



**Волгоградский государственный технический
университет**

Химия нефти и газа

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРОИСХОЖДЕНИИ НЕФТИ И ГАЗА

Доц. Каф. ТОНС
Леденев С.М.

Гипотезы образования нефти

Нефть
биогенного
происхождения,

т.е. производная от
растений и животных

М.В. Ломоносов (1757
г.)

Нефть
минерального
происхождения,
образовавшаяся в
земных глубинах и по
трещинам поднимавшаяся
вверх и напитавшая
пористые пласты

Д.И. Менделеев
(1876 г.)

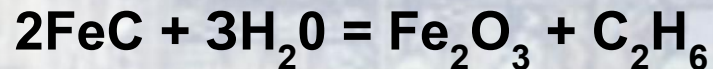
Концепции «неорганической» гипотезы

- *карбидная;*
- *магматическая;*
- *вулканическая;*
- *космическая;*
- *плазменная;*
- *механическая;*
- *взрывная и др.*

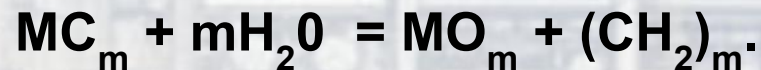
Все гипотезы минерального происхождения нефти объединяет идея синтеза УВ, кислород-, серо- и азотсодержащих компонентов нефти из простых исходных веществ — C , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O и радикалов при высоких температурах и взаимодействии продуктов синтеза с минеральной частью глубинных пород.

Менделеев Д. И. считал, что основой процесса образования углеводородов является взаимодействие карбидов металлов глубинных пород с водой, которая проникает по трещинам с поверхности на большую глубину.

Схема процесса представлялась следующим образом:



или в общем виде можно записать:



Образовавшиеся в газообразном состоянии углеводороды, по мнению Д. И. Менделеева, поднимались затем в верхнюю холодную часть земной коры, где они конденсировались и накапливались в пористых осадочных породах.

Современная органическая теория происхождения нефти и газа

Нефтеобразование по механизму является длительным сложным многостадийным биохимическим, термокаталитическим и геологическим процессом преобразования исходного органического материала - продукта фотосинтеза - в многокомпонентные непрерывные смеси углеводородов парафинового, нафтенового, ароматического рядов и гибридного строения.

Нефть, природный газ, сланцы, сапропелитовые угли и богхеды, исходным материалом для синтеза которых являются водная растительность (планктон, водоросли, бентос) и микроорганизмы, генетически взаимосвязаны и образуют группу **сапропелитовых каустобиолитов**.

В процессе образования нефти, особенно природного газа, может в принципе участвовать и легко разрушаемая биоорганизмами часть органики (например, липиды и белки) наземной растительности.

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

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

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

Основные стадии осадконакопления и преобразования органики в нефть и газ

1.Осадконакопление;

2.Биохимическая (диагенез);

3.Катагенез

3.1.Протокатагенез (ранний катагенез);

3.2.Мезокатагенез (средний катагенез);

3.3.Апокатагенез.

1. ОСАДКОНАКОПЛЕНИЕ.

После отмирания остатки растительных и животных организмов выпадают на дно морских или озерных бассейнов и накапливаются в илах, рассеиваясь среди привнесенных или образуемых на месте минеральных осадков.

2. БИОХИМИЧЕСКАЯ.

Накопленный на дне бассейнов глубиной в несколько метров органический осадок медленно преобразуется, уплотняется, частично обезвоживается за счет протекания биохимических процессов в условиях ограниченного доступа кислорода. Этот процесс сопровождается выделением углекислоты, воды, сероводорода, аммиака и метана. Осадок одновременно пополняется, хотя незначительно, углеводородами нефтяного ряда за счет биосинтеза их в телах бактерий и образования из липидных компонентов

3.1 ПРОТОКАТАГЕНЕЗ.

