциях содержатся полициклические арены, а также моноароматические УВ, имеющие по несколько насыщенных колец



Углеводороды

Непредельные углеводороды (алкены, олефины)

- непредельные УВ с открытой цепью, содержат одну двойную связь.
Общая формула C_nH_{2n}

Принято считать, что олефины отсутствуют в природной (сырой) нефти и что они образуются в процессах переработки нефти – являются важнейшим сырьем для нефтехимического синтеза.



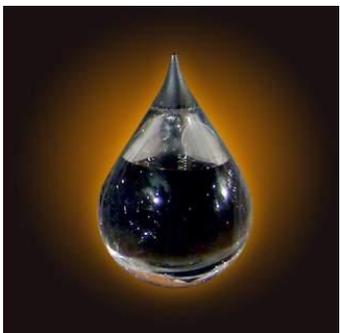
Гетероэлементы и микроэлементы

В нефтях присутствуют сложные высокомолекулярные углеводородные соединения, содержащие кроме С и Н гетероэлементы (О, S, N, Р и другие), а также многочисленные микрокомпоненты (V, Ni, Fe, Zn и другие)

Подавляющая часть гетероэлементов и МЭ присутствует
в *смолах* и *асфальтенах*.

Смолы – вязкие полужидкие образования, содержащие кислород, азот и серу, растворимые в органических растворителях, молекулярная масса изменяется от 600 до 2000.

Асфальтены – твердые вещества, нерастворимые в низкомолекулярных алканах, содержащие высококонденсированные УВ структуры с гетероэлементами, молекулярная масса асфальтенов варьирует от 1500 до 10000



Гетероэлементы и микроэлементы

- **Кислородсодержащие соединения**
- **Азотсодержащие соединения**
- **Сернистые соединения**
- **Минеральные компоненты нефти**



Гетероэлементы и микроэлементы

□ Кислородсодержащие соединения

- Представлены насыщенными (жирными), нафтеновыми кислотами, фенолами (ароматическими спиртами), кетонами и различными эфирами.

Содержание в нефтях до 4%

Кислотное число (КЧ) - количество миллиграммов КОН (мг) используемых для титрования 1 г нефти

Основная часть нефтяного кислорода обнаруживается во фракциях, кипящих выше 400⁰С



Гетероэлементы и микроэлементы

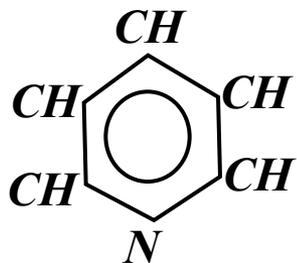
□ Азотсодержащие соединения

- представлены двумя группами соединений: азотистые основания и нейтральные азотистые соединения.

Содержание в нефтях до 1%

Азотистые основания – это ароматические гомологи пиридина – соединения, состоящего из ароматического кольца, в котором один атом С замещен N

Нейтральные азотистые соединения – представлены производными пиррола, например, индолом, карбазолом, бензокарбазолом.



пиридин



пиррол



Гетероэлементы и микроэлементы

□ Сернистые соединения

- Присутствуют в виде элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и производных тиофена, а также в виде сложных соединений, содержащих кроме серы и другие гетероэлементы

Содержание в нефтях до 30%



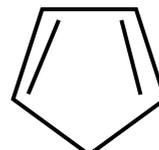
Меркаптаны



Сульфиды (тиоэфиры)

Тиаалканы

Тиацикланы



S тиофен

Дисульфиды





Гетероэлементы и микроэлементы

□ Сернистые соединения

Распределение сернистых соединений по фракциям

Меркаптаны – встречаются в легких и средних фракциях

Тиаалканы – обнаружены в легких и средних фракциях

Тиацикланы – составляют главную часть сульфидов средних фракций

Тетра- и пентациклические системы, включающие тиюфеновое кольцо – характерны для тяжелых и остаточных фракций нефти



Гетероэлементы и микроэлементы

□ Минеральные компоненты нефти

- Составляют металлы: щелочные и щелочноземельные L, Na, K, Ba, Ca, Sr, Mg, металлы подгруппы меди Cu, Ag, Au; цинка Zn, Cd, Hg; бора B, Al, Ga; ванадия V, Nb, Ta; многие металлы переменной валентности Ni, Fe, Mo, Co, а также элементы неметаллы P, As, Cl и другие.

Содержание в нефтях $10^{-2} - 10^{-8}$

Присутствуют в виде:

-металлорганических соединений *Металл – Углерод*

-внутримолекулярных комплексов циклического строения,
Металлы выступают в роли центрального ядра (Порфирины)



Гетероэлементы и микроэлементы

□ Минеральные компоненты нефти

Распределение по фракциям:

Порфириновые комплексы могут присутствовать в дистиллятных фракциях, но главным образом содержатся в смолах (Ni-порфирины) и асфальтенах (V-порфирины).