Пласт органических осадков медленно со скоростью 50-300 м/млн. лет опускается на глубину до 1,5-2 км, обусловливаемую скоростью прогибания земной коры и возрастом осадочного слоя. Пласт сверху покрывается слоем новых молодых осадков.

По мере погружения в пласте медленно повышаются давление и температура (подъем температуры на 1°С примерно за 60 - 400 тыс. лет). Биохимические процессы вследствие гибели микроорганизмов полностью затухают. При мягких термобарических параметрах в пласте (температура 50-70°С) активного процесса нефтеобразования не происходит, поскольку любое самое продолжительное геологическое время (вплоть до 400-600 млн. лет) не может компенсировать недостаток температуры. Концентрация битуминозных веществ возрастает незначительно.

3.2 МЕЗОКАТАГЕНЕЗ –

главная фаза нефтеобразования (ГФН).

Осадок погружается на глубину 3-4 км, температура возрастает до 150°C. Органическое вещество подвергается активной термокаталитической деструкции с образованием значительного количества подвижных битуминозных веществ - до 30% масс, на исходный кероген сапропелитового типа. Битумоиды содержат уже практически весь комплекс углеводородов нефтяного ряда.

Одновременно с образованием (генерацией) основного количества углеводородов в ГФН происходит отгонка за счет перепада давления и эмиграционный вынос вместе с газом и водой битумоидов керогена из глинистых и карбонатно-глинистых уплотняющихся осадков в проницаемые песчаные пласты-коллекторы и далее в природные резервуары макронефти.

В начале ГФН скорость генерации рассеянной нефти еще преобладает над скоростью ее эмиграции, в результате с ростом глубины наблюдается значительное обогащение органического вещества битуминозными компонентами. При дальнейшем погружении осадочных пород процесс генерации углеводородов постепенно затухает вследствие израсходования основной части керогена, а скорость их эмиграции возрастает.

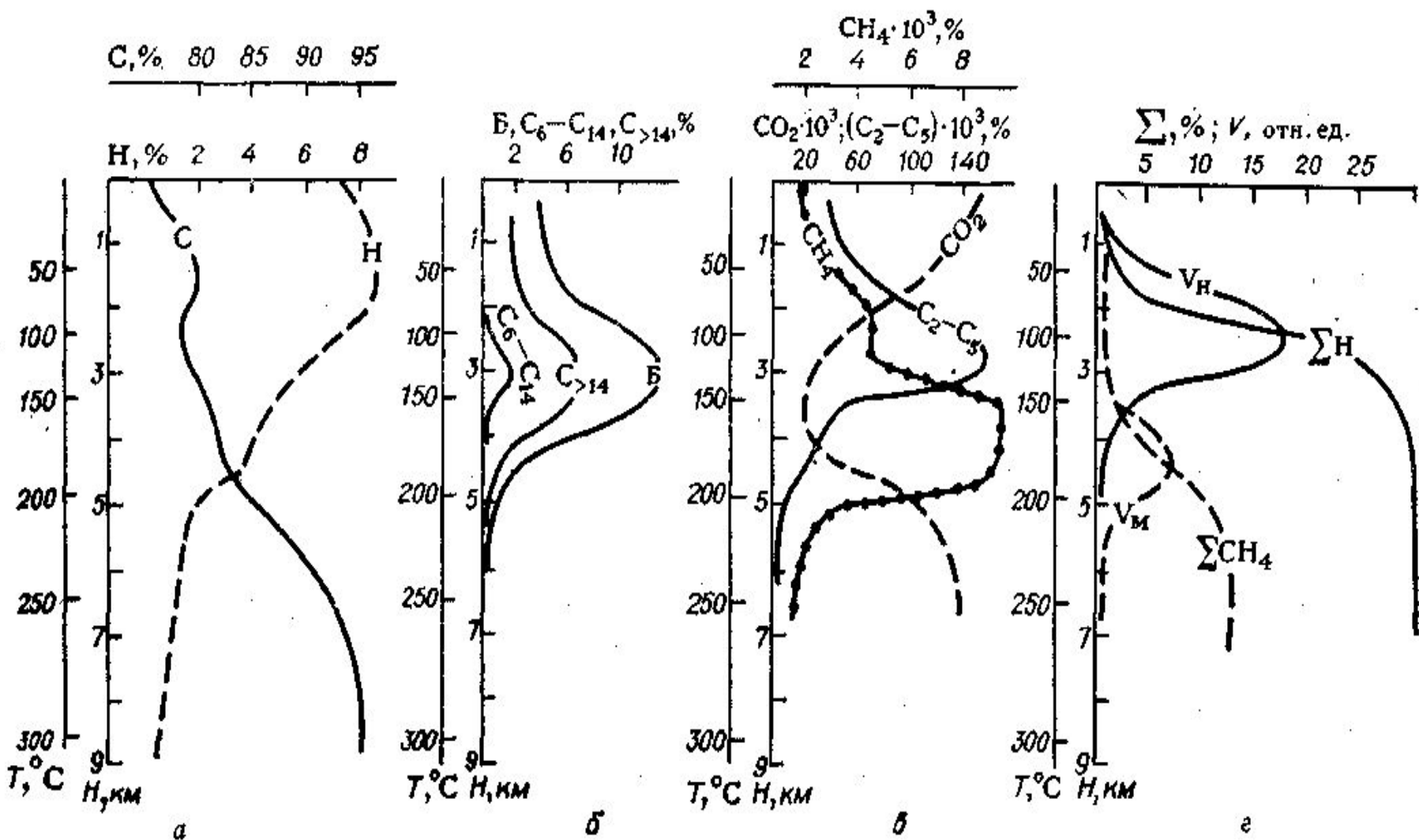
В результате при дальнейшем росте глубины погружения нефтематеринских пород интенсивность (скорость) генерации микронефти снижается и ГФН завершается.