Из всех фракций нефти более всего обогащены микроэлементами
Асфальтены.



Физические свойства нефти



Плотность нефти

- масса единицы объема тела, измеряется в кг/м^3 (г/см^3).

$$\rho = 0,73-1,04 \text{ г/см}^3$$

Зависит от:

- Углеводородного состава;
- Фракционного состава;
- Содержания смолисто-асфальтеновых компонентов;

Классификация нефтей по плотности

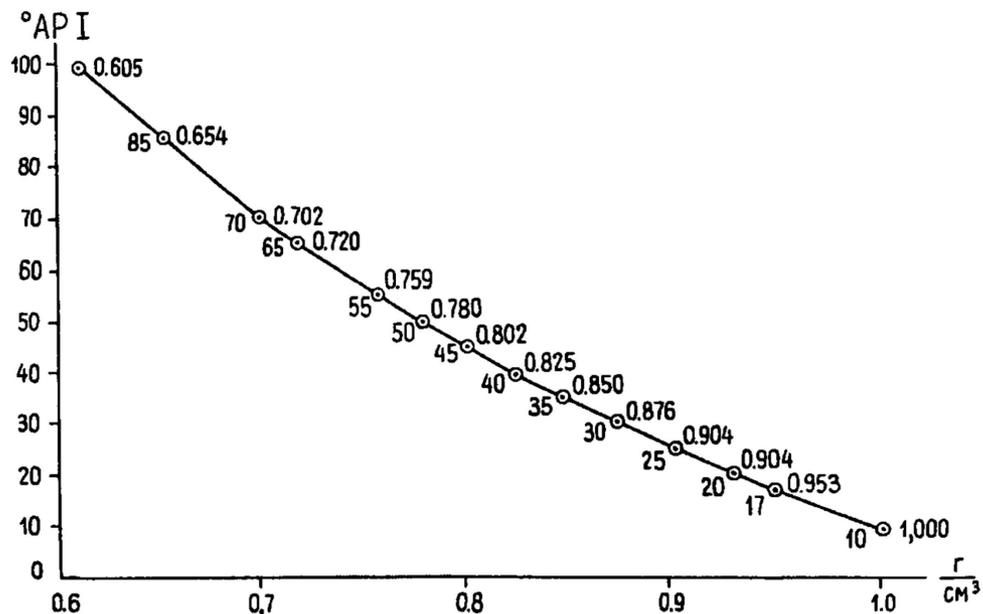
- Очень легкие – до $0,8 \text{ г/см}^3$;
- Легкие $0,8 - 0,84 \text{ г/см}^3$;
- Средние $0,84 - 0,88 \text{ г/см}^3$;
- Тяжелые $0,88 - 0,92 \text{ г/см}^3$;
- Очень тяжелые более $0,92 \text{ г/см}^3$;



Плотность нефти

В США плотность нефти измеряется в единицах API (American Petroleum Institute)

Высокие значения API соответствуют низким значениям плотности



Плотность нефти в различных единицах

API	г/см³	API	г/см³
0	1,076	40	0,8251
5	1,037	42	0,8155
10	1,000	44	0,8063
15	0,9659	45	0,8017
20	0,9340	57	0,7927
25	0,9042	50	0,7796
28	0,8871	52	0,7711
30	0,8762	60	0,7389
33	0,8602	65	0,7201
35	0,8498	70	0,7022
37	0,8398	80	0,6690



Вязкость нефти

- это свойство жидкости оказывать при движении сопротивление перемещению ее частиц относительно друг друга

Динамическая вязкость – сила сопротивления перемещению слоя жидкости $S=1\text{см}^2$ на 1 см со скоростью 1см/с, измеряется в П (пуазы), в системе СИ – Па*с

Кинематическая вязкость – отношение динамической вязкости к плотности жидкости, измеряется в Стоксах ($\text{Ст} = \text{см}^2/\text{с} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$)

*Динамическая вязкость воды 1 мПа*с*

*Динамическая вязкость нефти изменяется от 0,1 до 10 мПа*с*



Вязкость нефти

Среди УВ с $C=\text{const}$



Зависит от:

- Молекулярной массы
- Содержания смолисто-асфальтеновых компонентов
- Температуры
- Давления



Поверхностное натяжение

- это сила с которой жидкость сопротивляется изменению своей поверхности.
- это отношение работы, требующейся для увеличения площади поверхности, к величине этого приращения, измеряется в Дж/м², Н/м

Для нефти

$$\sigma = 0,03 \text{ Н/м}$$

Для воды

$$\sigma = 0,07 \text{ Н/м}$$

Чем больше поверхностное натяжение, тем интенсивнее проявляются капиллярные свойства жидкости.