При эмиграции микронефти из глинистых нефтематеринских пород в прилегающие к ним пласты пористых водонасыщенных песчаников возникает хроматографическое разделение образовавшейся смеси жидких и газообразных углеводородов. Глинистый пласт представляет собой естественную хроматографическую колонку, а газы и низкокипящие углеводороды выполняют роль элюента. В природной хроматографической колонке происходит частичная задержка асфальтосмолистых веществ. В песчаный коллектор выносятся смесь нефтяных углеводородов с содержанием 5 - 10% асфальто-смолистых веществ. Это, по существу, уже есть настоящая нефть.

3.3 АПОКАТАГЕНЕЗ.

На глубине более 4,5 км, где температура 180 - 250° С. Органическое вещество исчерпало свой нефтегенерирующий потенциал, продолжает реализовываться метаногенерирующий потенциал, благодаря чему эта стадия получила наименование главной фазы газообразования (ГФГ).

С ростом глубины осадочных пород ниже ГФН нефть становится более легкой с преобладанием доли алканов, обогащается низкокипящими углеводородами; залежи нефтей постепенно исчезают, замещаются сначала газоконденсатами, затем залежами природного газа, состоящего преимущественно из метана.



Преобразование органического вещества осадочных пород (а — в) и генерация нефти и газа (г) при росте глубины погружения (H) и температуры (T): C — содержание в органическом веществе углерода; H — водорода, Б — битумоида; ΣH — генерация нефти; ΣCH₄ — генерация метана; V_H — скорость генерации нефти; V_M — скорость генерации метана