Величина поверхностного натяжения определяет скорости движения жидкостей по капиллярам.



Температура застывания

- это температура, при которой охлажденная в пробирке нефть не изменит уровня при наклоне на 45°



Оптическая активность нефтей

- это способность нефтей и нефтепродуктов вращать плоскость поляризации светового луча;

Отмечено, чем моложе нефти, тем больше угол поворота поляризованного луча.

Показатель преломления нефти - n

Увеличивается:

С ростом числа атомов С в гомологических рядах

От метановых УВ ($n=1,3575-1,4119$) к ароматическим (у бензола $n=1,5011$)

Все соединения нефти имеют определенные спектры поглощения, излучения в инфракрасном (ИК) диапазоне, а ароматические – в ультрафиолетовом (УФ).

На этом свойстве молекул основаны ИК и УФ спектроскопия нефтей и фракции нефтей



Люминесценция

или «холодное» свечение под действием внешнего облучения, обусловленное главным образом наличием в нефти смол, асфальтенов и других люминофоров

Цвета люминесценции:

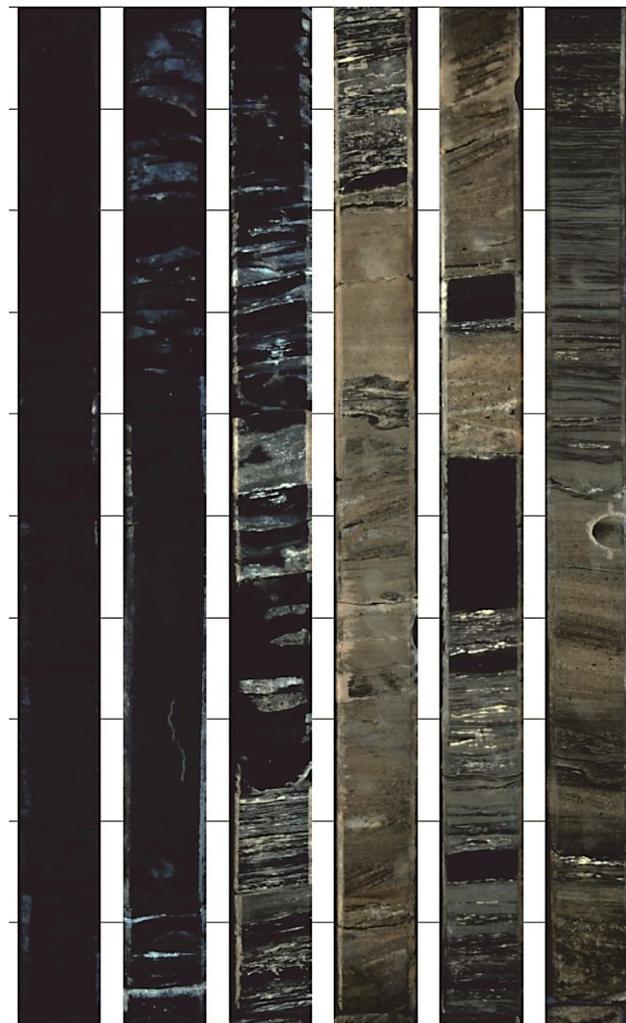
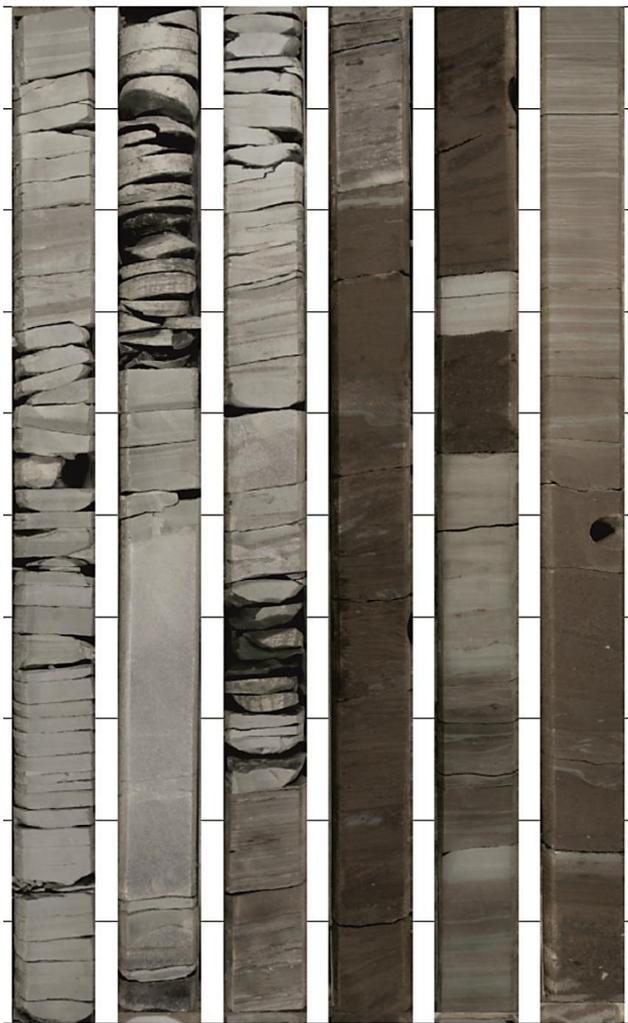
- Легкие нефти – голубой и синий цвета**
- Тяжелые нефти – желтый и желто-бурый**