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



**Волгоградский государственный технический
университет**

Химия нефти и газа

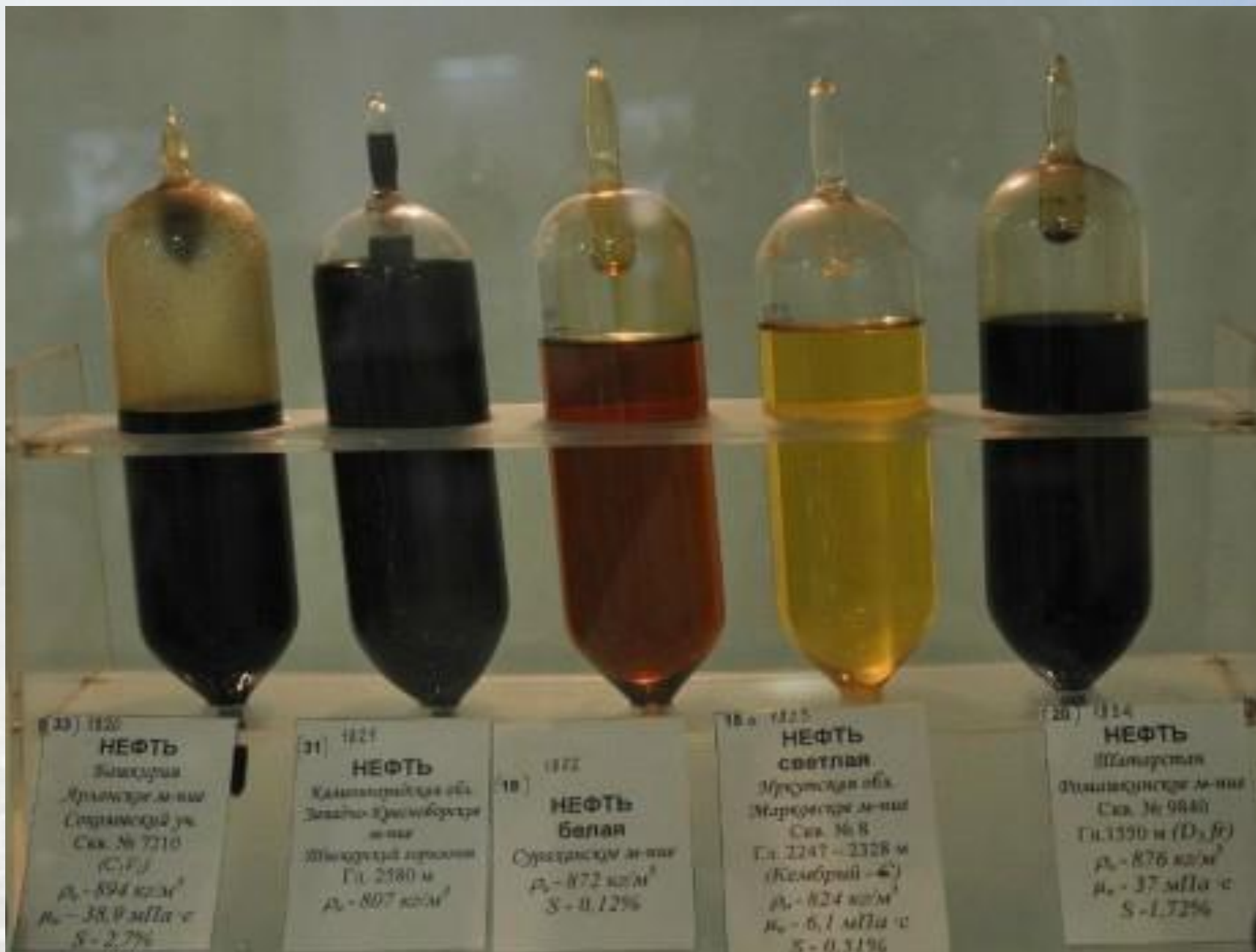
**КЛАССИФИКАЦИЯ
НЕФТЕЙ**

Доц. Каф. ТОНС
Леденев С.М.

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

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

СЫРЬЕ НЕФТИ РОССИИ



Экспортные марки товарной нефти

<p>Эталонные марки нефти</p>	<p>West Texas Intermediate (Западный Техас), Brent Crude (Северное море), Dubai Crude · (эмират Дубай)</p>
<p>Российские марки нефти</p>	<p>Arctic Oil, Urals, REBRO, Sokol, Siberian Light, ESPO</p>
<p>Марки нефти корзины ОПЕК</p>	<p>Arab Light (Саудовская Аравия), · Basra Light (Ирак), · Bonny Light (Нигерия), · Es Sider (Ливия), · Girassol (Ангола), · Iran Heavy (Иран), · Kuwait Export (Кувейт), · Merey (Венесуэла), · Murban (ОАЭ), · Oriente (Эквадор), · Qatar Marine (Катар), · Saharan Blend (Алжир)</p>
<p>Прочие марки нефти</p>	<p>Azeri Light Azeri Light · BCF 17 Azeri Light · BCF 17 · BTC Blend Azeri Light · BCF 17 · BTC Blend · Fateh Azeri Light · BCF 17 · BTC Blend · Fateh · Isthmus-34 Light Azeri Light · BCF 17 · BTC Blend · Fateh · Isthmus-34 Light · Minas Azeri Light · BCF 17 · BTC Blend · Fateh · Isthmus-34 Light · Minas · Statfjord Azeri Light · BCF 17 · BTC Blend · Fateh · Isthmus-34 Light · Minas · Statfjord · Tapis Crude Azeri Light · BCF 17 · BTC Blend · Fateh · Isthmus-34 Light · Minas · Statfjord · Tapis Crude</p>

Эталонные марки нефти

Brent Crude oil - лёгкая малосернистая нефть, её плотность при 20 °С около 825—828 кг/м³ (38,6-39 градусов API Американского нефтяного института), содержание серы около 0,37 %.

West Texas Intermediate (WTI) известная также как **Texas light sweet** — марка нефти, которая добывается в штате Техас (США), плотность в градусах API составляет 39,6°, плотность 827 кг/м³, содержание серы — 0,4-0,5 %, в основном используется для производства бензина и поэтому на данный тип нефти высокий спрос, в частности в США и Китае.

Dubai Crude — маркерный сорт нефти, добываемый в Дубае и использующийся как эталон в установлении цены на другие марки экспортной нефти в регионе Персидского залива.

Российские экспортные марки нефти

Urals — получается смешением в системе трубопроводов «Транснефти» тяжелой, высокосернистой нефти Урала и Поволжья (содержание серы в которых достигает 3,0 %, а плотность в градусах API — не превышает 26-28). Итоговое содержание серы в нефти сорта Urals составляет 1,2 %, плотность в градусах API — 31-32.

REBCO (англ. *Russian Export Blend Crude Oil*) — нефть российской экспортной нефтяной смеси, формируемой в системе трубопроводов «Транснефть» путем смешения тяжелой высокосернистой нефти Урало-Поволжского региона и малосернистой нефти Западной Сибири, соответствующей по своим характеристикам марке Urals. В настоящее время целесообразно применение обозначение **Urals (REBCO)**.

Siberian Light — легкая западносибирская нефть, добываемая в Ханты-Мансийском автономном округе. Плотность 35-36 в градусах API — и содержанием серы 0,57 %. Сходна по составу с Brent и WTI.

Sokol — российская марка нефти. Плотность составляет 36-37° API, содержание серы — 0,23%. Добывается в проекте «Сахалин - 1».

Arctic Oil (ARCO) — сорт российской нефти, добываемый на Приразломном месторождении, который является первым в России проектом по добыче углеводородных ресурсов шельфа Арктики. Первая партия нефти названного сорта была отгружена 18 апреля 2014 года.

ESPO — марка сибирской нефти, поставляемая по трубопроводу Восточная Сибирь - Тихий Океан (ВСТО). По американским стандартам плотность одной из смесей на основе нефти, поставляемой через ВСТО, под названием ESPO blend, составляет 34,8 градуса по API с содержанием серы 0,62 % (до 0,53 %).