Свойство нефти люминесцировать имеет большое практическое (поисковое и разведочное) значение, позволяя обнаружить незначительные ее количества в кернах и породах из обнажений



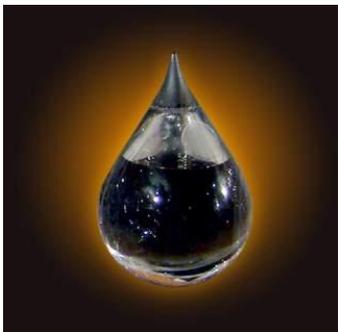
Люминесценция

или «холодное» свечение под действием внешнего облучения, обусловленное главным образом наличием в нефти смол, асфальтенов и других люминофоров





Химические классификации нефтей



Химические классификации нефтей

По углеводородному составу
(Грозненский нефтяной исследовательский институт):

<i>Метановые</i>	<i>Алканов > 50%</i>	<i>Нефти полуострова Мангышлак (МР Узень, Жетыбай)</i>
<i>Метаново- нафтеновые</i>	<i>Алканов + Цикланов > 50%</i>	<i>Нефти Волго-Уральской области и Западной Сибири</i>
<i>Нафтеновые</i>	<i>Цикланов > 60%</i>	<i>Балаханская и Суруханская нефти Баку</i>
<i>Нафтеново- метаново- ароматические</i>	<i>Алканов + Цикланов + Аренов > 50%</i>	
<i>Нафтенно- ароматические</i>	<i>Цикланов + Аренов > 50%</i>	
<i>Ароматические</i>	<i>Аренов > 50%</i>	<i>Бугурусланская нефть Урало-Поволжья</i>

Количество смолисто-асфальтеновых компонентов



Химические классификации нефтей

По содержанию смолисто-асфальтеновых веществ

- Малосмолистые до 10%*
- Смолистые от 10 до 20%*
- Высокосмолистые более 20%*

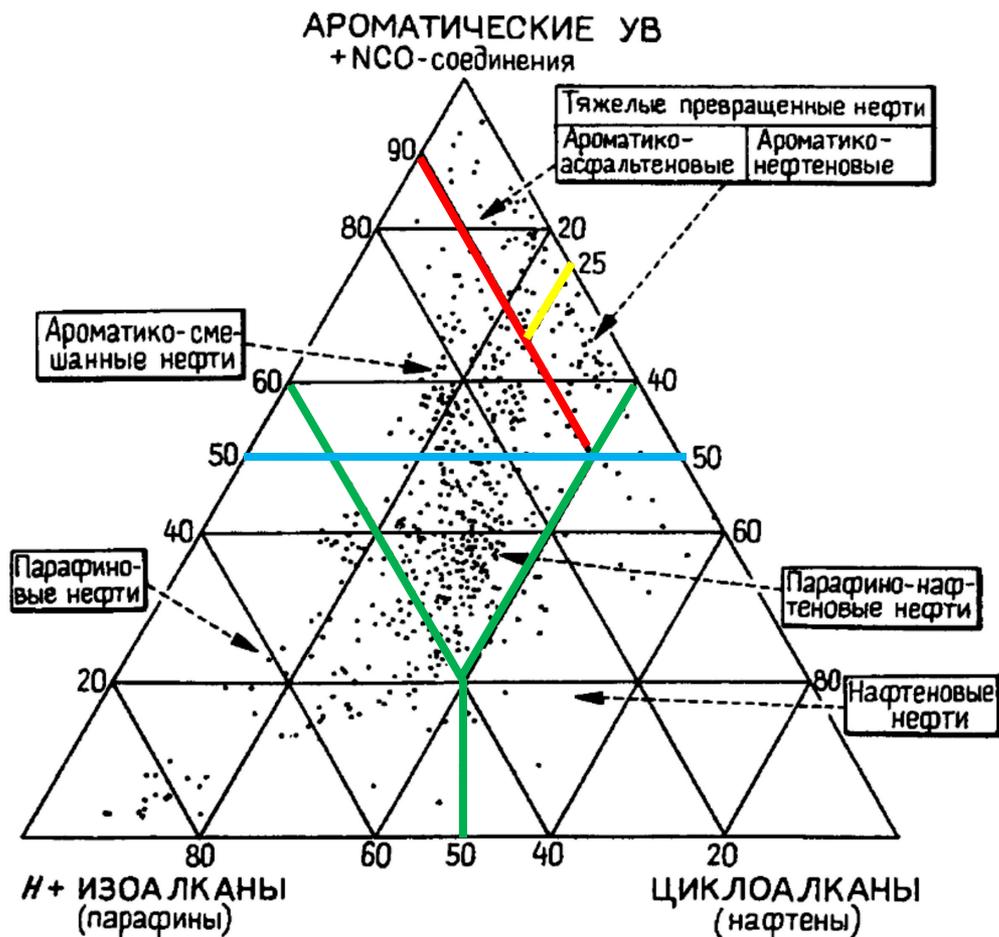
По содержанию серы

- Малосернистые до 0,5%*
- Сернистые от 0,5 до 2%*
- Высокосернистые более 2%*



Химические классификации нефтей

*По содержанию насыщенных УВ
(Б. Тиссо и Д. Вельте, 1978):*



Две совокупности нефтей:

□ Парафиновые и парафино-нафтяные

□ Ароматические и асфальтеновые



Химические классификации нефтей

*По распределению нормальных и изопреноидных алканов
(А.А. Петров):*

Группы нефтей:

Категория А

На хроматограммах (фракции нефтей 200-430⁰С) четко проявляются пики нормальных и изопреноидных алканов