В настоящее время существуют различные классификации нефтей:

- по геохимическому происхождению,
- по физико-химическим свойствам,
- по фракционному,
- по химическому составу.

Это определяет направления переработки нефтей и возможности получения тех или иных нефтепродуктов.

В связи с тем, что именно свойства нефти определяют направление и условия ее переработки, влияют на качество получаемых нефтепродуктов, целесообразно объединить нефти различного происхождения по определенным признакам, т.е. разработать такую классификацию нефтей, которая отражала бы их химическую природу и определяла возможные направления их переработки.

ВИДЫ КЛАССИФИКАЦИЙ НЕФТЕЙ

□ ПО ФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ;

□ ХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ;

□ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ;

□ ТЕХНИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ.

Классификация по плотности

□ Легкая ($\rho_{15}^{15} \leq 0,828$)

□ Утяжеленная ($\rho_{15}^{15} = 0,828-0,884$)

□ Тяжелая ($\rho_{15}^{15} > 0,884$)

Как правило, в легких нефтях содержится больше бензиновых фракций, относительно мало смол и серы. Из нефтей этого типа часто вырабатывают смазочные масла высокого качества. Тяжелые нефти характеризуются высоким содержанием смол. Для того чтобы получать из них масла, необходимо применять специальные методы очистки — обработку избирательными растворителями, адсорбентами и др. Однако тяжелые нефти — наилучшее сырье для производства битумов.

В настоящее время этой классификацией пользуются при транспортировке нефтей, на узлах их приема и сдачи, для приблизительной оценки качества при приеме нефтей на нефтеперерабатывающих заводах.

ХИМИЧЕСКИЕ КЛАССИФИКАЦИИ НЕФТЕЙ

КЛАССИФИКАЦИЯ ГОРНОГО БЮРО

США;

КЛАССИФИКАЦИЯ ГРОЗНИИ

Характеристика нефтей по плотности Горным бюро США

Фракция, °С	Плотность нефти, ρ_{15}^{15}		
	парафинового основания	промежуточного основания	нафтенового основания
250 — 270 °С (при атмосферном давлении)	0,8250	0,825-0,8597	0,8597
275-300 °С (при 5,3 кПа)	0,8762	0,8762-0,9334	0,9334

Химическая классификация нефтей Горного бюро США

клас с	Название класса	Основание легкой части нефти	Основание тяжелой части нефти
1	Парафиновый	Парафиновое	Парафиновое
2	Парафино-промежуточный	Парафиновое	Промежуточное
3	Промежуточно- парафиновый	Промежуточное	Парафиновое
4	Промежуточный	Промежуточное	Промежуточное
5	Промежуточно- нафтенный	Промежуточное	Нафтенное
6	Нафтенно-промежуточный	Нафтенное	Промежуточное
7	Нафтенный	Нафтенное	Нафтенное

Химическая классификация нефтей ГрозНИИ

- **парафиновые** (все фракции содержат значительное количество алканов: бензиновые — не менее 50 %, масляные — 20 % и более) ;
- **парафино-нафтеновые** (наряду с алканами в заметных количествах присутствуют циклоалканы, а содержание аренов невелико) ;
- **нафтеновые** (высокое (до 60 % и более) содержание циклоалканов во всех фракциях. Алканов в этих нефтях мало, смолы и асфальтены также имеются в ограниченном количестве) ;
- **парафино-нафтено-ароматические** (углеводороды всех трех классов содержатся примерно в равных количествах, твердых парафинов мало (не более 2,5 %), а количество смол и асфальтенов достигает 10%) ;
- **нафтеноароматические** (характеризуются преимущественным содержанием циклоалканов и аренов, особенно в тяжелых фракциях. Алканы имеются только в легких фракциях, причем в небольшом количестве) ;
- **ароматические** (характеризуются высокой плотностью; во всех фракциях этих нефтей содержится много аренов).