А¹

Н-Алканов > Изо-алканов

А²

Н-Алканов < Изо-алканов

Категория Б

На хроматограммах (фракции нефтей 200-430⁰С) пики нормальных алканов отсутствуют

Б¹

**Сплошной фон
неразделяющихся УВ.**

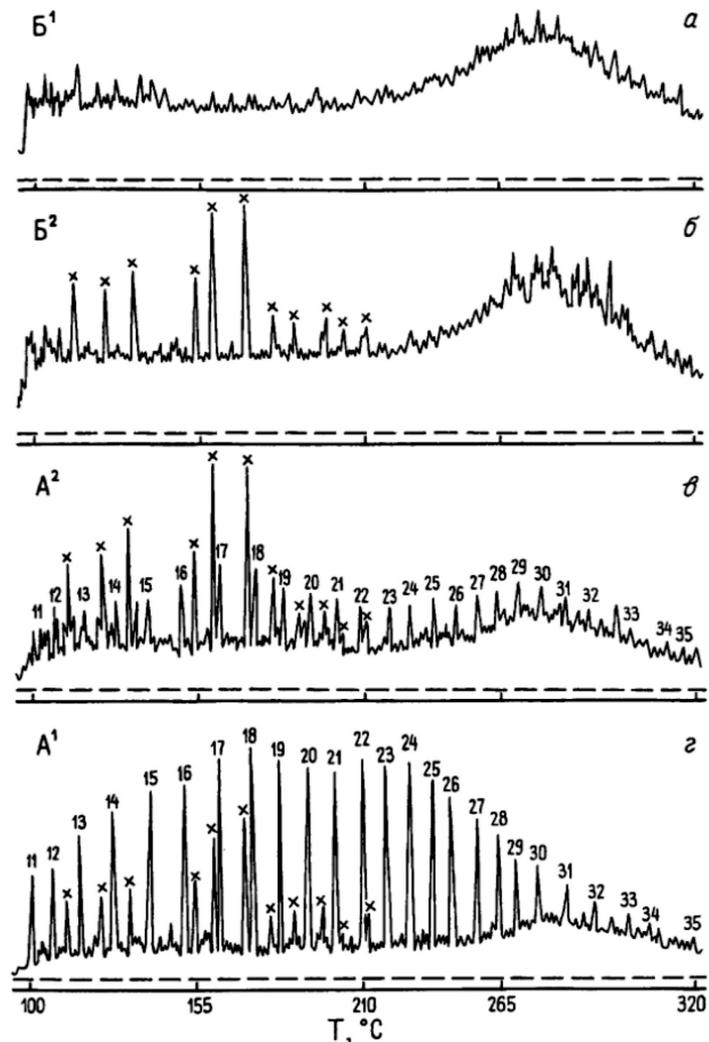
Б²

**Проявлены пики только
изопреноидных алканов**

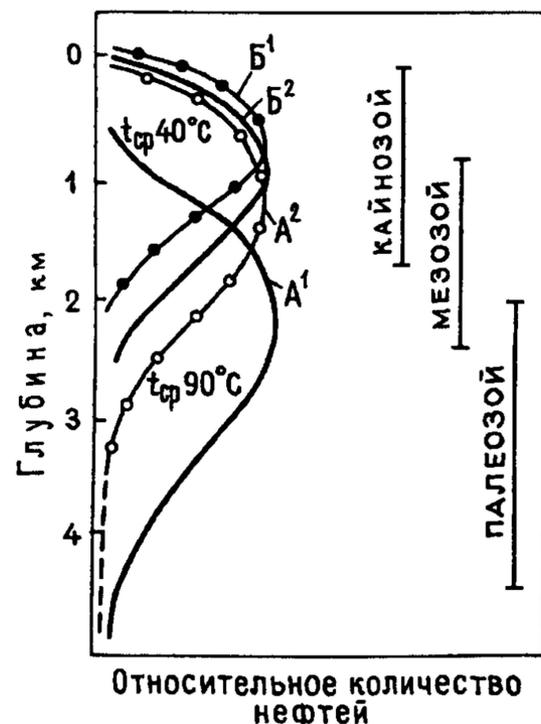


Химические классификации нефтей

По распределению нормальных и изопреноидных алканов
(А.А. Петров, 1984):



← Хроматограммы различных типов нефтей



Среднестатистическое распределение нефтей
различных химических типов по глубинам
залегания и по возрасту вмещающих отложений



Методы исследования нефтей

- Газовая и газожидкостная хроматография
- Масс-спектрометрический метод
- Оптические методы – инфракрасная (ИК) и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия
- Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР)



Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий

Геолого-геохимические условия нахождения нефти:

- **Глубина залегания**
 - **Возраст вмещающих отложений**
 - **Гидрогеологические условия**
 - **Литология вмещающих пород**
- **Термокаталитические превращения**
 - **Окисление**
 - **Осернение**
 - **Дифференциация (физическое фракционирование)**



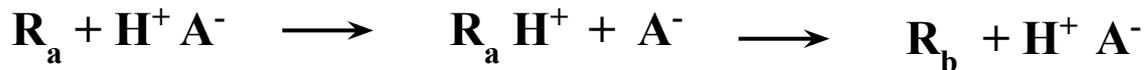
Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий

Термокаталитические превращения

- изменение состава нефтей при отсутствии окислителей, обусловленные имеющимся запасом потенциальной химической энергии, действием T , P и природных катализаторов

Природные катализаторы \longrightarrow гидроалюмосиликатные минералы глины, содержащие значительное количество воды

Каталитическая активность пород возрастает с увеличением содержания в них глинистых фракций и уменьшается с увеличением карбонатности



R_a - реагирующая УВ молекула

H^+ - протон

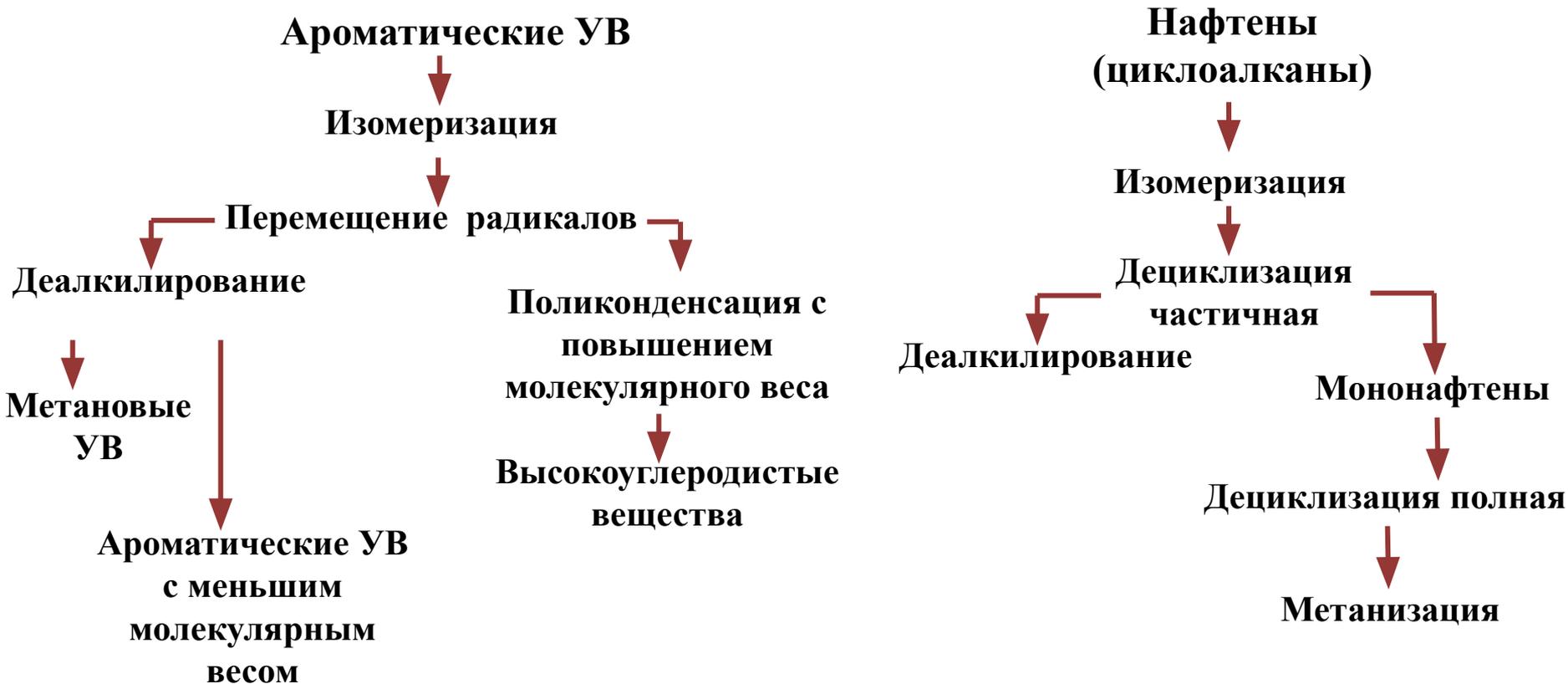
A^- - сопряженное с протоном основание (в составе алюмосиликата)

R_b - продукт реакции



Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий

Термокаталитические превращения (по А.Ф. Добрянскому, 1958)





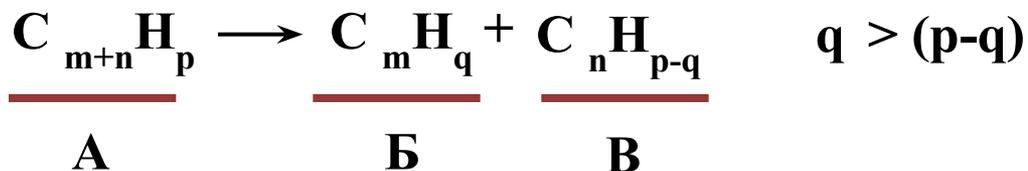
Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий

Термокаталитические превращения парафиновых УВ (по А.И. Богомолу, К.И. Паниной и др., 1962)

Низкомолекулярные нормальные парафины C_6-C_8 \rightarrow Изомеризация

Высокомолекулярные нормальные парафины с C_9 \rightarrow Циклизация с образованием аренов

Обобщенная схема термокаталитических превращений



Завершением термокаталитических превращений нефтей ($m=1$) является прекращение существования жидких УВ нефтей, с распадом их на газ (метан) и твердые минералы (графит)



Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий

Термокаталитические превращения приводят к:

- Уменьшение плотности нефтей**
- Увеличение содержания в нефтях легких фракций**
- Снижение цикличности УВ состава нефтей (отношение между нафтенами и парафинами)**
- Повышение содержания ароматических углеводородов в легких фракциях нефтей**



Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий

Окисление нефти

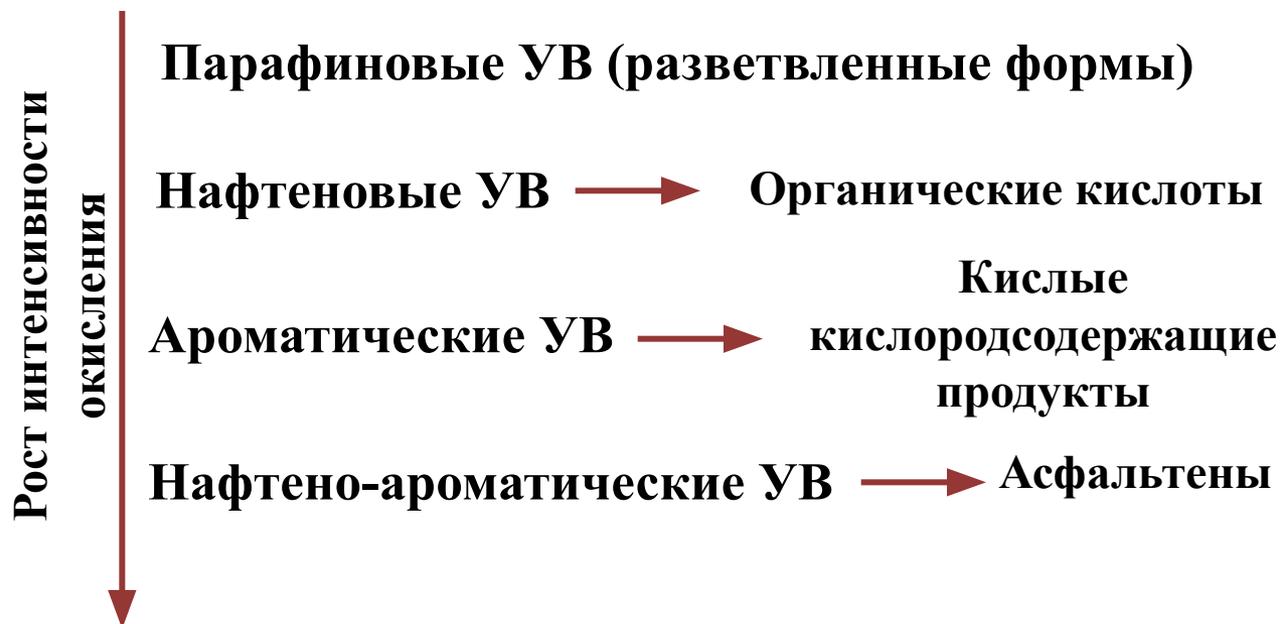
- процесс противоположный термokatалитическим превращением, относится к категории гипергенных