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ

Свойства нефти, лежащие в основании
классификации:

- **Содержание серы (классы 1,2,3);**
- **Содержание фракций до 350°C (типы – Т);**
- **Потенциальное содержание базовых масел (группы –М);**
- **Индекс вязкости базовых масел (подгруппы – И);**
- **Содержание парафинов в нефти (виды – П).**

Классификация нефтей по технологическим признакам позволяет, с учетом физико-химических свойств нефти и ее фракций, определить вариант технологической схемы переработки конкретной нефти.

Технологическая классификация нефтей по ГОСТ 38110-97

Класс	Сод. серы в нефти, % мас.	Тип (Т)	Сод. фр. до 350°С	Группа (М)	Пот. Сод. БМ, % мас. на нефть	Подгруппа (И)	ИВ баз. масел	Вид (П)	Сод. параф. в нефти, % мас.
I	≤0,5	T1	≥45,0	M1	>25,0	I1	>90	П1	≤1,50
II	0,51-2,0	T2	30,0-44,9	M2	15,0-24,9	I2	85-89,9	П2	1,51-6,00
III	>2,0	T3	<30,0	M3	<15,0	I3	<85	П3	>6,00

ШИФР нефти - IIТ1М2И1П2

например, нефть сернистая с содержанием серы 0,6 % (мас.), выход светлых фракций больше 45% (мас.), содержание базовых масел 20%(мас.), индекс вязкости больше 85, содержание парафинов 1,8 (мас.)

**Техническая классификация
по ГОСТ Р 51858-2002
«Нефть. Общие технические условия»
Свойства нефти, лежащие в основании
технической классификации:**

- **Содержание серы** (классы);
- **Плотность** (типы);
- **Степень подготовки** (группы);
- **Содержание меркаптанов и сероводорода**
(виды).

Классы нефтей по технической классификации

(по ГОСТ Р 51858-2002)

- 1 — малосернистая (до 0,60 % масс.);***
- 2 — сернистая (0,61 - 1,80 % масс.);***
- 3 — высокосернистая (1,81 - 3,50 % масс.);***
- 4 — особо высокосернистая (свыше 3,5%масс.).***

Типы нефтей по технической классификации

(по ГОСТ Р 51858-2002)

- 0 — особо легкая** (ρ_4^{20} не более 0,8300);
- 1 — легкая** (ρ_4^{20} от 0,8301 до 0,8500);
- 2 — средняя** (ρ_4^{20} от 0,8501 до 0,8700);
- 3 — тяжелая** (ρ_4^{20} от 0,8701 до 0,8950);
- 4 — битуминозная** (ρ_4^{20} свыше 0,8950).

С 1 января 2004 г. обязательно определение плотности при 15 °С.

Группы нефтей по технической классификации

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

Виды нефтей по технической классификации

Показатель	Норма для вида		
	1	2	3
Содержание H_2S , (ppm*), не более	20	50	100
Суммарное содержание метил- и этилмеркаптанов, (ppm), не более	40	60	100

*ppm - миллионная доля (пропромилле) :

$$1 \text{ ppm} = 0,0001 \% = 0,000001 = 10^{-6}$$

$$1 \% = 10000 \text{ ppm.}$$

Таким образом, по технической классификации в соответствии с ГОСТ Р 51858—2002 условное обозначение нефти состоит из четырех цифр, соответствующих обозначениям класса, типа, группы и вида нефти.

Например, нефть (при поставке потребителю в России) с содержанием серы 1,15 % (мас.) (**класс 2**), плотностью при 20 °С 840,0 кг/м³ (**тип 1**), концентрацией хлористых солей 120 мг/дм³, содержанием воды 0,40 % (масс.) (**группа 2**), с содержанием сероводорода менее 20 ppm (**вид 1**) обозначают

Нефть 2.1.2.1 ГОСТ РФ 51858-2002.