- Аэробное окисление (за счет свободного O_2 воздуха, либо растворенного в подземных водах)**
- Анаэробное окисление (за счет связанного O_2 сульфатов, нитратов, окислов и др.) – зависит от биохимического и абиохимического характера процесса**



Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий

Окисление нефти - Анаэробное



Анаэробное окисление за счет растворенных сульфатов





Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий

Осернение нефти - процессы, ведущие к появлению серы в нефтях

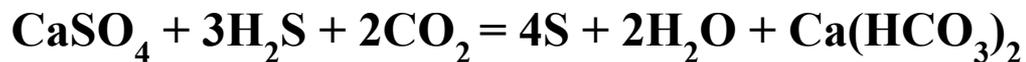
Окисление УВ кислородом сульфатов



Разложение гидросульфидов и сульфидов с образованием молекулярно-растворенного сероводорода

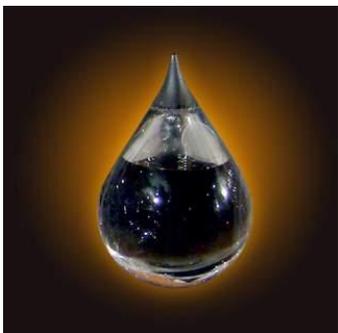


Превращение сероводорода в свободную серу



Образование серосодержащих органических молекул





Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий

Осернение нефти

Сернистость нефтей в различных геолого-геохимических условиях по А. А. Карцеву (Андреев, Богомолов и др., 1958)

Геолого-геохимические условия	Сернистость нефтей, %	
	максимальная	средняя
Гипсы в нефтеносной свите или выше по разрезу; коллекторы особенно высоко проницаемые (карбонатные толщи, раздробленные зоны); воды жесткие	6,3	2,5
Гипсы в нефтеносной свите или выше по разрезу; обычные коллекторы (маломощные песчаники, нетрециноватые известняки); воды жесткие	2,5	1,3
Гипсов нет; коллекторы особенно высоко проницаемые (мощные, трещиноватые карбонатные толщи, раздробленные зоны); воды жесткие	5,3	2,4
Гипсов нет; коллекторы особенно высоко проницаемые (раздробленные зоны и т. п.), близость и интенсивность инфильтрации из атмосферы: воды щелочные . .	3,0	1,4



Зависимость состава нефтей от геолого-геохимических условий

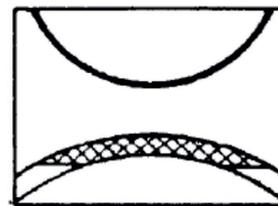
Дифференциация или физическое фракционирование нефти

- процессы формирования состава нефтей при ее перемещении или миграции

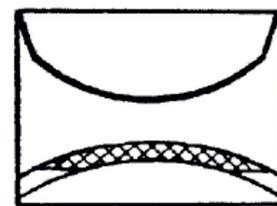
Типы дифференциации нефтей внутри залежи



а – Равномерное увеличение ρ_n с глубиной по всей высоте залежи

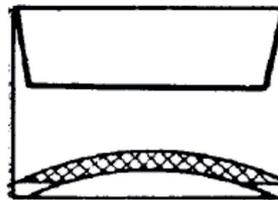


а

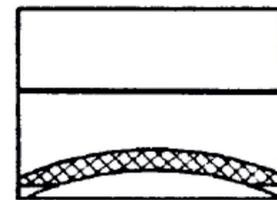


б

б – Заметное возрастание ρ_n во всем диапазоне глубин внутри залежи, с сильным ростом градиента вблизи ВНК



в

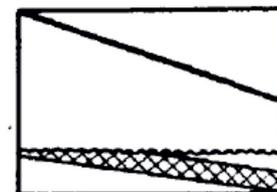


г

в – Отсутствие различий ρ_n в пределах основной части залежи и наличие асфальтоподобного слоя у ВНК

г – Отсутствие дифференциации

д – Отрицательный пластовый градиент ρ_n в залежах



д